



Gembloux Agro-Bio Tech
Université de Liège

MISE EN PLACE D'UN SYSTEME DE MESURE PAR COVARIANCE DE TURBULENCE DES FLUX DE N₂O SUR UNE PARCELLE AGRICOLE

MARGAUX LOGNOUL

**TRAVAIL DE FIN D'ETUDES PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MASTER BIOINGENIEUR EN SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE L'ENVIRONNEMENT**

ANNEE ACADEMIQUE 2014 – 2015

PROMOTEUR : MARC AUBINET

© Toute reproduction du présent document, par quelque procédé que ce soit, ne peut être réalisée qu'avec l'autorisation de l'auteur et de l'autorité académique de Gembloux Agro-Bio Tech.

Le présent document n'engage que son auteur.



Gembloux Agro-Bio Tech
Université de Liège

MISE EN PLACE D'UN SYSTEME DE MESURE PAR COVARIANCE DE TURBULENCE DES FLUX DE N₂O SUR UNE PARCELLE AGRICOLE

MARGAUX LOGNOUL

**TRAVAIL DE FIN D'ETUDES PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MASTER BIOINGENIEUR EN SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE L'ENVIRONNEMENT**

ANNEE ACADEMIQUE 2014 – 2015

PROMOTEUR : MARC AUBINET

Ce mémoire a été réalisé au sein de l'Unité de Physique des Biosystèmes (Gembloux Agro-Bio Tech, Université de Liège), dans le cadre des projets « AgriGES » (coordination : B. Heinesch) et « NO(EC)² » (coordination : M. Aubinet).

Je tiens tout d'abord à remercier Marc Aubinet, en sa qualité de promoteur, qui m'a encadrée et conseillée tout au long de la réalisation de ce mémoire. Merci également à Giovanni Salerno, qui a partagé avec moi idées et remarques (ainsi que quelques réflexions philosophiques pour m'aider à relativiser). Merci à Bernard Heinesch pour les discussions enrichissantes (sur le sujet de mon TFE ou sur la thermodynamique d'une soupe qui est transportée du mess à l'unité). Merci à Alain Debacq, Frédéric Wilmus et Henri Chopin pour le temps qu'ils ont consacré à répondre à mes « bêtes questions ». Merci enfin à l'ensemble des membres de l'unité pour l'atmosphère empreinte de bonne humeur qu'ils y font régner, et qui m'a donné envie d'y rester !

Je tiens ensuite à re-remercier Marc Aubinet, en sa qualité d'enseignant cette fois, pour ses cours passionnants et ses questions qui poussent la réflexion toujours plus loin. Merci d'avoir cru en moi et de m'avoir convaincue de mettre un pied dans le monde de la recherche. Merci également à Aurore Degré, Bernard Heinesch et Yves Brostaux, dont l'enseignement aura marqué mon parcours universitaire.

Merci à Charlotte et Geoffroy ; loin des yeux, mais jamais loin du cœur. Merci à mes amis gembloutois, qui savent que l'épanchement sentimental n'est pas mon truc et ne m'en voudront donc pas d'être brève : merci pour les guindailles, les rires, les peines et les séjours sans fin au Pascal 2.

Merci à mon compagnon Mathieu pour son soutien. Merci également pour les bons petits plats, les trajets jusqu'à l'école, les verres de rosé et les blagues extrêmement subtiles.

Je terminerai par remercier ma famille. Merci à Tap's et Dadane pour l'escapade salutaire au Guermeur. Merci à Papy et Mamie pour les conseils grammaticaux avisés. Merci aux trois mousquetaires, Stan, Marin et Malo, pour l'ambiance parfois assourdissante qui règne à la maison. Enfin, merci à mes parents qui m'ont toujours encouragée à donner le meilleur de moi-même et m'ont aidée à surmonter les moments de doutes et les épreuves.

Résumé

Le protoxyde d'azote (N_2O) est un gaz à effet de serre qui participe à 8% du forçage radiatif d'origine anthropique. C'est aussi un facteur majeur de la déplétion de la couche d'ozone. Les sols agricoles en sont la source principale. Le N_2O y est produit par des micro-organismes lors des processus de nitrification et de dénitrification, qui dépendent des conditions d'oxygénation, de la disponibilité en azote et en carbone labile. Ces dernières sont régies par les conditions pédoclimatiques et par les pratiques culturales. Cependant, il subsiste des lacunes dans la compréhension des mécanismes et des dynamiques d'émission. La covariance de turbulence est une technique de mesure permettant d'étudier un écosystème avec une résolution temporelle semi-horaire, et rend possible le suivi à long terme et l'établissement de bilans précis de gaz à effet de serre. Toutefois, cette technique demande une expertise spécifique. Dans le but d'installer un tel système pour mesurer les échanges de N_2O par une culture à l'Observatoire Terrestre de Lonzée (Belgique), nous avons défini les objectifs suivants : (1) établissement de l'état des connaissances en matière de flux de N_2O échangés par les cultures et identifications des lacunes, (2) installation sur site d'un analyseur de N_2O et mise en place de procédures de fonctionnement, et (3) mise en place des premières procédures de traitement et de calcul de données. Au terme de ce travail, les lacunes de connaissance ont été identifiées et des pistes de recherches sont proposées. Des procédures de suivi et d'acquisition ainsi que les premiers traitements des données ont pu être mises en place. De nombreuses questions subsistent cependant quant à l'adaptation au N_2O de méthodes classiques créées pour l'étude du CO_2 , et constituent les perspectives d'investigation de ce travail.

Protoxyde d'azote – Cultures de production – Covariance de turbulence – Analyseur CW-QCLAS

Abstract

Nitrous oxide (N_2O) is a greenhouse gas responsible for 8% of anthropogenic radiative forcing. It is also a major contributor to stratospheric ozone depletion. Agricultural soils represent its main source. N_2O is produced by microorganisms through nitrification and denitrification processes. Both depend on oxygenation conditions and nitrogen and labile carbon availability, which are driven by soil and climate conditions and by farming practices. Yet there remain science gaps concerning the understanding of emission mechanisms and dynamics. The eddy covariance technique allows studying a whole ecosystem with a half-hourly temporal resolution, opening up for long-term monitoring and precise greenhouse gas budget calculation. However, this technique requires a specific expertise. In order to install such a system to measure N_2O exchanges by a production crop at the Terrestrial Observatory of Lonzée (Belgium), we set the following goals : (1) establishing the state of knowledge concerning N_2O fluxes exchanged by crops and identifying gaps, (2) setting up a N_2O analyzer at the experimental site and providing operating procedures, and (3) building and adjusting the first data processing and calculation procedures. As a result of this work, scientific gaps were identified and avenues for further research are suggested. Monitoring and data acquisition routines as well as first data processing procedures were implemented. Numerous questions still remain regarding the adaptation of classical methods (created to study CO_2) to N_2O , and they constitute the investigation prospects of this work.

