



**Laboratoire Central
de Surveillance de la Qualité de l'Air**



**THEME METROLOGIE DES POLLUANTS NON
REGLEMENTES – ETUDE 5/3 - 2012
BILAN BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA MESURE DE
L'AMMONIAC**

Programme 2012
Novembre 2012

Sabine CRUNAIRE (LCSQA – Mines Douai)





PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'École des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique, supportés financièrement par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (Bureau de la Qualité de l'Air) du Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie (MEDDE), sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

En charge depuis le 1^{er} janvier 2011 de la coordination technique de la surveillance de la qualité de l'air, l'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

MINES DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

**Programme financé par la
Direction Générale de l'Energie et du Climat (DGEC)**

2012

**Bilan bibliographique sur la mesure de
l'ammoniac**

Sabine CRUNAIRE

Convention : 2200624769

Programme 2012

SOMMAIRE

RESUME DE L'ETUDE	9
1..... CONTEXTE REGLEMENTAIRE RELATIF A L'AMMONIAC	11
1.1 Positionnement des différentes législations	11
1.2 Cadre réglementaire européen	11
1.3 Cadre réglementaire français	12
1.4 Cadre réglementaire outre-Atlantique.....	13
2..... SOURCES, EMISSIONS, REACTIVITE ET IMPACTS	14
2.1 Sources.....	14
2.1.1 Sources naturelles	14
2.1.2 Sources anthropiques et émissions	14
2.1.2.1 Au niveau national	14
2.1.2.2 Au niveau européen : la zone EMEP	16
2.2 Réactivité des espèces ammoniacuées	17
2.3 Impacts de l'ammoniac.....	18
2.4 Politiques européennes de réduction des émissions d'ammoniac d'origine agricole.....	19
3..... METHODES DE MESURE EXISTANTES	20
3.1 Mesure de l'exposition des travailleurs à l'ammoniac	20
3.2 Mesure en continue à proximité des sources industrielles.....	21
3.3 Mesure de routine dans l'air ambiant	21
3.4 Mesure dans l'air ambiant à haute résolution temporelle.....	23
4..... ETUDES REALISEES EN AIR AMBIANT	26
4.1 Variabilité spatiale	26
4.2 Saisonnalité	26
4.3 Conclusion	26
5..... INTEGRATION DE LA MESURE DE L'AMMONIAC EN RESEAU DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR	26
5.1 Outre-Atlantique.....	27
5.1.1 Aux Etats-Unis	27
5.1.2 Au Canada	27
5.2 En Europe	27
5.2.1 En Espagne.....	28
5.2.2 Aux Pays-Bas	28
5.2.3 Au Royaume-Uni.....	29
5.2.4 En Suisse	29
6..... CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	29

Résumé

Bilan bibliographique sur la mesure de l'ammoniac

Sabine CRUNAIRE, LCSQA-Mines Douai

sabine.crunaire@mines-douai.fr, tel : + 33 (0)3 27 71 26 01

L'intensification de l'agriculture et l'augmentation de l'utilisation d'engrais azotés ont eu pour effet d'accroître par un facteur deux les émissions d'ammoniac (NH₃) en Europe au cours du siècle dernier. En France, les émissions en provenance du secteur agricole représentent plus de 95% des émissions totales de ce composé (CITEPA, 2012).

Il est reconnu que l'ammoniac de l'atmosphère participe aux phénomènes d'acidification et d'eutrophisation des écosystèmes. Aussi, la directive européenne 2001/81/CE (directive NEC) et le Protocole de Göteborg multi-polluants / multi-effets négocié sous l'égide de la CEE-NU ont permis de fixer des plafonds nationaux d'émission pour le NH₃ à tous les Etats membres. Ces deux textes sont en cours de révision afin d'établir de nouveaux plafonds à atteindre d'ici 2020. En particulier, la révision de la directive NEC s'appuiera sur la stratégie thématique sur la pollution atmosphérique (réduction d'ammoniac de 27% par rapport aux niveaux de 2000 ; COM(2005)-446 du 21 sept. 2005).

La détermination sélective de l'ammoniac dans l'atmosphère apparaît d'un grand intérêt pour satisfaire à plusieurs objectifs :

- quantifier sur le long-terme les variations temporelles et spatiales des concentrations en ammoniac, permettant ainsi de vérifier la conformité des réductions vis-à-vis des objectifs fixés et de mesurer l'efficacité des actions engagées;
- qualifier et quantifier le rôle de l'ammoniac sur la formation de particules en suspension (composé précurseur du nitrate et sulfate d'ammonium) ;
- évaluer les performances des modèles de chimie de l'atmosphère et les modèles de transport (ex. : modèle FRAME utilisé au Royaume-Uni en compléments des données NH₃ en provenance de 95 sites de mesure répartis sur tout le territoire).

De plus, il convient de noter que la commission CEN TC 264 « Qualité de l'air » envisage d'introduire la mesure de l'ammoniac dans l'air ambiant comme futur sujet de travail, dans l'optique d'élaborer un document normatif européen.

Les travaux réalisés par LE LCSQA-Mines Douai en 2012 ont concerné l'établissement d'une note de synthèse bibliographique permettant :

- de prendre en compte les spécificités liées à la mesure de l'ammoniac : principales sources d'émission ; méthodologies et techniques de surveillance utilisées pour les mesures de concentration en ammoniac (et en espèces ammoniacuées) dans l'atmosphère ;
- d'établir un bilan des pratiques mises en place dans les différents Etats membres : niveaux de concentrations observés en air ambiant ; stratégies de mesure adoptées.

1 CONTEXTE REGLEMENTAIRE RELATIF A L'AMMONIAC

L'ammoniac, NH_3 , est le troisième composé azoté le plus abondant dans l'atmosphère après le diazote N_2 et l'oxyde d'azote NO . C'est également un gaz qui possède un caractère basique important (Seinfeld and Pandis, 2006). Dans l'atmosphère, le NH_3 réagit principalement avec les espèces acides et neutralise même une part substantielle des acides produits par les oxydes de soufre (SO_x), les oxydes d'azote (NO_x) et l'acide chlorhydrique (HCl). Ces procédés réactionnels mènent à la formation de matière particulaire secondaire incluant les sulfates d'ammonium, les nitrates d'ammonium et les chlorures d'ammonium. Les dépôts de NH_3 peuvent avoir des effets sur l'écosystème comme l'eutrophisation ou l'acidification des sols, une contribution au déclin des forêts et de la diversité biologique (Ferm, 1998). Ce sont les raisons principales pour lesquelles des politiques et un cadre réglementaire se mettent en place pour la surveillance de cette espèce et qu'en parallèle de nombreuses méthodes de mesure se développent.

1.1 Positionnement des différentes législations

Le Tableau 1 ci-dessous reprend l'ensemble des réglementations relatives à la qualité de l'air actuellement en vigueur ou en cours de discussion et qui concernent l'ammoniac. Chacun des textes présentés dans le Tableau 1 est repris en détail dans les paragraphes 1.2 et 1.3 qui suivent.

Tableau 1 : Représentation des différents niveaux de définition du contexte réglementaire actuel concernant la qualité de l'air et relatif à l'ammoniac

International	Protocole de Göteborg (1999) révisé en 2012 <i>(en cours de révision)</i>		
Union Européenne	Directive IPPC/IED <i>(en cours de révision)</i>	Directive NEC <i>(en cours de révision)</i>	Directive 2008/30/CE du 21 mai 2008, concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe <i>(révision prévue en 2013)</i>
France	Arrêté du 08/07/2003 portant approbation du Programme national de Réduction des Emissions de Polluants Atmosphériques (SO_2 , NO_x , COV et NH_3)	Arrêté du 31/01/08 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets	Plan Particules

1.2 Cadre réglementaire européen

Même si la littérature scientifique est plutôt focalisée sur la question des nitrates en France ; les documents législatifs et réglementaires internationaux, communautaires et nationaux traitent du caractère polluant des émissions atmosphériques, dont celles des composés ammoniacés depuis la fin des années 70. Ainsi, la convention de Genève signée en 1979 a été le premier document à

reconnaître les problèmes environnementaux et de santé causés par le transfert transfrontalier des polluants atmosphériques. Huit protocoles en ont découlé et ont initié la mise en place d'une surveillance des milieux susceptibles d'être contaminés par ces polluants ainsi que l'établissement d'un état des lieux des effets sur la santé humaine. Le dernier de ces protocoles est le protocole de Göteborg (1^{er} décembre 1999) dit « multi-polluants/multi-effets » adopté dans le cadre de la convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance. Il est entré en vigueur en 2005 et cible particulièrement des problématiques telles que celles de l'acidification et l'eutrophisation des milieux ou celle de l'ozone troposphérique. Dans le cadre de ce protocole, la Commission européenne s'est engagée, entre autres, à diminuer d'ici 2020 de presque de moitié les excès de dépôts acides des zones où les écosystèmes sont soumis à l'eutrophisation. Cela implique au niveau européen, une réduction globale des émissions d'ammoniac de 27% d'ici 2020 par rapport à 2000. Pour y parvenir, la stratégie mise en place par la Commission s'appuie sur la directive relative aux émissions industrielles (n°2010/75/UE, reprenant l'ex-directive IPPC « Réduction et la Prévention Intégrées de la Pollution ») qui doit être transposée en droits nationaux au plus tard le 7 janvier 2014 et sur la révision courant 2013 de la directive sur les plafonds d'émissions nationaux (Directive 2001/81/CE dite directive NEC « National Emission Ceilings »). Cette révision devrait durcir l'encadrement juridique des émissions d'ammoniac avec notamment des mesures telles que la réduction des plafonds d'émissions et l'instauration de pénalités pour dépassement des seuils autorisés.

1.3 Cadre réglementaire français

En France, les émissions d'ammoniac ne sont discutées en tant que polluant que depuis peu, l'attention ayant jusqu'ici porté davantage sur l'impact sur la qualité des eaux des engrais azotés épandus (problématique des nitrates). Les discussions se sont réellement engagées sur ce polluant en même temps que pour les autres polluants atmosphériques, suite à l'adoption de la « Loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie » du 30 décembre 1996. Cette loi prévoit la publication annuelle d'un inventaire des émissions des substances polluantes, ainsi que l'instauration de plans régionaux pour la qualité de l'air qui doivent comporter une description des effets de la pollution atmosphérique dans chaque région. L'inventaire des émissions établi par le CITEPA a permis d'avoir une vue d'ensemble des émissions de chaque région au plan géographique et sectoriel. La loi sur l'air ne prévoit cependant pas d'engagements chiffrés de réduction des émissions ammoniacales.

Dans le même temps, l'engagement pris par la France à Göteborg visait une réduction de -4,4% en 2010 par rapport aux 777 kt d'ammoniac émis en 1990. Ce potentiel de réduction avait été calculé en prenant en compte une intensification du secteur de l'élevage agricole couplé à des mesures compensatoires comme l'arrêt de l'utilisation de l'urée et la mise en œuvre de techniques minimisant les pertes d'ammoniac dans l'élevage avicole. Cet engagement était, en proportion, inférieur aux engagements contractés par les Pays-Bas (-43 %), l'Allemagne (-28 %) ou encore le Royaume-Uni (-11 %). En 2010, le bilan français pour cette période a dépassé les objectifs fixés puisque la réduction a été de 8,3% (Source : CITEPA). Cette baisse supplémentaire a pu s'expliquer à posteriori par l'impact bénéfique des réformes de la politique agricole commune et des évolutions des techniques d'élevage.

Le Protocole de Göteborg amendé (adopté en mai 2012) fixe un nouvel engagement de réduction des émissions de NH_3 de 4% en 2020 par rapport aux émissions de 2005 (soit une cible d'émission fixée à 635000 tonnes). La directive NEC résultant de la traduction en droit communautaire des décisions prises dans le cadre du Protocole du Göteborg est actuellement en cours de révision et donnera à priori une position de principe de la France sur ces mêmes niveaux de réduction avec cependant une variabilité possible quant aux propositions de scénarios de réduction qui seront mis en place.

La directive IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) ou directive 2008/1/CE du 15 janvier 2008 relative à la prévention et à la réduction intégrée de la pollution, traite de la réduction des émissions gazeuses industrielles et agricoles par la mise en place des « meilleures techniques disponibles » (MTD) ainsi que par l'entrée en vigueur de valeur limite dans les rejets à l'émission. En France, il a été recensé environ 6000 entreprises (industrielles et agricoles) concernées par cette directive. Cette directive est appelée à être remplacée par la Directive IED qui va ainsi compléter le cadre législatif applicable aux activités industrielles et agricoles pouvant être à l'origine de pollutions (activités énergétiques, production et transformation de métaux, industrie minérale, industrie chimique, gestion des déchets, élevages intensifs, etc.). Les spécificités de cette nouvelle directive touchent à la fois le recours aux meilleures techniques disponibles, le réexamen périodique des autorisations, la remise en état du site en fin d'activité, et la participation du public.

Par ailleurs, l'arrêté du 31/01/2008 relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets (application française d'une partie de la directive IPPC) impose la déclaration des émissions polluantes (air, eau et sol) lorsqu'elles dépassent certains seuils. Pour l'ammoniac, le seuil d'émission annuelle a été fixé à 10 tonnes par an.

Le Plan « Particules » 2009-2013 fait suite à la directive 2008/50/CE du 21 mai 2008 et est l'une des composantes d'un plan de plus grande envergure : le plan national santé-environnement 2 (PNSE 2, 2009-2013, <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Plan-National-Sante-Environnement.20693.html>). Ce plan vise à réduire les émissions de particules primaires et secondaires. Les émissions d'ammoniac y sont citées comme composé participant à la formation de particules secondaires (réaction avec les NO_x). Dans la version finale de ce plan, des mesures sont annoncées pour réduire les pollutions azotées.

1.4 Cadre réglementaire outre-Atlantique

Au Canada, même s'il n'existe pas encore de législation sur l'ammoniac, de nombreuses études sont mises en place afin de mieux comprendre et analyser ce type de pollution. Ce pays s'est même imposé des concentrations à atteindre d'ici 2015 sans pour autant imposer de méthodes de réduction. De plus, le Canada désire mettre en place une politique atmosphérique adaptée à chaque endroit. Ainsi il souhaite définir des « zones de gestion atmosphérique spéciale » qui sont des milieux fortement touchés par la pollution de l'air et où sa qualité est détériorée. Ainsi, pour limiter les émissions d'ammoniac, ce pays met également en place des mesures préventives.

En ce qui concerne les Etats-Unis, la prise en compte de la pollution atmosphérique par l'ammoniac est traitée différemment selon les états. Ainsi certains sont très soucieux de cette dernière et mettent en place des procédés de suivis

d'ammoniac annuelles de la France métropolitaine. L'origine principale est à 97% due aux activités agricoles (production d'urée dans les élevages, épandage de lisier, etc.) comme le montre la figure 2. Ainsi, les déjections provenant des élevages représentent la plus grosse part des émissions d'ammoniac chaque année. Mais le NH_3 se retrouve dans d'autres types de production et activités industrielles, comme la production de pâte à papier, le dépotage, les industries agro-alimentaires, ou les industries pharmaceutiques et cosmétiques (avec principalement les teintures pour cheveux).

En résumé, on peut dire que l'ammoniac se retrouve dans tous les types d'industries (lourdes, chimiques, alimentaires, de production d'engrais,...). Il se trouve également dans les industries qui traitent les déchets comme les stations d'épuration.

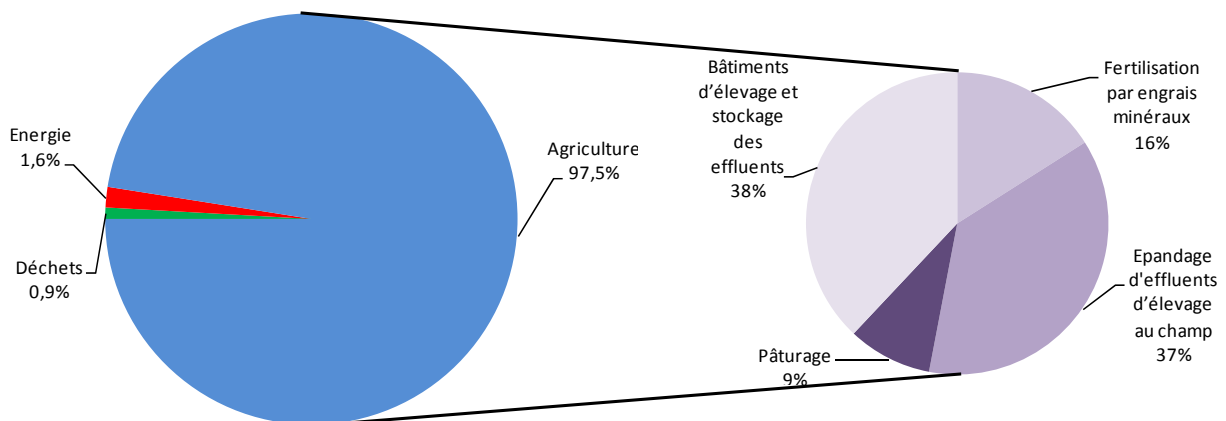


Figure 2 : Principales sources d'émission d'ammoniac en France en 2012 (d'après Peyraud et al., 2012)

Les émissions d'ammoniac ont légèrement diminué au cours des trente dernières années (-71 kt entre 1980 et 2010 soit une baisse relative de 10%). Les émissions de NH_3 en 2010 représentent 645 kt. Toutefois, de légères fluctuations sont observées en fonction des années considérées (voir Figure 3).

Les activités agricoles constituent l'essentiel des sources émettrices (environ 97% des émissions métropolitaines de 2010). D'autres secteurs sont également émetteurs mais dans une moindre mesure. C'est le cas du transport routier qui représente environ 2% des émissions nationales. Après avoir vu, le niveau des émissions de ce secteur augmenté entre 1990 et 2001 suite à l'introduction des premiers véhicules catalysés (0,7 kt à 11,2 kt sur cette période), celui-ci a diminué à partir de 2002 (11kt en 2002 contre 6,9 kt en 2010), suite à l'introduction dans le parc roulant de véhicules équipés de voie EGR¹ pour la recirculation de gaz d'échappement (Euro 3) ou de filtre à particules (Euro 4).