Nitrous oxide – Production crop – Eddy covariance – CW-QCLAS analyzer

Table des matières

1. INTRODUCTION	1
------------------------------	----------

2. OBJECTIF 1 : ETAT DES CONNAISSANCES.....	3
--	----------

2.1. INTRODUCTION.....	3
2.2. MECANISMES DANS LE SOL.....	4
2.2.1. Nitrification.....	4
2.2.2. Dénitrification.....	6
2.3. VARIABLES DIRECTRICES	7
2.3.1. Conditions pédoclimatiques.....	7
2.3.1.1. Degré de saturation.....	7
2.3.1.2. Température du sol.....	9
2.3.1.3. Texture et structure du sol	11
2.3.1.4. pH du sol	11
2.3.1.5. Contenu du sol en azote minéral	12
2.3.1.6. Contenu du sol en carbone labile.....	12
2.3.1.7. Cycles gel/dégel.....	13
2.3.2. Pratiques agricoles	14
2.3.2.1. Taux d'application de fertilisant	14
2.3.2.2. Type de fertilisant.....	16
2.3.2.3. Type de culture	17
2.3.2.4. Labour	18
2.3.3. Caractéristiques des flux	19
2.3.3.1. Variabilité temporelle	19
2.3.3.2. Variabilité spatiale.....	19
2.3.4. Questions non résolues	21
2.4. TECHNIQUES DE MESURE	21
2.4.1. Chambres fermées.....	22
2.4.2. Covariance de turbulence	23
2.4.3. Comparaison.....	23
2.5. CONCLUSION.....	25

3. OBJECTIF 2 : ANALYSEUR DE N₂O	26
3.1. INTRODUCTION.....	26
3.2. SPECTROMETRIE D'ABSORPTION	26
3.2.1. Principe théorique.....	26
3.2.2. Profil d'absorption.....	27
3.2.2.1. Forme d'une raie d'absorption.....	27
3.2.2.2. Fonction de Voigt	28
3.2.3. Précision nécessaire	28
3.3. FONCTIONNEMENT DE L'ANALYSEUR.....	29
3.3.1. Composition du spectromètre.....	29
3.3.1.1. Laser	29
3.3.1.2. Eléments optiques	30
3.3.1.3. Cellule d'échantillonnage.....	30
3.3.1.4. Autres éléments du spectromètre	30
3.3.2. Logiciel TDLWintel.....	31
3.3.2.1. Suivi des paramètres du spectromètre	31
3.3.2.2. Régulation de l'aspiration d'air.....	31
3.3.2.3. Fonctionnement du laser.....	31
3.3.2.4. Détermination des concentrations	32
3.3.2.5. Correction des fractions molaires	33
3.3.2.6. Verrouillage de fréquence.....	34
3.3.2.7. Création des fichiers de sortie	35
3.4. MISE EN PLACE	35
3.4.1. Installations.....	35
3.4.2. Procédures de suivi.....	37
3.4.2.1. Pression dans la cellule.....	37
3.4.2.2. Température du laser.....	38
3.5. CONCLUSION.....	38
<hr/>	
4. OBJECTIF 3 : TRAITEMENT DES DONNEES.....	39
4.1. INTRODUCTION.....	39
4.2. RAPPEL THEORIQUE	40
4.2.1. Principe de la covariance de turbulence	40
4.2.2. Traitement.....	40
4.2.2.1. Détection et élimination des pics	41
4.2.2.2. Autres analyses.....	41
4.2.2.3. Rotation des coordonnées de l'anémomètre	42
4.2.2.4. Définition de la période et méthodes de « détendance ».....	42
4.2.2.5. Détermination du décalage temporel.....	43

4.2.3.	Calcul des flux	44
4.2.3.1.	Corrections spectrales en basses fréquences	45
4.2.3.2.	Corrections spectrales en hautes fréquences	45
4.3.	ACQUISITION DES DONNEES.....	48
4.3.1.	Cahier des charges	48
4.3.2.	Options d'acquisition	48
4.3.2.1.	Connexion RS-232	49
4.3.2.2.	Prélèvement manuel	49
4.3.3.	Procédure de construction	49
4.3.3.1.	Acquisition des données.....	49
4.3.3.2.	Transformation du format de fichier	50
4.3.3.3.	Lecture des fichiers et sélection des données	50
4.3.3.4.	Ré-échantillonnage des séries temporelles	50
4.3.3.5.	Assemblage et découpage	51
4.3.3.6.	Enregistrement.....	51
4.3.3.7.	Ordinogramme	52
4.4.	ANALYSE DES DONNEES	53
4.4.1.	Détection des pics.....	53
4.4.2.	Caractérisation de l'erreur instrumentale aléatoire	54
4.4.3.	Détermination du décalage temporel.....	56
4.4.3.1.	Preliminaires	56
4.4.3.2.	Comparaison des méthodes « MAX » et « MOY »	57
4.4.3.3.	Alternatives	59
4.4.3.4.	Résumé.....	60
4.5.	CALCUL DES FLUX.....	60
4.5.1.	Erreur aléatoire sur les flux	60
4.5.1.1.	Calcul de la limite de détection	61
4.5.1.2.	Résultats et recommandations.....	61
4.5.2.	Corrections spectrales.....	62
4.5.2.1.	Calcul des co-spectres	62
4.5.2.2.	Pertes en basses fréquences.....	63
4.5.2.3.	Pertes en hautes fréquences	63
4.6.	QUESTIONS ET PISTES.....	66
4.6.1.	Tests de qualité.....	66
4.6.2.	Méthodes de « détendance »	66
4.6.3.	Spectre ou co-spectre	67
4.7.	CONCLUSION.....	67
<hr/>		
5.	CONCLUSION GENERALE	68
<hr/>		