¹ EGR : Exhaust Gas Recirculation ou Recirculation des Gaz d'Echappement

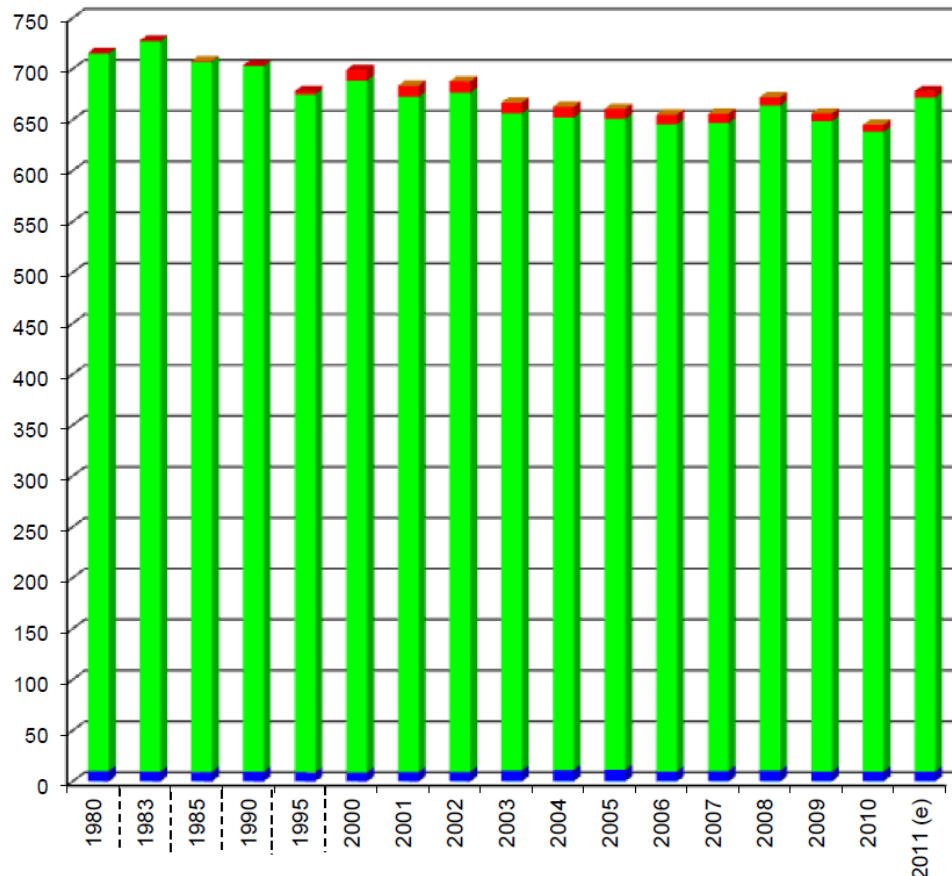


Figure 3 : Evolution des émissions de NH₃ dans l'air en France métropolitaine (Source CITEPA / CORALIE / format SECTEN, 2012).

Le niveau d'émission de 2010 correspond à l'objectif prévu (780 kt) par la Directive « plafonds nationaux d'émissions », mais en l'absence de mesures additionnelles, au cours des prochaines années, l'atteinte des objectifs fixés pourrait devenir plus difficile. Notamment la mise en service à partir du 1^{er} octobre 2009 de véhicules répondant à la norme Euro 5 qui peuvent être équipés de système de catalyse des oxydes d'azote par utilisation d'un additif à base d'urée (technologie dite SCR²) pourrait mener à l'augmentation des émissions d'ammoniac du secteur des transports routiers.

2.1.2.2 Au niveau européen : la zone EMEP

En ce qui concerne NH₃, il y a une tendance significative décroissante en zone EMEP sur la période 1990-2003 avec un taux de variation de -1,4 %.an⁻¹. Une tendance décroissante des émissions de NH₃ est obtenue en zone EMEP alors qu'en France les émissions ne présentent pas de tendance statistiquement significative. Les tendances décroissantes observées dans la zone EMEP sont compatibles avec les objectifs prévus pour 2010 dans le cadre du protocole de Göteborg, l'objectif 2010 est quasiment atteint. Les pays de l'Est ont les taux de réduction les plus importants, la Lituanie voit ses émissions diminuer de 60%, 58% pour la Bulgarie alors que sur la

² Selective Catalytic Reduction ou Réduction Catalytique Sélective

même période 1990-2003, un taux de -2% est obtenu en France et de +20% en Espagne.

Les pays de la zone Est voient donc leurs émissions de polluants précurseurs des pluies acides et de la pollution photochimique diminuer fortement depuis le début des années 1990. Cette région correspond aux pays les plus « gros émetteurs » de polluants précurseurs et dont les politiques gouvernementales mises en place depuis une dizaine d'années se manifestent plus fortement. A l'inverse, l'Espagne, le Portugal et la Grèce présentent des taux positifs ou faibles (voir Figure 4).

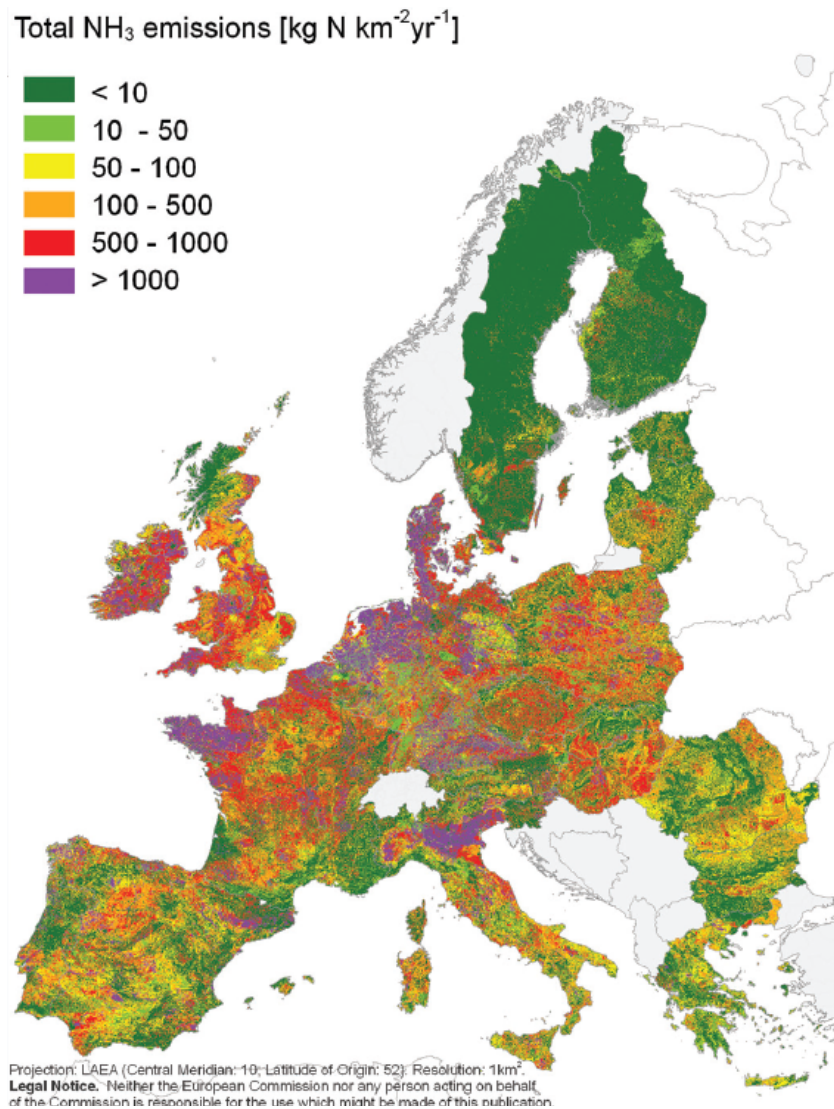


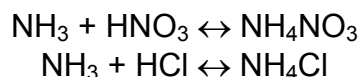
Figure 4 : Emissions européennes d'ammoniac en kg/km²/an (Source : Leip et al., 2011)

2.2 Réactivité des espèces ammoniacuées

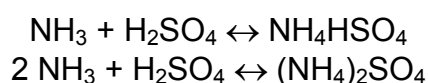
L'ion ammonium NH₄⁺ présent dans les eaux de précipitation, est en grande partie issu des émissions d'ammoniac gazeux (Weijers et Vugts, 1990).

L'ammoniac gazeux NH₃ est aussi à la source de la formation d'aérosols secondaires. Il peut être dissocié ou oxydé sous l'effet du rayonnement solaire. Etant l'un des seuls constituants basiques, il réagit également avec des polluants acides

comme l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide nitrique (HNO₃) ou l'acide sulfurique (H₂SO₄) pour conduire à la formation d'aérosols de nitrate d'ammonium ou du chlorure d'ammonium :



La formation du chlorure d'ammonium (NH₄Cl) s'effectue dans une moindre mesure comparativement à la formation des nitrates d'ammonium. En général la concentration en NH₄Cl représente $\frac{1}{5}$ ^{ième} de la concentration en NH₄NO₃ dans l'atmosphère. Les quantités non négligeables de HCl sont le fait de particularités locales comme la proximité d'incinérateurs d'ordures ménagères. Les réactions données ci-dessus sont réversibles et leur équilibre dépend des conditions météorologiques ambiantes. L'acide sulfurique réagit avec l'ammoniac pour former du sulfate d'ammonium selon les réactions suivantes :



Dans l'air ambiant, il se forme essentiellement du sulfate d'ammonium. En raison de sa grande réactivité, ce n'est qu'à proximité des sources d'émission que les concentrations en ammoniac sont élevées. De plus, NH₃ augmente la solubilité du SO₂ dans l'eau, ce qui va accroître son oxydation en H₂SO₄ (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986) et amplifier le phénomène des pluies acides. L'ammoniac produit aussi des effets à distance.

Les particules d'ammonium comme NH₄NO₃ ou (NH₄)₂SO₄ formées par réaction avec NH₃ ont des tailles inférieures à 2,5 µm. Elles possèdent donc des vitesses de déposition très faibles. En considérant une vitesse de vent moyenne de 5 m.s⁻¹, ces aérosols peuvent être transportés à plus de 2 500 km sur une période de 6 jours. Ces polluants sont éliminés de l'atmosphère sous forme de dépôts humides (par incorporation des gaz et des particules hygroscopiques dans les gouttelettes nuageuses et par lessivage sous le nuage) et de dépôts secs (adsorption, absorption et gravité).