Liste des figures

Figure 1 - Production de N ₂ O dans le sol. Basé sur Baggs (2008) et Butterbach-Bahl et al. (2013).....	5
Figure 2 - Séquence des produits formés lors de la dénitrification (Robertson et Groffman, 2007).....	6
Figure 3 - Activité microbienne relative en fonction du WFPS (Linn et Doran, 1984)..	8
Figure 4 - Modélisation des contributions de la nitrification autotrophique et hétérotrophique, et de la dénitrification (Bateman et Baggs, 2005).....	9
Figure 5 - Réponse du facteur d'émission (EF) d'un sol fertilisé à la température du sol et au WFPS (Flechard et al., 2007).....	10
Figure 6 - Représentation schématique du sol à l'état gelé (Teepe et al., 2001).....	14
Figure 7 - Relation entre le taux d'application de fertilisant et les émissions rapportées au rendement en grain de froment d'hiver sur deux parcelles. Les flèches représentent le taux d'application engendrant des émissions minimales par rapport au rendement (Lebender et al., 2014).....	15
Figure 8 - Variations journalières moyennes des flux de N ₂ O et de la température du sol (Laville et al., 2011).....	19
Figure 9 - Variabilité spatiale des flux de N ₂ O (a) en parcelle cultivée à gauche (Mathieu et al., 2006) et (b) en prairie à droite (Flechard et al., 2007).....	20
Figure 10 - Représentation schématique d'un système de mesure de flux par chambre fermée.....	22
Figure 11 - Module optique (adaptation de Nelson, 2012).....	29
Figure 12 - Passage du signal lumineux à travers un objectif : obtention d'un faisceau étroit (adaptation de Nelson, 2012).....	30
Figure 13 - Spectre moyen d'intensité (cercles), ligne de base (trait noir) et marqueurs (crochets).....	32
Figure 14 - Spectre de transmission (cercles) et fonctions de Voigt ajustées (trait noir).....	33
Figure 15 - Modification de la relation entre la tension aux bornes de l'émetteur (gauche) et la fréquence émise (droite) en fonction des points spectraux (t) lors d'un scan.....	34
Figure 16 - Impact de la dérive du laser sur l'intensité du signal mesurée par le détecteur aux différents points spectraux (t) et sur les points choisis pour l'ajustement de la ligne de base (points entre les crochets).....	35

Figure 17 - Représentation du dispositif de mesure des concentrations (détail des numéros dans le Tableau 1)	36
Figure 18 - Evolution de la pression dans la cellule d'échantillonnage (résolution temporelle : 30 min)	37
Figure 19 - Evolution de la température du laser (°C)	38
Figure 20 - Méthodes de "détendance"	42
Figure 21 - Ré-échantillonnage des séries temporelles enregistrées par l'analyseur de gaz.....	51
Figure 22 - Procédure d'acquisition et de construction du jeu de données	52
Figure 23 - Détermination de la contribution de l'erreur expérimentale aléatoire au signal total	54
Figure 24 - Contribution de l'erreur instrumentale aléatoire dans le signal total (%) de la vapeur d'eau (haut) et du protoxyde d'azote (bas)	55
Figure 25 - Décalage temporel calculé par la méthode « MAX » (noir : H ₂ O, gris : N ₂ O).....	56
Figure 26 - Comparaison de la méthode de détermination du décalage temporel réel « MAX » et des méthodes « MOY » utilisant des fenêtres de moyenne mobile de 2 secondes (haut) et 5 secondes (bas).....	58
Figure 27 - Covariance cumulée (nmol.m.mol ⁻¹ .s ⁻¹) du 13 mai au 15 mai 2015 compris	59
Figure 28 - Fonction de covariance : cas A (gauche) et cas B (droite). Dans ces deux cas, le flux calculé était supérieur à la LDF selon l'ET, mais pas à la LDF selon l'EQM0 (zone grisée : intervalle de calcul de la LDF).....	62
Figure 29 - Fonction d'ogive de la vapeur d'eau (13 mai 2015 ; 10:00 à 13:00)	63
Figure 30 - Fréquence*co-spectres normalisés de la chaleur sensible (H), de la vapeur d'eau (gauche) et du protoxyde d'azote (droite). 13 mai 2015 ; 10:00 à 13:00.....	64
Figure 31 - Fonction de transfert expérimentale et fonctions de transfert théoriques avec leurs fréquences de coupure respectives (13 mai 2015 ; 10:00 à 13:00)	65

Liste des tableaux

Tableau 1 – Description du dispositif de mesure des concentrations	36
Tableau 2 – Tests statistiques réalisés sur les séries temporelles	41
Tableau 3 – Valeurs-seuils proposées par le logiciel EddyPro	53

Liste des équations

Équation 1 – Water-Filled Pore Space	7
Équation 2 – Evolution de la concentration dans une chambre fermée	22
Équation 3 – Loi de Beer-Lambert.....	27
Équation 4 – Fonction de Voigt	28
Équation 5 – Correction de la fraction molaire du N ₂ O selon la vapeur d'eau.....	33
Équation 6 – Equation générale de la covariance de turbulence	40
Équation 7 – Covariance de turbulence, prise en compte du décalage temporel	43
Équation 8 – Propriété du co-spectre.....	44
Équation 9 – Fonction d’ogive	45
Équation 10 – Fonction de transfert théorique totale	46
Équation 11 – FT théorique (séparation des capteurs).....	46
Équation 12 – FT théorique (transport de l’air dans le tube)	46
Équation 13 – Fonction gaussienne.....	47
Équation 14 – Fonction lorentzienne	47
Équation 15 – Prise en compte de la fonction de transfert	47
Équation 16 – Facteur de correction	48
Équation 17 – Contribution de l’erreur instrumentale aléatoire	54

1. INTRODUCTION

Le protoxyde d'azote (N_2O) est un gaz à effet de serre (GES) dont la concentration atmosphérique ne cesse d'augmenter depuis 1980 (Ussiri et Lal, 2013). Bien que la concentration actuelle soit environ 1000 fois inférieure à celle du CO_2 , il a un pouvoir de réchauffement global 298 fois plus grand sur une période de 100 ans (Myhre et al., 2013). Le N_2O est également précurseur de molécules contribuant à la déplétion de la couche d'ozone stratosphérique (Ravishankara et al., 2009 ; Portmann et al., 2012). Il existe donc un double enjeu à la limitation des émissions de ce gaz : le réchauffement climatique et la déplétion de la couche d'ozone.