2.3 Impacts de l'ammoniac

Dans la cascade de transferts et de transformations de l'azote (Figure 5), les impacts environnementaux sont essentiellement la conséquence de fuites d'azote réactif vers les compartiments environnementaux que sont l'atmosphère, l'hydrosphère et les écosystèmes. Les travaux pionniers coordonnés par Galloway (2003) puis l'expertise européenne « European Nitrogen Assessment » (2011) ont dressé un panorama exhaustif des nuisances potentiellement causées par la présence en quantités excessives d'azote réactif dans l'environnement qu'il soit d'origine agricole ou non par rapport à ce que les milieux peuvent capter, valoriser ou épurer.

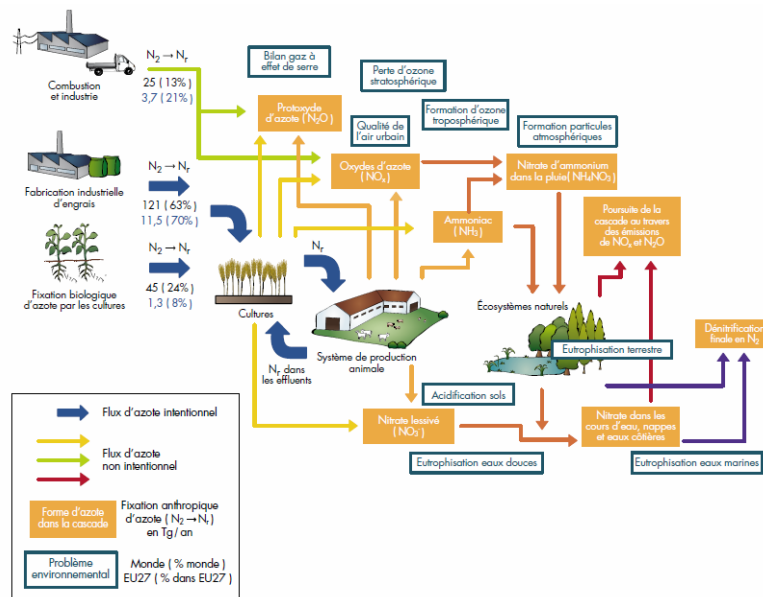


Figure 5 : Schéma simplifié des flux d'azote terrestre mettant en relief la fabrication, l'utilisation et les impacts (Source : European Nitrogen Assessment, 2011)

Ces impacts sont caractérisés par une grande diversité d'échelles spatiales, du très local au global, et temporelles ainsi que par le fait qu'un même atome d'azote peut, par le biais de ses transformations et transferts, contribuer à plusieurs impacts. C'est ainsi que l'ammoniac a tout d'abord été étudié pour son rôle dans l'acidification et l'eutrophisation des milieux dans le cadre de la pollution de l'air par des transferts à longue distance, et l'attention se focalise maintenant fortement sur son rôle dans la formation de particules atmosphériques.

2.4 Politiques européennes de réduction des émissions d'ammoniac d'origine agricole

Comme discuté précédemment, les émissions d'ammoniac en provenance du secteur agricole sont les plus importantes et c'est donc sur ce secteur que les efforts se concentrent principalement. Ainsi, les émissions d'ammoniac de ce secteur peuvent être réduites en mettant en place différentes mesures techniques au sein des exploitations agricoles :

- Modification de l'alimentation des animaux visant à diminuer l'azote contenu dans les déjections animales ;
- Utilisation de méthodes et techniques pour réduire les émissions issues du stockage et de l'épandage des déjections ;
- Limitation de l'utilisation d'engrais à base d'urée.

Ainsi, en fonction de l'objectif de réduction à atteindre et de la vulnérabilité des écosystèmes en présence, les Etats membres de l'Union Européenne ont mis en place des politiques qui atteignent des stades de maturité très différents.

- Aux Pays-Bas, une loi impose aux agriculteurs de recouvrir les fosses de stockage des déjections animales et d'utiliser des techniques "faiblement émettrices" lors de l'épandage du lisier. Il y a également des règles à respecter au niveau de la conception des bâtiments d'élevages.

- En Allemagne, où une réduction d'environ un tiers des émissions est à atteindre (selon accords internationaux), les discussions sont en cours et les politiques de réduction n'en sont qu'au stade des prémices.
- Au Royaume-Uni, l'objectif de réduction à atteindre pouvant être respecté sans avoir recours à une action supplémentaire, la législation en vigueur est purement volontaire et se limite à un code de bonnes pratiques agricoles.
- En France, l'utilisation du modèle mathématique MARACCAS³ (Oudot et al., 2003) a permis d'évaluer les réductions des émissions d'ammoniac qui pourraient être atteintes en employant des techniques de réduction au niveau des bâtiments d'élevage, du stockage ou de l'épandage des déjections animales. Par exemple, la couverture des fosses de stockage des déjections (hors secteur avicole) et l'utilisation de techniques d'épandage faiblement émettrices pourraient réduire les émissions de 17%. Ces calculs de réduction potentielle associés aux coûts nécessaires permettent de décider des politiques les plus avantageuses.

3 METHODES DE MESURE EXISTANTES

A l'heure actuelle, il n'existe pas de méthode de référence pour la mesure de l'ammoniac que se soit au niveau national ou au niveau européen.

La mesure des concentrations ambiantes en ammoniac est difficile notamment pour les raisons évoquées ci-dessous :

- La dynamique de mesure à atteindre est large, de 5 ppt dans les zones éloignées des sources (Janson *et al.*, 2001 ; Sutton *et al.*, 2001) jusqu'à 500 ppb à proximité immédiate des sources (Krupa, 2003) ou encore jusqu'à plusieurs dizaines de ppm en milieu industriel ;
- L'ammoniac se retrouve aussi bien dans les compartiments gaz, particulaire ou liquide de l'atmosphère et il faut donc que la méthode mise en œuvre ne modifie pas les différents équilibres (Warneck, 1988) ;
- L'ammoniac est un composé qui interagit avec la surface des matériaux et impacte ainsi directement les temps de réponses des appareils (Yokelson *et al.*, 2003) ;
- L'ammoniac est émis par les êtres vivants ce qui accroît les risques de contamination (Sutton *et al.*, 2000).

De nombreuses méthodes de mesure de l'ammoniac ont ainsi été développées et la sélection d'une technique doit se faire en fonction de l'objectif de surveillance à satisfaire. Les différents besoins de mesure pouvant se présenter au sein des AASQA associés aux dispositifs disponibles sur le marché sont détaillés dans les paragraphes suivants.

3.1 Mesure de l'exposition des travailleurs à l'ammoniac

Pour évaluer l'exposition du personnel à l'ammoniac ou les prévenir des risques d'intoxication, les capteurs chimiques (Industrial Scientific, Honeywell, MSA, etc.) ou

³ Model for the Assessment of Regional Ammonia Cost Curves for Abatement Strategies

les tubes colorimétriques (tubes Draeger, tubes Rae Systems, etc.) sont généralement privilégiés car ils permettent une mesure rapide et directe des concentrations. Cependant, ce type de capteurs (électrochimiques ou à semi-conducteurs) présentent des limites de détection élevées de l'ordre de 1 ppm et des phénomènes d'interférences avec d'autres gaz présents dans l'atmosphère sont à prendre en compte.

3.2 Mesure en continu à proximité des sources industrielles

Pour les mesures en continu de NH_3 à proximité des sources industrielles (industries chimiques, stations d'épuration, etc.), les analyseurs automatiques peuvent être utilisés (Teledyne API, Thermo, Environnement SA, etc.). Après conversion catalytique de l'ammoniac en NO , ce dernier est mesuré par chimiluminescence. La limite de détection de ces appareils est de l'ordre de 1 ppb.

D'autres méthodes de mesures optiques directes peuvent aussi satisfaire à cet objectif et permettent en outre généralement d'effectuer une mesure in-situ intégrée sur une certaine distance et sans prélèvement de l'air à analyser. On peut ainsi citer des techniques commerciales basées sur la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectroscopie d'absorption optique différentielle (DOAS), la spectroscopie d'absorption par diode laser accordable (TDLAS) ou encore la télédétection par laser (LIDAR). En fonction du domaine de longueur d'onde de la source lumineuse utilisée dans ces appareils et de la longueur du chemin optique parcouru, les limites de détection atteintes peuvent être variables de 1 à une centaine de ppb. De nombreux appareils commerciaux basés sur ces techniques sont disponibles :

- IRTF : Open Path Air Monitoring System, MIDAC (http://www.midac.com/am_systems.html) ; RAM 2000 OP-FTIR, EDO Corporation (<http://clu-in.org/programs/21m2/openpath/op-ftir/>) ;
- DOAS : On-line UV & IR DOAS Systems, OPSIS (http://www.opsis.se/Default.aspx?tabid=87&P_ItemId=2) ;
- LIDAR : Mini-MOPA, Earth System Research Laboratory - Chemical Sciences Division (Zhao et al., 2002) ; EZ-Lidar, Leosphere ;
- TDLAS : LaserGas II OP, Neo Monitors, (<http://www.neomonitors.biz/solutions/products/gas-open-path/lasergas-ii-op/>) ; TGA200, Campbell Scientific (<http://www.campbellsci.com/tga200x-specifications>).