Actuellement, les sols sont responsables de 70% du N_2O émis vers l'atmosphère, et avec 6,8 Tg N_2O -N par an, les émissions provenant de l'agriculture constituent la source la plus importante à l'échelle planétaire (Baggs, 2011). Les échanges de protoxyde d'azote entre les cultures et l'atmosphère sont majoritairement dus à l'activité de micro-organismes nitrifiants et dénitrifiants présents dans le sol (Butterbach-Bahl et al., 2013), dont l'activité est gouvernée par les conditions pédoclimatiques et les modalités de gestion agricole (Hénault et al., 2012). Les émissions sont essentiellement caractérisées par des flux continus et faibles avec des pics très courts et intenses dus à une intensification de l'activité microbologique (Butterbach-Bahl et al., 2013). Dans certaines conditions, une absorption de N_2O peut aussi être observée (Chapuis-Lardy et al., 2007). En plus de cette variabilité temporelle, les émissions présentent également une variabilité spatiale importante (Molodovskaya et al., 2012).

Bien que les variables directrices soient identifiées, il existe toujours des lacunes concernant non seulement l'amplitude et la dynamique de leurs impacts, mais aussi la compréhension des processus impliqués et des interactions entre les différents facteurs en jeu (Nicolini et al., 2013). Cette méconnaissance rend difficile la mise en place de stratégies de mitigation adaptées. L'établissement par le GIEC de facteurs d'émission de N_2O (De Klein et al., 2006) a permis d'effectuer des inventaires à une échelle nationale ou continentale mais ceux-ci, parfois incertains (Nicolini et al., 2013), ne permettent pas d'expliquer les processus à plus petite échelle spatiale et temporelle (Butterbach-Bahl et al., 2011). Les études visant à combler ces lacunes sont compliquées car il est difficile de mesurer correctement les émissions à cause de leur variabilité spatiale et temporelle. La plupart des mesures expérimentales effectuées jusqu'ici utilisent surtout des chambres fermées manuelles, ce qui ne permet pas de capturer les pics précisément et peut grandement fausser les estimations des émissions (Kroon et al., 2008 ; Lam et al., 2015).

La technique de covariance de turbulence constitue une alternative appropriée pour un suivi continu des émissions de N_2O par les écosystèmes terrestres. En effet, elle peut fournir, toutes les demi-heures, des mesures de flux de N_2O intégrées sur une

surface de l'ordre d'un hectare. Elle permet donc de capter avec précision aussi bien les flux faibles continus que les pics sporadiques. Mise en œuvre de manière intensive depuis une vingtaine d'années pour la mesure des flux de carbone (Baldocchi et al., 2001 ; Aubinet et al. 2012), son utilisation pour la mesure des flux de N₂O n'est possible que depuis peu grâce aux avancées techniques sur les analyseurs (Rannik et al., 2015). Cependant, elle reste encore peu utilisée car onéreuse et demandant une expertise spécifique. En effet, elle nécessite la mise en place de procédures particulières de suivi des installations et de traitement de données. Cette technique a déjà été mise en place sur différents sites en Europe et dans le monde pour étudier le N₂O, mais aucun protocole-type de mise en œuvre n'a encore été finalisé à ce jour.

Ce Travail de Fin d'Etudes s'inscrit dans les projets de recherche « AgriGES » et « NO(EC)² » (Gembloux Agro-Bio Tech, ULg), qui ont pour but d'investiguer, respectivement par des expérimentations *in situ* et par le suivi à long terme d'une culture de production, la dynamique des émissions de N₂O en réponse au développement des plantes cultivées, au climat et aux pratiques agricoles. Le projet « NO(EC)² » appuiera ses recherches futures sur la technique de covariance de turbulence, grâce à un analyseur de gaz à haute fréquence installé sur le site de l'Observatoire Terrestre de Loncée (OTL, Belgique) en mai 2015. Le présent travail s'articule autour de trois objectifs définis en conséquence :

Objectif 1 : Etat des connaissances

Cet objectif vise l'établissement de l'état des connaissances en matière de flux de N₂O échangés par les cultures par l'identification des mécanismes d'émission, des variables directrices et des techniques de mesure existantes. Les contradictions et les questions scientifiques en suspens seront mises en lumière afin de proposer des pistes de recherches futures.

Objectif 2 : Analyseur de N₂O

Dans ce chapitre seront expliqués le fonctionnement et les spécificités de l'analyseur de N₂O, composé d'un spectromètre d'absorption et d'un ordinateur équipé d'un logiciel d'analyse. S'ensuivra la description des installations sur le site expérimental, accompagnée de recommandations quant au suivi de l'appareil.

Objectif 3 : Traitement des données

Ce troisième chapitre sera consacré à la mise en œuvre des premières procédures d'acquisition, de traitement et de calcul de données, inhérentes à la technique de covariance de turbulence. Les questions non adressées, en raison de la limitation du jeu de données, seront néanmoins discutées.

2. OBJECTIF 1 : ÉTAT DES CONNAISSANCES

2.1. INTRODUCTION

A l'heure actuelle, les sols agricoles constituent une source majeure de N₂O à l'échelle planétaire (Baggs, 2011). Depuis 1750, la concentration atmosphérique de protoxyde d'azote a augmenté de 20% (Meure et al., 2006) pour atteindre 324 ± 0,1 ppb en 2011 (Myhre et al., 2013), avec un taux d'accroissement de plus en plus important (Ussiri et Lal, 2013).

Les émissions d'origine naturelle ne contribuent pas à l'augmentation de la concentration atmosphérique de N₂O car elles sont contrebalancées par les puits naturels, principalement la décomposition chimique dans la stratosphère (Fowler, 2009 ; UNEP, 2013). L'augmentation est essentiellement due à un accroissement de l'utilisation des terres pour l'agriculture et à l'intensification de l'usage de fertilisants azotés (Ussiri et Lal, 2013). En effet, depuis les années 1950, les émissions venant des sols traités avec des apports d'azote organique ou synthétique contribuent de manière majeure au bilan global de N₂O (Syakila et Kroeze, 2011).

Le N₂O, en tant que gaz à effet de serre, est étudié depuis 40 ans, comme en témoigne le premier rapport du GIEC (Watson et al., 1990) qui fait état de plusieurs études datant des années 1970 et 1980. La base de données Scopus recense actuellement¹ plus de 300 références concernant des mesures de N₂O par chambres fermées en écosystème agricole, contre moins d'une vingtaine utilisant des mesures micro-météorologiques. En Europe, la technique de covariance de turbulence a déjà été mise en place pour étudier le N₂O sur plusieurs sites prairiaux et forestiers (Pihlatie et al., 2005 ; Kroon et al., 2007 ; Neftel et al., 2010 ; Mammarella et al., 2010, Merbold et al., 2014), mais pas encore sur des sites de culture.

Ce chapitre établit l'état des connaissances concernant les mécanismes d'émissions du N₂O en écosystème agricole (2.2) et les variables qui les gouvernent (2.3), afin d'identifier les questions encore sans réponse. Ensuite, les différentes techniques de mesure de flux de N₂O sont brièvement décrites et comparées, dans le but de comprendre leurs spécificités (2.4). Enfin, le chapitre est clôturé par des propositions de pistes de recherche (2.5).

¹ Date de consultation : 7 août 2015. Requête pour les chambres fermées : *nitrous oxide AND (agriculture OR crops) AND (soil chambers OR closed chambers)*. Requête pour les mesures micro-météorologiques : *nitrous oxide AND (agriculture OR crops) AND (micrometeorological method OR eddy covariance OR eddy accumulation)*.

2.2. MECANISMES DANS LE SOL

Produit majoritairement par les sols, le N_2O est issu de certaines transformations du cycle de l'azote (Figure 1). Ces diverses réactions peuvent avoir lieu simultanément dans différents microsites (Baggs, 2008) et leur compréhension est indispensable à l'étude des émissions de N_2O .

La production de N_2O par les sols peut être due, d'une part, à des mécanismes abiotiques : la décomposition en surface du nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), la décomposition chimique de l'hydroxylamine (NH_2OH) et la dénitrification chimique (appelée chémodénitrification).

D'autre part, du N_2O est aussi produit via des mécanismes biologiques (réalisés par des bactéries et champignons du sol) : l'ammonification (minéralisation du nitrate en nitrite, puis en ammonium), la nitrification (oxydation de l'ammonium en nitrite puis en nitrate), la dénitrification (respiration alternative par réduction du nitrate) et la « *nitrifier dénitrification* » (respiration alternative réalisée par certaines bactéries nitrifiantes). La production microbienne de N_2O dans les sols est une source dominante, qui a augmenté avec l'utilisation de fertilisants azotés (Davidson, 2009).

La nitrification et la dénitrification sont les deux processus qui contribuent le plus aux émissions venant des sols (Braker et Conrad, 2011 ; Hénault et al., 2012). Ils sont détaillés ci-dessous.

2.2.1. Nitrification

Le protoxyde d'azote peut apparaître notamment comme sous-produit de la nitrification. Cette réaction est réalisée par des micro-organismes autotrophes² (en majeure partie) et hétérotrophes. Ils sont chimiolithotrophes, c'est-à-dire qu'ils obtiennent de l'énergie³ en oxydant une molécule azotée d'origine inorganique comme l'ammonium, qui est la source d'électrons. L'accepteur d'électrons, dans le cas de la nitrification, est l' O_2 , ce qui signifie que c'est un mécanisme nécessairement aérobie.

La nitrification autotrophe est réalisée en deux étapes par deux groupes de bactéries de la famille des Nitrobacteraceae : celles oxydant l'ammonium et celles oxydant le nitrite. La nitrification hétérotrophe est elle aussi réalisée en deux étapes (la première par des bactéries, et la deuxième par des champignons). Certaines bactéries nitrifiantes peuvent également réaliser la dénitrification (« *nitrifier dénitrification* », voir Figure 1) lorsque l'oxygène libre se fait plus rare. Cependant, la production de NO est plus rapide que la production de N_2O correspondante : ce processus est donc moins important que la nitrification chez les bactéries concernées (Smith et al, 2003).

² Dont la source de carbone est inorganique.

³ Il semble cependant que pour les micro-organismes nitrifiants hétérotrophes, la nitrification ne soit pas couplée à une génération d'énergie, ce que devront élucider des recherches futures (Prosser, 2005).