3.3 Mesure de routine dans l'air ambiant

Pour des mesures en routine des concentrations en ammoniac intégrées sur une ou plusieurs journées, les méthodes séparant le prélèvement et l'analyse sont généralement privilégiées. Il s'agit en général de systèmes d'échantillonnage automatisés de la phase gaz seule ou des phases gaz et particulaire avec une analyse différée en laboratoire.

D'une façon générale, l'ammoniac est piégé pour former un sel d'ammonium après réaction avec une solution acide. Le piégeage se fait soit :

- directement par barbotage,
- sur un filtre imprégné,
- dans un tube garni de gel de silice imprégné.

L'analyse en laboratoire s'effectue soit, directement soit après extraction du support d'imprégnation, par spectrophotométrie UV-visible selon une méthode dite au bleu d'indophénol (Norme NFT90-015-2⁴) soit par chromatographie ionique avec une détection conductimétrique.

Ces méthodes sont très précises et permettent d'atteindre une limite de détection inférieure à 1 ppb, cependant les aérosols contenant l'ion ammonium peuvent également être piégés lors du prélèvement et fausser les résultats. C'est la raison pour laquelle les appareils de prélèvement assurent généralement un prélèvement conjoint des phases particulaire et gazeuse. On distingue ainsi trois systèmes différents :

- Les échantillonneurs à diffusion passive qui sont plutôt utilisés pour l'établissement d'une cartographie des concentrations en ammoniac à plus ou moins grande échelle (ville vs. Etat). La durée minimale de prélèvement est de une à deux semaines en fonction de l'échantillonneur utilisé. Les différents échantillonneurs disponibles sur le marché pour le dosage de l'ammoniac (voir Tableau 2), se composent d'un substrat poreux (cylindre, filtre, etc.) imprégné d'une solution acide (phosphorique, citrique, etc.) et qui est inséré derrière une membrane ou cartouche de diffusion permettant de contrôler le débit d'échantillonnage. L'ammoniac diffuse à travers le matériau diffusif suivant un différentiel de concentration entre l'extérieur du tube passif et la surface de la cartouche. L'ammoniac est piégé sous la forme d'ions ammonium puis dosé au laboratoire.

Tableau 2 : Comparatif des méthodes de prélèvement passif utilisées pour l'échantillonnage de l'ammoniac en air ambiant

Préleveur passif	Limite de détection	Gamme de mesure	Durée d'exposition recommandée	Références
OGAWA	0,32 ppb 7 jours	0 - 3,6 ppm 7 jours	1 à 4 semaines	Roadman et al., 2003
CEH ALPHA	0,16 ppb 7 jours	0 - 2 ppm 7 jours	1 semaines à 2 mois	Tang et al., 2009
Radiello	0,21 ppb 7 jours	0 - 2,6 ppm 7 jours	1 heure à 14 jours	http://www.radiello.com

- Le filterpack (NILU, 1996) contient un filtre à particules suivi d'un ou plusieurs filtres imprégnés et permet ainsi d'échantillonner dans un premier temps les particules puis sélectivement les différents gaz. L'échantillonnage est généralement réalisé sur une période de 24 heures. C'est une technique simple de mise en œuvre qui nécessite :
 - un boîtier fabriqué dans un matériau inerte et qui puisse contenir plusieurs filtres en série. Le premier filtre est généralement en Téflon ou en Nylon pour la collecte des particules et les suivants sont en cellulose imprégnée d'une solution acide (citrique, oxalique, ascorbique) à laquelle on ajoute un agent mouillant pour améliorer l'efficacité en atmosphère sèche ;
 - un régulateur de débit massique ;
 - une pompe permettant d'atteindre un débit d'aspiration de 1 à 2 m³/h.

⁴ NF T90-015-1 Janvier 2000 - Qualité de l'eau - Dosage de l'ammonium - Partie 2 : méthode spectrophotométrique au bleu d'indophénol.

La limite de détection pouvant être atteinte avec ce genre de système se situe autour de 100 ppt. Cependant cette technique présente les inconvénients majeurs de voir les aérosols piégés sur le filtre amont se décomposer au cours de l'échantillonnage (interférence positive) et inversement l'ammoniac du flux gazeux qui peut réagir avec les aérosols (interférence négative). Ces artéfacts de mesure contraignent souvent les utilisateurs à donner une réponse correspondant à la somme des concentrations en ions NH_4^+ et en NH_3 .

- Le couplage entre un denuder et un filterpack est constitué d'un ou plusieurs tubes dont la surface est imprégnée de réactifs qui réagissent sélectivement avec différentes espèces gazeuses (denuder) et d'un filterpack tel que celui décrit précédemment. Ce système permet d'échantillonner d'abord les espèces gazeuses puis les particules en évitant ainsi les interactions entre ces espèces. L'échantillonnage est généralement réalisé sur une période de 24 heures. Cette méthode est considérée comme la méthode de référence pour la détermination des concentrations de fond en ammoniac et en ammonium particulaire. Trois systèmes différents sont classiquement utilisés dans les études de la littérature ou dans les réseaux de surveillance :
 - URG-3000C, URG Corporation (<http://www.urgcorp.com/index.php/systems/manual-sampling-systems/annular-denuder-system>) fonctionnant à un débit de 10 L/min. Il s'agit d'un denuder multi-annulaire. Une autre version d'instrument permet d'effectuer des prélèvements séquentiels sur plusieurs voies (URG-2000-01-K) ;
 - Partisol 2300 équipé de cartouches de prélèvement (denuder/filterpack) en nid d'abeille (ChemComb 3500), Thermo Scientific (http://www.thermoscientific.com/ecomm/servlet/productsdetail_11152_L11059_89579_11961821_-1) fonctionnant à des débits compris entre 10 et 16,7 L/min en fonction de la taille des particules à collecter ($\text{PM}_{2.5}$ ou PM_{10}). Des versions de Partisol permettent également des prélèvements séquentiels sur plusieurs cartouches ;
 - CEH-DELTA, Center for Ecology and Hydrology (http://pollutantdeposition.defra.gov.uk/ammonia_methodology) fonctionne à un débit de 0,3-0,4 L/min (Tang *et al.*, 2008). Il a été conçu pour permettre des prélèvements à long terme (2 semaines à 3 mois).

Etant donné les niveaux de concentration à mesurer, les risques de contamination de ce type de système sont grands et il est conseillé d'effectuer toutes les manipulations de montage et démontage en atmosphère contrôlée (boîte à gants sous air sec épuré). Dans ces conditions, les limites de détection pouvant être atteintes pour l'ammoniac avec ce type de système sont inférieures à 0,1 ppb pour un prélèvement de 24 heures (Sauvage *et al.*, 2000).

3.4 Mesure dans l'air ambiant à haute résolution temporelle

En complément de toutes les techniques conventionnelles présentées dans les paragraphes ci-dessus, de nombreuses autres techniques ont été développées par des équipes de recherche dans le but de pouvoir satisfaire à des mesures directes avec une grande résolution temporelle (> 1 heure) et avec des limites de détection inférieures à 1 ppb. Le Tableau 3 ci-dessous, regroupe une partie de ses techniques.

Le choix a été fait ici de ne présenter que les instruments commercialement disponibles.

Tableau 3 : Comparatif des appareils de mesure commerciaux pour la surveillance de l'ammoniac en air ambiant à haute résolution temporelle (< 1 heure)

Instrument	Principe de mesure	Page web	Fournisseur	Débit	Résolution temporelle	Précision (ppb)	Gamme de mesure (ppb)	Répétabilité	Référence
RBD - WEDD	Denuder avec préparation et extraction en ligne	-	-	27 L/min	40 min	0,02 ppb - 1 h	-	-	Keuken et al., 1988
AMANDA	Denuder annulaire avec absorption NaHSO ₄ en continu	-	-	28 L/min	7,5 min	0,02 ppb - 7,5 min	0 - 500	-	Wyers et al., 1993
AIRRmonia	Membrane séparatrice et analyse en continu	-	R&R Mechatronics	1 L/min	10 min	0,05 ppb - 1 min	0 - 500	-	Erisman et al., 2001
GRAEGOR	Denuder annulaire horizontal + analyse en ligne par chromatographie ionique	-	Metrohm - Applikon	16,7 L/min	30 min	0,094 ppb - 30 min	-	-	Thomas et al., 2009
URG-9000D	Couplage prélèvement ion par denuder + analyse chromatographie ionique	http://www.urgcorp.com/index.php/systems/realtime-aim-systems/anion-and-cation-particle-and-gas-system-9000d	URG Corporation	3 L/min	60 min (15 - 30 min en option)	0,07 ppb - 60 min	-	-	
DUAL-QCLAS	Absorption infrarouge + cellule multipassage	-	Aerodyne Research Inc.	15 L/min	< 1 s	0,06 ppb - 100 s	-	-	Ellis et al., 2010
c-QCLAS	Absorption proche infrarouge + détection photoacoustique + préconcentration	http://www.hilase.hu/docs/WaSul-Flux_02_2009.pdf	Hilase Ltd.	4 L/min	5 min	0,25 ppb - 30 min	0 - 1.10 ⁶	-	Pogany et al., 2009
Nitrolux-100	AbsorptionIR + détection photoacoustique	http://pranalytica.com/technology-gas-sensors.html	Pranalytica Inc.	0,5 L/min	2 min	0,1	0 - 300	5%	Cowen et al., 2004
cw-CRDS G2103	CRDS avec diode proche infrarouge	https://picarro.box.com/shared/ffey0e0m08	Picarro	0,8 L/min	3 s	1 ppb - 5 s 0,07 ppb - 5 min	0 - 500 Possible 0 - 10000	< 0,5% PE	Berden et al., 2000
LGR ammonia analyzer trace level	Off-axis ICOS avec diode à cascade quantique	http://www.lgrinc.com/documents/LGR_TAA_Datash eet.pdf	Los Gatos Research Inc.	2 L/min	0,2 s	0,2 ppb - 1s 0,08 ppb - 10s	0 - 10000 Possible 0 - 1.10 ⁹	< 1%	Bear et al., 2002
OF-CEAS "ProCeas"	Absorption proche IR + cavité proche CRDS	http://www.hellopro.fr/documentation/doc_produit/_cd6126818d28825681be107f2ad587e9.pdf	AP2E	3 à 9 L/h	5 s	2 ppb - 60 s	0 - 200	< 0,5% PE	Lardière et Lonigro, 2010
CIMS	Spéctrométrie de masse + ionisation chimique O ₂ ⁺ ⇌ ETR-MS (electron transfer mass spectrometry)	-	-	30 mL/min	30 s	0,09 ppb - 1 s			Norman et al., 2007
IMS	Spéctrométrie de mobilité ionique	http://www.pmeasuring.com/wrap/filesSpec/AirSentryIAMCMonitoring/genius_downloadForm?In=en&site=pms	Particule Measuring Systems	2,3 L/min	4 s	0,1 ppb - 60 s	0-100	± 6% PE	Myles et al., 2006
LOPAP	Photomètre d'absorption à long trajet optique	http://www.quma.de/ger/beschrei/lopap.htm	QUMA Elektronik and Analytik GmbH	4 L/min	3 minutes	30 ppt - 3 minutes	0-2500	± 1%	Bae et al., 2007

4 ETUDES REALISEES EN AIR AMBIANT

4.1 Variabilité spatiale

Les études européennes de caractérisation des niveaux de concentration en NH_3 sont limitées. Il faut noter néanmoins que dans le cadre du réseau EMEP, depuis 1986, des mesures de concentrations en NH_3 généralement réalisées par des systèmes denuder/filterpack, ont été mises en place par 23 pays (71 sites de mesures) sur des périodes variables. Ainsi, des concentrations en sites ruraux de fond comprises entre quelques centaines de ppt et une dizaine de ppb ont été mesurées.

Par ailleurs, des études de la littérature ont reporté des concentrations comprises entre 2,3 (Anatolaki et Tsitouridou, 2007) et $3,9 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Vogt *et al.*, 2005) en site urbain de fond alors que des concentrations comprises entre 5 (Cape *et al.*, 2004) et $17 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Perrino *et al.*, 2002) ont pu être relevées sur des sites de type trafic.

Au niveau international, les concentrations journalières moyennes les plus importantes (jusqu'à $24 \mu\text{g.m}^{-3}$ de moyenne journalière, Ianniello *et al.*, 2010) sont généralement observées dans les grandes mégalo-poles (Mexique, Chine, Japon, Inde, etc.).

4.2 Saisonnalité

Les concentrations en ammoniac présentent des variations saisonnières notables mais qui diffèrent en fonction de la source d'émission principale. En zone rurale, éloignée des sources, les concentrations en ammoniac sont plus importantes en été. A l'inverse, si ces zones sont des zones d'élevage, les concentrations maximales en ammoniac coïncident avec les périodes d'épandage. Ainsi différentes périodes de l'année peuvent être influencées en fonction des types de culture associées :

- Prairies : pic à la fin de l'hiver ou au début du printemps ;
- Cultures céréalières : pic à la fin de l'automne.

Les plus basses valeurs de concentrations sont toujours relevées l'hiver quelque soit la typologie du site de mesure.

4.3 Conclusion

La majorité des auteurs ayant pratiqué des mesures de concentrations d'ammoniac sur le long terme s'accordent pour dire que pour l'établissement de tendance, il est plus important, compte tenu de la réactivité de l'ammoniac, de réaliser des échantillonnages sur des durées plus longue et de multiplier les sites d'investigation plutôt que de réaliser un échantillonnage court sur uniquement quelques sites.

5 INTEGRATION DE LA MESURE DE L'AMMONIAC EN RESEAU DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR

De nombreuses études ont consisté à effectuer des mesures de l'ammoniac mais elles ont généralement donné lieu à des mesures sur de courtes périodes temporelles et pour des études en lien avec la réactivité atmosphérique (formation d'aérosols) ou sur des sites de typologie très particulière afin de mettre en évidence le profil d'un type particulier de source d'émission (agriculture, trafic, etc.). Néanmoins, nous avons pu recenser deux réseaux outre-Atlantique et cinq réseaux européens qui effectuent ou ont effectué une surveillance de l'ammoniac sur plusieurs années. La majorité de ces

réseaux ont recours à des méthodes mettant en jeu une étape de prélèvement plus ou moins longue (1 heure à 1 mois) suivie d'une étape d'extraction et d'analyse en laboratoire.

Les objectifs affichés par les réseaux existants sont de pouvoir fournir aux modélisateurs et aux pouvoirs publics des jeux de données permettant :

- D'estimer les tendances temporelles et spatiales à long terme des concentrations en ammoniac et des dépôts d'espèces azotées ;
- De valider les modèles atmosphériques ;
- De mieux estimer les flux d'azote vers les écosystèmes ;
- D'évaluer les impacts des politiques de réduction sur la chimie atmosphérique ;
- D'évaluer la conformité avec les mesures de PM_{2.5} ;
- D'évaluer les possibles effets climatiques à long terme.

5.1 Outre-Atlantique

5.1.1 Aux Etats-Unis

Le réseau de surveillance de l'ammoniac américain (AMoN, Ammonia Monitoring Network) effectue des mesures depuis 2007 sur 50 sites répartis à travers les Etats-Unis. Les mesures sont réalisées à partir de prélèvements passifs d'une durée de 2 semaines, sur cartouche Radiello. Depuis 2010, ce réseau est inclus dans le programme national sur les dépôts atmosphériques (NADP, National Atmospheric Deposition Programme).

Il est à noter également que l'agence pour la protection de l'environnement (EPA) souhaiterait mettre en place un réseau de 30 ou 50 sites de mesures sur lesquels une surveillance multi-polluants en continue serait effectuée (SO₂, HNO₂, O₃, HNO₃ and NH₃, ions sulfate, nitrate et ammonium). L'appareil de mesure envisagé pour équiper ce réseau est le MARGA (Lear *et al.*, 2005).

5.1.2 Au Canada

Le réseau de surveillance de la pollution de l'air canadien est assez semblable à celui qui existe aux Etats-Unis (Dann, 2003). Ce réseau a démarré en 2000 et compte 6 sites de mesure qui doivent être étendus à 17 ou 20 sites prochainement. Les prélèvements sont effectués sur denuder/filterpack à l'aide de préleveurs séquentiels (Partisol 2300, Thermo).

5.2 En Europe

Entre novembre 2006 et avril 2012, des mesures mensuelles de NH₃ et NH₄⁺ ont été réalisées sur 56 sites européens en complément de mesure d'autres espèces gazeuses telles que HNO₃, SO₂ ou HCl et d'autres anions/cations de la phase particulaire : NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ (www.nitroeuropa.eu). La méthodologie choisie a été le prélèvement sur denuder/filterpack (CEH DELTA). La fréquence d'échantillonnage retenue était d'un prélèvement par mois afin d'estimer les concentrations moyennes annuelles tout en pouvant dégager des tendances saisonnières.

5.2.1 En Espagne

En Espagne, un décret du Roi datant de janvier 2011 (R.D. 102/2011⁵) demande à ce que des mesures des niveaux de concentration en ammoniac soient réalisées sur 5 sites ruraux ainsi que sur un site trafic dans chacune des villes de plus de 500 000 habitants (Madrid, Barcelone, Séville, Valence, Saragosse, Malaga). Les méthodes de mesure à mettre en place sont le prélèvement passif sur cartouches adsorbantes suivi d'une analyse au laboratoire par spectrométrie UV/visible ; la mesure en continu par un analyseur par chimiluminescence équipé d'un convertisseur NH₃/NO d'efficacité supérieure à 95% ou encore la mesure photoacoustique. En fonction de la technique employée, la couverture temporelle minimale à respecter ainsi que la périodicité des mesures à effectuer sont différentes. Pour les méthodes de mesure automatiques, la couverture temporelle annuelle minimale est de 33% avec au minimum au moyenne journalière, alors que pour les méthodes par prélèvement passif, ces valeurs sont portées à 60% de couverture temporelle annuelle minimale avec au minimum un point toutes les 2 semaines.

Les stations rurales sont intégrées dans le cadre du programme EMEP⁶ visant à la mesure de polluants atmosphériques spécifiques, dans des stations de mesures rurales réparties à travers l'Europe.

Hormis pour les stations EMEP pour lesquelles des données sont disponibles (concentrations comprises entre 0 et 8 µg/m³ avec une moyenne annuelle autour de 2 µg/m³), seule la ville de Barcelone a mis en place une campagne de mesure du NH₃ par prélèvement passif (CEH ALPHA) destinée à effectuer une cartographie sur 58 sites (urbain de fond ou trafic) des concentrations dans la ville en hiver et en été 2011 (Reche *et al.*, 2012). Les concentrations moyennes sur le site urbain de fond étaient de 10,6 µg/m³ l'été et 3,9 µg/m³ l'hiver et de respectivement 7,6 et 4,6 µg/m³ sur le site trafic. Une source importante de NH₃ semble être ici le stockage des déchets dans les conteneurs présents dans la ville.

5.2.2 Aux Pays-Bas

Aux Pays-Bas, deux réseaux de surveillance distincts ont effectué la mesure de l'ammoniac.