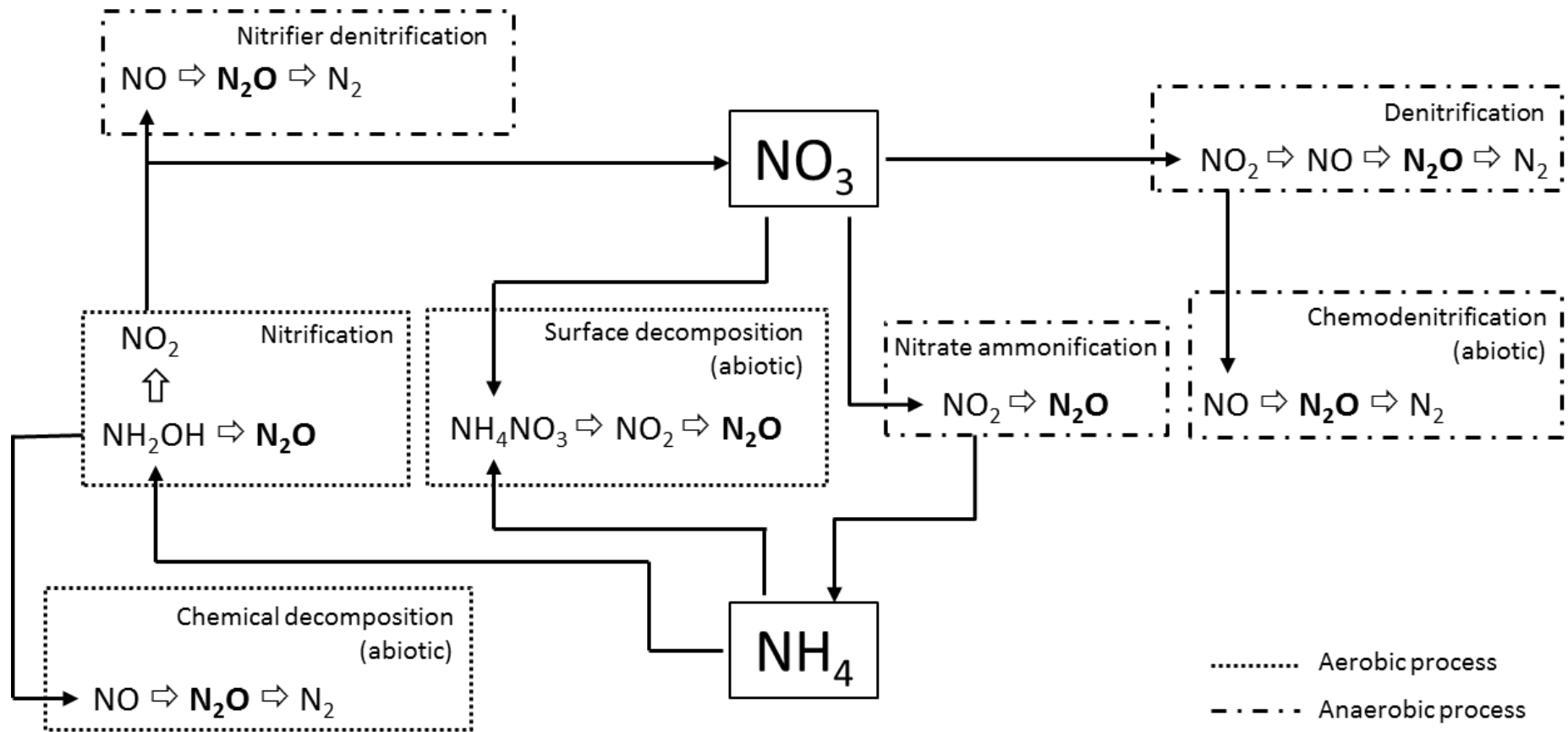


Figure 1 - Production de N_2O dans le sol. Basé sur Baggs (2008) et Butterbach-Bahl et al. (2013)

2.2.2. Dénitrification

La dénitrification, dont le N_2O est un produit intermédiaire, peut être réalisée par des champignons et une large variété de bactéries hétérotrophes (Robertson et Groffman, 2007) qui, en cas de diminution de la disponibilité en oxygène libre, se servent du nitrate comme accepteur d'électron (Smith et al., 2003). Chacune des quatre étapes de la réaction (Figure 1) est contrôlée par une enzyme particulière, et chacune est inhibée par la présence d' O_2 . La dénitrification se produit donc en conditions anaérobies⁴ (Ferguson, 1994). Bien que le protoxyde d'azote ne soit qu'un produit intermédiaire de cette réduction en série, son taux de production peut être plus important que son taux de consommation, créant ainsi un déséquilibre pouvant engendrer des émissions de N_2O . Il existe plusieurs raisons à cela.

L'induction enzymatique se réalisant en séquence, à l'image des étapes de la dénitrification (voir Figure 2), il existe un décalage entre la production d'un produit intermédiaire grâce à une enzyme et sa consommation grâce à une autre (Robertson et Groffman, 2007 ; Richardson et al., 2009). À chacune des étapes, il peut donc y avoir un échange de produit intermédiaire avec l'environnement ; c'est notamment le cas du N_2O qui peut s'échapper dans la phase gazeuse du sol.

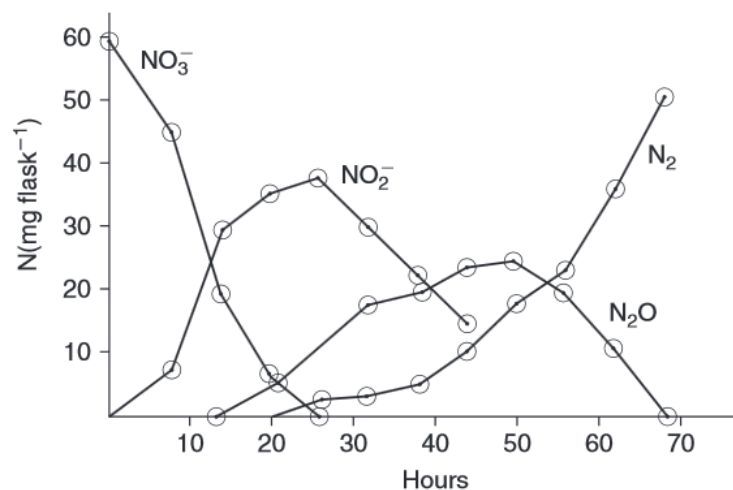


Figure 2 - Séquence des produits formés lors de la dénitrification (Robertson et Groffman, 2007)

De plus, l'accumulation d'un produit intermédiaire peut être due à un déséquilibre dans les activités enzymatiques, engendrant des cinétiques de réaction inégales entre les différentes étapes et favorisant la production de protoxyde d'azote (Pan et al., 2013). Un tel déséquilibre peut résulter de la disponibilité d'autres accepteurs

⁴ On tend vers des conditions anaérobies lorsque le taux de respiration d'oxygène par les micro-organismes du sol et les racines des plantes excède le taux de diffusion d' O_2 venant de l'atmosphère. De telles conditions sont également rencontrées lorsque la phase gazeuse du sol est remplacée par de l'eau.

d'électrons comme le nitrate, qui sont préférés au N₂O qui ne sera alors pas réduit en N₂ (Chapuis-Lardy et al., 2007).

Enfin, il est à noter que près d'un quart des champignons dénitrifiants identifiés sont incapables de produire l'enzyme « *nitrous oxide reductase* » (N₂O-réductase) permettant la réduction du N₂O en N₂ (Shoun et al., 1992), et que les bactéries dénitrifiantes n'effectuent pas toujours cette quatrième étape car l'apport d'énergie engendré est faible (Richardson et al., 2009).

La dénitrification est donc considérée comme la principale source de N₂O dans les sols par certains auteurs (Dobbie et al., 1999 ; Robertson et Groffman, 2007), malgré le fait que la nitrification puisse être le processus dominant sous certaines conditions (Bateman et Baggs, 2005).

Il est également possible que la dénitrification agisse comme un puits lorsque les conditions environnementales favorisent la réduction du N₂O (par exemple quand la disponibilité en nitrate est faible mais le contenu en carbone labile élevé, voir 2.3). La dénitrification est reconnue comme le seul puits biologique significatif (Chapuis-Lardy et al., 2007 ; Vieten et al., 2008).

2.3. VARIABLES DIRECTRICES

La production et la consommation de protoxyde d'azote dans les sols, comme expliqué ci-dessus, résultent majoritairement de processus microbiens, eux-mêmes contrôlés par les différents facteurs qui influencent l'activité des micro-organismes.

Plusieurs revues traitant de ces variables directrices en sols agricoles ont été publiées durant les quinze dernières années (Dobbie et al., 1999 ; Smith et al., 2003 ; Stehfest et Bouwman, 2006 ; Chapuis-Lardy et al., 2007 ; Snyder et al., 2009 ; Hénault et al., 2012 ; Rees et al., 2013), ainsi que de nombreux articles. Malgré la disponibilité de littérature sur le sujet, il persiste contradictions et incertitudes, qui seront discutées dans la suite de cet écrit.