Le plus récent des réseaux comportait un nombre important de points de mesure répartis sur quatre zones d'activité agricole intensive. Les mesures étaient réalisées par prélèvement passif (Thijsse *et al.*, 1998). Les mesures ont permis de couvrir la période 1996-1999 (Duyzer *et al.*, 2001). Les mesures ont ensuite été comparées à des valeurs modélisées selon un modèle Lagrangien de dispersion. La comparaison a montré que le modèle sous-estimé d'un facteur 2 les concentrations réelles en ammoniac.

Le second programme de surveillance est inclus à part entière dans les mesures effectuées par le réseau de qualité de l'air national (Buijsman *et al.*, 1998; Erisman *et al.*, 2001 ; van Pul *et al.*, 2004). Ce réseau effectue des mesures horaires sur 8 sites depuis 1992. Les sites ont été choisis sur la base des densités d'émission d'ammoniac à travers le pays. Ainsi, 3 des sites sont placés dans des zones à très fortes densité d'émission, 2 dans des zones d'émission modérées et les 3 derniers dans des sites de fond. Les mesures sont effectuées par un denuder en continu (Wyers *et al.*, 1993).

⁵ Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire – Bulletin officiel de l'Etat Espagnol – 29 janvier 2011.

⁶ European Monitoring and Evaluation Program

Ces mesures permettent notamment de montrer l'efficacité des mesures mises en place par l'Etat afin de réduire les émissions d'ammoniac.

5.2.3 Au Royaume-Uni

Le Royaume-Uni est le pays qui possède le réseau de surveillance de l'ammoniac le plus dense et le plus ancien (National Ammonia Monitoring Network, NAMN). Ce réseau est en fonctionnement depuis 1996 et est financé par le Département de l'Environnement, de l'Agroalimentaire et des Affaires Rurales. Sur les 85 stations de mesure que compte ce réseau, certaines sont équipées d'électricité et permettent de réaliser un échantillonnage de l'ammoniac par denuder/filterpack (CEH DELTA), les autres effectuent des prélèvements passifs à l'aide de préleveurs CEH ALPHA. Les prélèvements sont réalisés sur des périodes de 30 jours (Sutton *et al.*, 2001).

Ce réseau a été mis en place dans le but de connaître les niveaux de fond en espèces nitrées réduites (NH_3 et NH_4^+) afin de pouvoir évaluer les impacts des politiques de réduction. Ainsi, la localisation des points de prélèvement a été choisie de sorte qu'ils soient représentatifs des émissions d'un secteur bien ciblé (fond, urbain, culture, élevage, etc.). Un second objectif affiché de ce réseau est de qualifier les variations spatio-temporelles des concentrations dans l'air et les dépôts humides de NH_3 et NH_4^+ à long terme. Pour finir, les données issues de ce réseau sont utilisées pour tester la sensibilité du modèle FRAME de chimie atmosphérique et de transport.

5.2.4 En Suisse

Le réseau de surveillance Suisse a fonctionné durant deux années (1999-2001). Les mesures d'ammoniac ont été effectuées sur 41 sites à l'aide de prélèvements par tube passif adapté des tubes de Palmes (Thöni *et al.*, 2003). Les mesures étaient effectuées en triple exemplaires sur des durées variables comprises entre 2 et 4 semaines. Ces mesures ont permis d'estimer les concentrations moyennes annuelles ($2,5 \pm 0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$), les minima ($0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et les maxima ($7,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Avec les concentrations maximales relevées sur les sites d'agriculture intensive et dans les centres villes, 95% des valeurs de concentrations moyennes sur les différents sites étaient plus importantes en été qu'en hiver. La comparaison avec les modèles utilisant les données d'émission a montré une sous-estimation des modèles d'environ 30% (Thöni *et al.*, 2004).

6 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les émissions d'ammoniac NH_3 sont principalement issues des activités agricoles (élevage et utilisation de fertilisants). Le transport routier est également émetteur mais dans une bien moindre mesure. Ses émissions sont cependant en augmentation, du fait de l'introduction progressive des pots catalytiques sur les véhicules. NH_3 est le principal contributeur aux phénomènes d'acidification des eaux et des sols et d'eutrophisation des milieux aquatiques mais joue également un rôle important dans la formation d'aérosols (chlorure, sulfate et nitrate d'ammonium).

Concernant le contexte réglementaire pour la surveillance de l'ammoniac, le bilan effectué met en évidence que la stratégie de mesure de ce polluant va être influencée par la révision prochaine de 2 textes : la Directive n°2001/81/CE (dite « Directive NEC », révision prévue en 2013) et le Protocole de Göteborg relatif à la réduction de l'acidification, de l'eutrophisation et de l'ozone troposphérique (révision en cours). Ces deux textes ont à l'origine permis de fixer des plafonds nationaux d'émission pour NH_3

pour tous les Etats membres. Ces deux textes vont se renforcer afin d'établir de nouveaux plafonds à atteindre d'ici 2020 (pour les 4 polluants SO₂, NO_x, les COVnm et NH₃ et intégration des PM_{2.5}). En particulier, la révision de la directive NEC s'appuiera sur la stratégie thématique sur la pollution atmosphérique (réduction d'ammoniac de 27% par rapport aux niveaux de 2000).

Les niveaux de concentration observés dans l'air ambiant sont très variables, en fonction de la typologie de site et de la technique de mesure. Par exemple, une gamme de mesures sur 1 semaine par technique passive entre 15 et 25 µg/m³ a été observée au printemps sur un site trafic à Rome.

Pour ce qui concerne la mesure de l'ammoniac trois méthodes intégratives ont été identifiées dans le bilan bibliographique :

- Les denuders : technique basée sur l'absorption de l'ammoniac gazeux au sein d'un dépôt présent sur les parois internes d'un tube en verre. Utilisés seuls, les denuders ne permettent de mesurer que la fraction gazeuse de l'ammoniac ;
- Les cartouches de spéciation : La méthode consiste à prélever l'air ambiant au travers d'un denuder en nid d'abeille dont la surface est au préalable conditionnée spécifiquement pour le gaz à mesurer par dépôt d'une solution d'absorption. L'air échantillonné est ensuite filtré sur filtre en fibres de quartz pour retenir la fraction particulaire ; Les tubes passifs : le principe de cette technique est l'absorption de l'ammoniac gazeux après diffusion au travers d'un corps poreux. La cartouche du tube passif est un tube en polyéthylène microporeux imprégné d'acide phosphorique. L'ammoniac est piégé sous forme d'ion ammonium. D'après les fournisseurs (ex : Radiello, Ogawa...), en jouant sur les temps d'exposition des capteurs passifs, il est possible d'obtenir une précision de l'ordre de 0,001 mg/m³ sur une gamme allant de 0 à 1 000 mg/m³.

Il convient de noter que certains Etats Membres ont basé leur stratégie de surveillance de l'ammoniac sur une combinaison de ces techniques (ex : le Royaume-Uni avec le réseau NAMN (National Ammonia Monitoring Network) comportant 85 sites découpés de la manière suivante : 56 sites équipés de la technique par denuder et 38 sites munis de tubes à diffusion (avec 9 sites en commun pour le calage des mesures passives par rapport aux denuders).

Pour la mesure en continu de l'ammoniac plusieurs appareils existent faisant appel aux principes suivants : les denuders automatiques (chromatographie ionique, absorption moléculaire), la détection par chimiluminescence, par spectroscopie photoacoustique, par absorption infrarouge à transformée de Fourier, par perméation de membrane (conductivité), par DOAS (Differential Optical Absorbance Spectroscopy) et par OFCEAS (Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy). Les gammes de concentration balayées varient de 0,007 à 10,5 mg/m³ en fonction des appareils.

BIBLIOGRAPHIE

Anatolaki C., and R. Tsitouridou "Atmospheric deposition of nitrogen, sulfur and chloride in Thessaloniki, Greece", *Atmos. Res.*, vol. 85, pp. 413-428, **2007**.

Bae M. S., K. L. Demerjian, J. J. Schwab, S. Weimer, J. Hou, X. Zhou, K. Rhoads, and D. Orsini "Intercomparison of real time ammonium measurements at urban and rural locations in New York", *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 41, pp. 329-341, **2007**.

Bear D. S., J. B. Paul, M. Gupta, et al. "Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated cavity-output spectroscopy", *Appl. Phys. B*, vol. 75, pp. 261-265, **2002**.

Berden, G., R. Peeters, and G. Meijer "Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications", *Int. Rev. Phys. Chem.*, vol. 19, pp. 565-607, **2000**.

Buijsman E, J. M. M. Aben, B. G. Van Elzaker, and M. G. Mennen "An automatic atmospheric ammonia network in the Netherlands. Setup and results", *Atmos. Environ.*, vol. 32, pp. 317-324, **1998**.

Cape J. N., Y. S. Tang, N. van Dijka, L. Love, M. A. Sutton, and S. C. F. Pame "Concentrations of ammonia and nitrogen dioxide at roadside verges, and their contribution to nitrogen deposition", *Environ. Pol.*, vol. 132, pp. 469-478, **2004**.

Cowen K., A. L. Summer, A. Dindal, K. Riggs, Z. Willenberg, J. Hatfield, R. Pfeffer, and K. Scoggin, K. "Verification Report. Pranalytica, Inc. Nitrolux 1000 Ambient NH₃ Analyser", *Environmental Technology*, ETV, **2004**.

Dann T. "Measurement of toxics in the Canadian National Air Pollution Surveillance (NAPS) Network", Presented at EPA/NESCAUM-Sponsored Workshop: Air Toxics Methodology Issues, Las Vegas, NV, October 8-9, **2003**.