2.3.1. Conditions pédoclimatiques

2.3.1.1. Degré de saturation

Le degré de saturation en eau du sol est souvent traduit par le « *Water-Filled Pore Space* » (WFPS), qui représente la fraction porale du sol remplie d'eau. Il est défini comme suit (Équation 1) :

Équation 1

$$WFPS (\%) = \frac{\theta_v}{P} * 100,$$

où θ_v est la teneur en eau volumétrique (m³.m⁻³) et P est la porosité totale (m³.m⁻³).

Cette variable influence directement les conditions d'oxygénation des pores du sol et les échanges gazeux, et est utilisée dans de nombreuses études concernant les émissions de protoxyde d'azote par les sols. En effet, le WFPS est considéré comme un indicateur adéquat de l'activité microbienne, car il informe sur la disponibilité en eau et en oxygène (Linn et Doran, 1984 ; Robertson et Groffman, 2007).

La Figure 3 présente l'évolution des processus microbiens d'intérêt en fonction du contenu en eau. Elle montre que le taux de nitrification optimal est atteint pour un WFPS de 60% (Linn et Doran, 1984). Une telle observation a également été mise en évidence dans d'autres expériences, en laboratoire sur des échantillons de sol, en mesurant un taux maximal de respiration aérobie des populations nitrifiantes à cette valeur (Bateman et Baggs, 2005). En effet, dans ces conditions, à la fois l'eau et l'oxygène libre sont disponibles pour les micro-organismes. En-deçà de 60%, la quantité d'eau disponible devient limitante, et en-dessous de 20%, l'activité microbienne est inhibée (Smith et al., 2003). Au-delà de 60%, la disponibilité en oxygène libre diminue et les zones de conditions anaérobies dans le sol deviennent plus importantes.

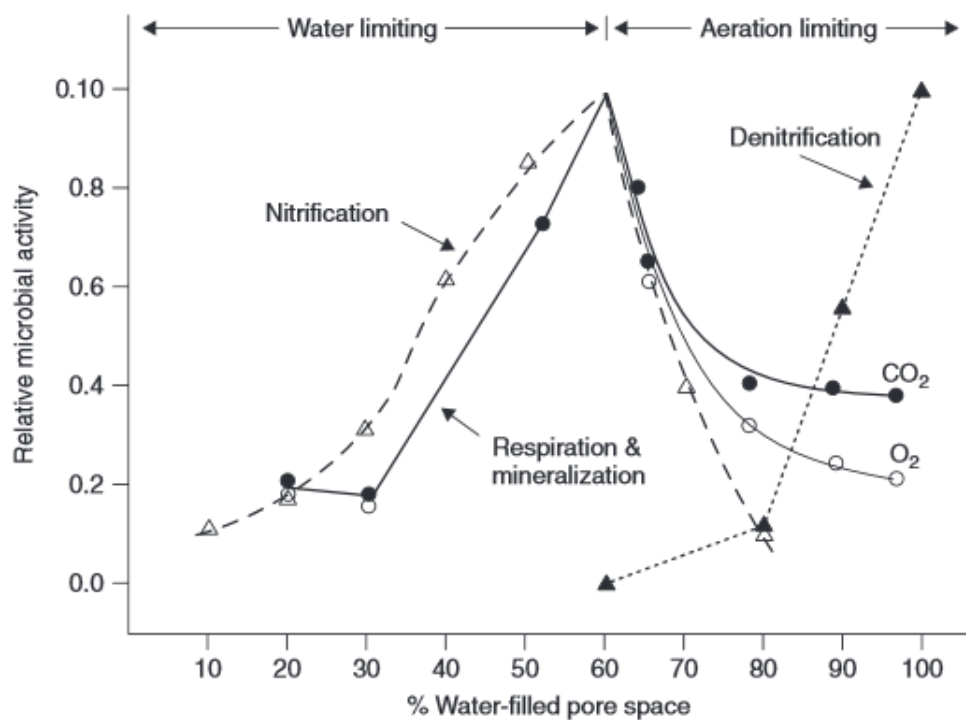


Figure 3 - Activité microbienne relative en fonction du WFPS (Linn et Doran, 1984)

Il en résulte que les contributions des deux principaux mécanismes d'émission, la nitrification et la dénitrification, changent en fonction du WFPS (Bateman et Baggs, 2005 ; Figure 4). Les émissions de N₂O devraient devenir plus importantes lorsque le WFPS augmente, avec une évolution exponentielle due à la dénitrification au-delà de 60% (Smith et al., 1998 ; Dobbie et al., 1999).

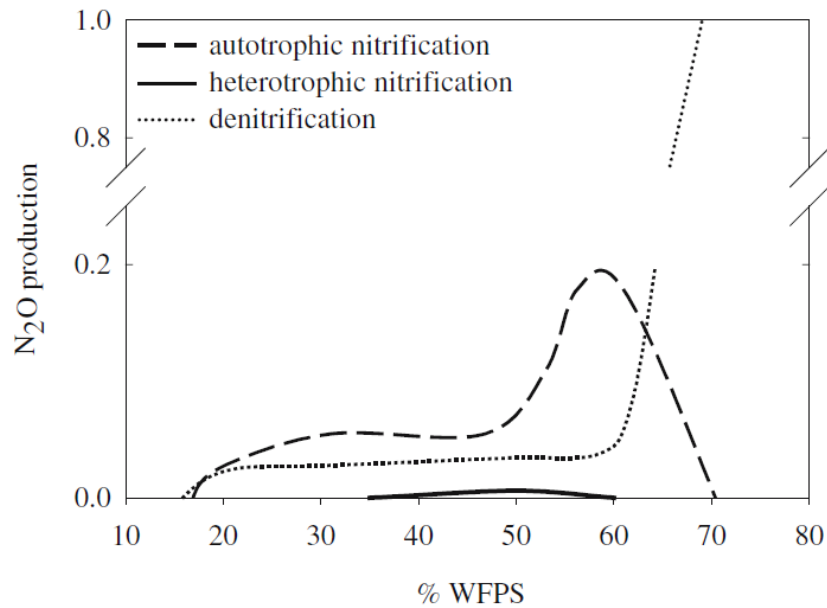


Figure 4 - Modélisation des contributions de la nitrification autotrophique et hétérotrophique, et de la dénitrification (Bateman et Baggs, 2005)

Ceci n'est toutefois pas nécessairement observé : Laville et al. (2011), sur base d'expériences faites en laboratoire, ont observé qu'au-delà d'un WFPS de 70%, les émissions diminuaient. Castellano et al. (2010) ont observé, lors du drainage libre d'échantillons de sol, une distribution gaussienne des flux en fonction du WFPS. Des mesures *in situ* ont permis de mettre en évidence le même phénomène (Smith et al., 2003 ; Flechard et al., 2007 ; Figure 5) : aucune émission de N₂O n'a été détectée au-delà d'un WFPS de 85-90%. Ceci s'explique par le fait que le N₂O produit ne peut diffuser dans le sol, celui-ci étant quasi saturé en eau, et est donc complètement réduit en N₂ (Chapuis-Lardy et al., 2007).