Duyzer J. H., B. Nijenhuis, and H. Weststrate "Monitoring and modelling of ammonia concentrations and deposition in agricultural areas of The Netherlands", *Water, Air, Soil Pollut.*, Focus 1, pp. 131-144, **2001**.

Ellis R. A., J. G. Murphy, E. Pattey, R. van Haarlem, J. M. O'Brien, and S. C. Herndon "Characterizing a quantum cascade tunable infrared laser differential absorption spectrometer (QC-TILDAS) for measurements of atmospheric ammonia", *Atmos. Meas. Tech.*, vol. 3, pp. 397-406, **2010**.

Erismann J. W., R. Otjes, A. Hensen, P. Jongejan, P. van den Bulk, A. Khlystov, H. Moels, and S. Slanina "Instrument development and application in studies and monitoring of ambient NH₃", *Atmos. Environ.*, vol. 35, pp. 1913-1922, **2001**.

Ferm, M. "Atmospheric ammonia and ammonium transport in Europe and critical Loads - a review", *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, v. 51, pp. 5-17, **1998**.

Finlayson-Pitts B. J. and J. N. Pitts "Atmospheric chemistry – Fundamentals and experimental techniques", Wiley, New York, **1986**.

Galloway J. N., G. E. Likens, W. C. Keene, J. M. Miller "The composition of precipitation in remote areas of the world", *J. Geophys Research*, vol. 87, pp. 8771-8786, **1982**.

Ianniello A., F. Spataro, G. Esposito, I. Allegrini, E. Rantica, M. P. Ancora, M. Hu, and T. Zhu "Occurrence of gas phase ammonia in the area of Beijing (China)", *Atmos. Chem. and Phys.*, vol. 10, pp. 9487-9503, **2010**.

Janson R., K. Rosman, A. Karlsson, and H.-C. Hansson "Biogenic emissions and gaseous precursors to forest aerosols", *Tellus B*, vol. 53, pp. 423-440, **2001**.

Keuken M. P., C. A. M. Schoonebeek, A. van Wensveen-Louter, and J. Slanina "Simultaneous sampling of NH₃, HNO₃, HCl, SO₂ and H₂O₂ in ambient air by wet annular denuder system", *Atmos. Environ.*, vol. 22, pp. 2541-2548, **1988**.

Krupa S. V. "Effects of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation: a review", *Environ. Pollut.*, vol. 124, pp. 179-221, **2003**.

Lardi re C., and L. Lonigro "Spectroscopie : laser et cuve s'accordent parfaitement", *Mesures*, vol. 829, pp. 40-43, **2010**.

Lear G. "Current capabilities and future directions of CASTNET", Presentation to Ambient Air Monitoring Steering Committee, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Atmospheric Programs, June 8, **2005**.

Leip A., B. Achermann, G. Billen, A. Bleeker, L. Bouwman, W. de Vries, U. Dragosits, U. D ring, D. Fernall, M. Geupel, P. Johnes, A. C. Le Gall, S. Monni, R. Neveceral, L. Orlandini, M. Prud'homme, H. Reuter, D. Simpson, G. Seufert, T. Spranger, M. Sutton, J. van Aardenne, M. Voss, and W. Winiwarter "Integrating nitrogen fluxes at the European scale". In: M. Sutton, C. Howard, J. W. Erisman, G. Billen, A. Bleeker, H. van Grinsven, P. Grennfelt, B. Grizzetti, "European Nitrogen Assessment", Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 345-376, **2011**.

Myles L., T. P. Meyers, and L. Robinson, "Atmospheric ammonia measurement with an ion mobility spectrometer", *Atmos. Environ.*, vol. 40, pp. 5745-5752, **2006**.

NILU, EMEP "Manual for sampling and chemical analysis", disponible en ligne : <http://www.nilu.no/projects/ccc/manual/>, **1996**.

Norman M., A. Hansel, and A. Wisthaler, "O₂⁺ as reagent ion in the PTR-MS instrument: detection of gas-phase ammonia", *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 265, pp. 382-287, **2007**.

Oudot C., B. Pain, and J. Martinez "El ments pour une politique de réduction des émissions d'ammoniac d'origine agricole en France", Ed. CEMAGREF, 164 p., **2003**.

Perrino C., A. Catrambone, A. Di Menno Di Bucchianico, and I. Allegrini "Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions", *Atmos. Environ.*, vol. 36, pp. 5385-5394, **2002**.

Peyraud J. L., L. Delaby, J. Y. Dourmad, P. Faverdin, T. Morvan, and F. Vertes “Les systèmes de polyculture-élevage pour bien valoriser l’azote”, *Innov. Agro.*, vol. 22, pp. 45-69, **2012**.

Pogány A., Á. Mohácsi, A. Varga, Z. Bozóki, Z. Galbács, L. Horváth, and G. Szabó “A compact ammonia detector with sub-ppb accuracy using near-infrared photoacoustic spectroscopy and preconcentration sampling”, *Environ. Science and Tech.*, vol. 43, pp. 826-830, **2009**.

Reche C., M. Viana, M. Pandolfi, A. Alastuey, T. Moreno, F. Amato, A. Ripoll, and X. Querol “Urban NH₃ levels and sources in a Mediterranean environment”, *Atmos. Environ.*, vol. 57, pp. 153-164, **2012**.

Roadman M. J., J. R. Scudlark, J. J. Meisinger, and W. J. Ullman “Validation of Ogawa passive samplers for the determination of gaseous ammonia concentrations in agricultural settings”, *Atmos. Environ.*, vol. 37, pp. 2317-2325, **2003**.

Sauvage S., P. Coddeville, S. Garci-Fouqué, and J. M. Hersin “Etude de faisabilité des mesures d’espèces ammoniaquées en milieu rural”, Rapport final, Programme MERA n°9962063, 86 p., **2000**.

Secret C. D. “Field measurement of air pollutants near swine confined animal feeding operations using UV DOAS and FTIR”, *Proc. SPIE*, vol. 4199, pp. 98-104, **2001**.

Seinfeld J. H. and S. N. Pandis “Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change”, 2nd edition, J. Wiley, New York, 1232 p., **2006**.

Sutton M. A., U. Dragosits, Y. S. Tang, and D. Fowler “Ammonia emissions from non agricultural sources in the UK”, *Atmos. Environ.*, vol. 34, pp. 855-869, **2000**.

Sutton M. A., Y. S. Tang, U. Dragosits, N. Fournier, T. Dore, R. I. Smith, K. J. Weston, and D. Fowler “A spatial analysis of atmospheric ammonia and ammonium in the UK”, *The Scientific World*, vol. 1, pp. 275-286, **2001**.

Tang Y. S., N. van Dijk, M. Anderson, I. Simmons, R. I. Smith, E. Armas-Sanchez, H. Lawrence, and M.A. Sutton. “Monitoring of nitric acid, particulate nitrate and other species in the UK – 2007”, Interim report under the UK Acid Deposition Monitoring Network to NETCEN/DEFRA, **2008**.

Tang Y.S., N. van Dijk, and M. A. Sutton, “Operation Manual for the CEH ALPHA (Adapted Low-cost Passive High Absorption) Sampler”, **2009**.

Thijsse T. R., G. P. Wyers, J. H. Duyzer, H. L. M. Verhagen, A. Wayers, and J. J. Möls “Measurement of ambient ammonia with diffusion tube samplers”, Report TNO-MEP P95/041. TNO Institute of Environmental Sciences, The Netherlands, **1996**.

Thomas R. M., I. Trebs, R. Otjes, P. A. C. Jongejan, H. ten Brink, G. Phillips, M. Kortner, F. X. Meixner, and E. Nemitz “An automated analyzer to measure surface-

atmosphere exchange fluxes of water soluble inorganic aerosol compounds and reactive trace gases”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, pp. 1412-1418, **2009**.

Thöni L., E. Seidler, A. Blatter, and A. Neftel “A passive sampling method to determine ammonia in ambient air”, *J. Environ. Monitor.*, vol. 5, pp. 96-99, **2003**.

Thöni L., P. Brang, S. Braun, E. Seidler, and B. Rihm “Ammonia monitoring in Switzerland with passive samplers: patterns, determinants and comparison with modelled concentrations”, *Environ. Monitor and Assess.*, vol. 981, pp. 93-107, **2004**.

Vogt E., A. Held, and O. Klemm “Sources and concentrations of gaseous and particulate reduced nitrogen in the city of Münster (Germany)”, *Atmos. Environ.*, vol. 38, pp. 7393-7402, **2005**.

Warneck P. “Chemistry of the natural atmosphere”, Academic Press, New York, 927 p., **1988**.

Weijers G. T. and H. F. Vugts “The composition of bulk precipitation on a coastal island with agriculture compared to an urban region”, *Atmos. Environ.*, vol. 24, pp. 3021-3031, **1990**.

Wyers G. P., R. P. Otjes, and J. Slanina “A continuous flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface fluxes of NH₃”, *Atmos. Environ.*, vol. 27A, pp. 2085-2090, **1993**.

Yokelson R. J., T. J. Christian, I. T. Bertschi, and W. M. Hao “Evaluation of adsorption effects on measurements of ammonia, acetic acid and methanol”, *J. Geophys. Res.*, vol. 108, pp. 46-49, **2003**.

Zhao Y., W. A. Brewer, W. L. Eberhard, and R. J. Alvarez “Lidar measurement of ammonia concentrations and fluxes in a plume from a point source”, *J. Atmos. and Oceanic Tech.*, vol. 19, pp. 1928-1938, **2002**.