Des mesures réalisées en prairies de fauche (Dobbie et al., 1999 ; Flechard et al., 2007 ; Van Der Weerden et al., 2012) ou en sols cultivés (Skiba et Ball., 2002 ; Adviento-Borbe et al., 2007 ; Laville et al., 2011 ; Saggar et al., 2012) ont corroboré ces observations. Cependant, les études concernées ont également mis en évidence que les émissions observées dans la fourchette de WFPS décrite ci-dessus dépendaient aussi d'autres variables (entre autres la disponibilité en substrat à réduire, apporté par les fertilisants). Ce fait sera discuté dans les paragraphes suivants.

2.3.1.2. Température du sol

La température du sol y contrôle l'activité des micro-organismes, une température plus importante la favorisant (Smith et al., 2003). Cela engendre deux choses : d'une part, dans les zones aérobies et anaérobies, le développement respectif des bactéries nitrifiantes et dénitrifiantes est stimulé ; d'autre part, à cause de l'activité croissante des bactéries, la disponibilité en oxygène libre diminue, accroissant les zones anaérobies, ce qui favorise d'autant plus la dénitrification, et donc la production de N₂O (Flechard et al., 2007).

La Figure 5 est un modèle présentant la réponse du facteur d'émission⁵ d'un sol fertilisé à la température du sol et au WFPS, basé sur des mesures après fertilisation dans dix sites prairiaux européens. Dans une fourchette de contenu en eau non limitant, le facteur d'émission augmente de manière exponentielle avec la température du sol (Flechard et al., 2007), comme l'ont montré Smith et al. (2003).

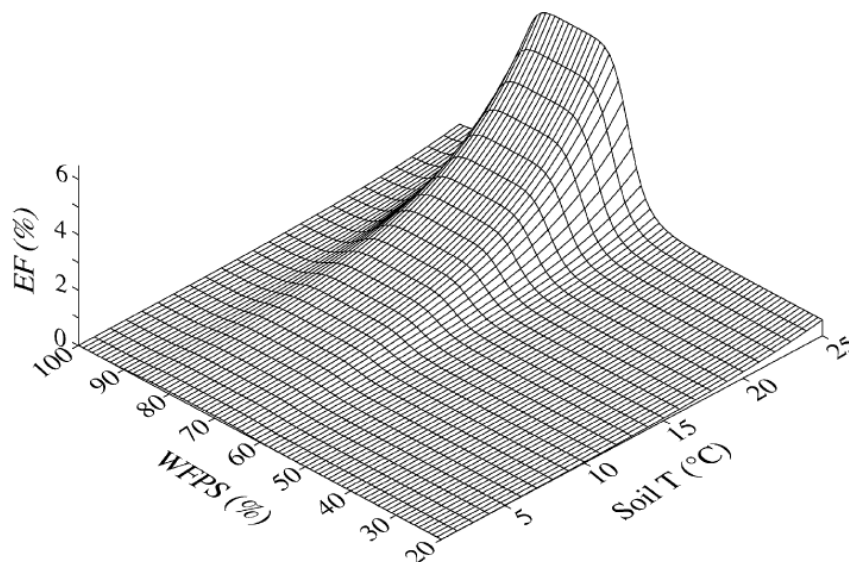


Figure 5 - Réponse du facteur d'émission (EF) d'un sol fertilisé à la température du sol et au WFPS (Flechard et al., 2007)

La même étude s'est penchée sur la relation entre flux de fond⁶ (apport nul de fertilisant azoté) et température du sol, et a montré un comportement similaire, avec en plus une nette tendance pour des flux de N₂O négatifs aux températures inférieures à 10°C (avec un WFPS non limitant). Bien que les facteurs régissant la consommation de protoxyde d'azote soient encore mal connus (Chapuis-Lardy et al., 2007), on peut émettre l'hypothèse que, la dénitrification semblant moins sensible à une baisse de température que la nitrification (Parton et al., 2001 ; de Bruijn et al., 2009), elle est le mécanisme prédominant en-dessous de 10°C et la faible disponibilité en nitrate (pas de fertilisation) entraîne une réduction du N₂O produit en N₂.

Dans une étude sur sol cultivé, un schéma à deux échelles temporelles a été dégagé (Laville et al., 2011). À l'échelle journalière, pour une période de neuf jours sans précipitations ni intervention de l'agriculteur (résolution des mesures : 1,5 h), une corrélation forte entre les flux de N₂O et la température du sol en surface et à 5 cm de profondeur a été observée, suggérant un schéma journalier de flux gouverné par

⁵ Le facteur d'émission a été défini ici comme la pente de la droite de régression des mesures de flux de N₂O en fonction des quantités de fertilisant azoté apportées aux différentes prairies.

⁶ Les flux de fond ont été définis comme étant l'ordonnée à l'origine de la droite de régression des mesures de flux de N₂O en fonction des quantités de fertilisant azoté apportées aux différentes prairies. Les flux de fond correspondent donc à un apport nul de fertilisant.

cette variable. A l'échelle saisonnière, par contre, la corrélation est plus faible car les flux semblent dépendre plus fortement du contenu en nitrate du sol et du WFPS.

La température semble donc exercer un certain contrôle sur les flux de protoxyde d'azote, pour autant que d'autres variables plus influentes n'interviennent pas.

2.3.1.3. Texture et structure du sol

La texture d'un sol est définie par les dimensions des particules et leurs proportions relatives. Des classes texturales permettent de classer les sols selon le pourcentage de sable, limon et argile. La structure, quant à elle, est déterminée par l'agencement des particules du sol en agrégats. La taille et la forme des agrégats dépendent notamment de la présence de micro-organismes et de racines, ainsi que des contraintes climatiques et mécaniques exercées sur le sol.

Ces deux caractéristiques ont un impact sur les flux de protoxyde d'azote, car en déterminant la taille des pores et leur connectivité, elles influencent directement le comportement de l'eau et les conditions d'oxygénation au sein du sol.

En effet, dans les sols à texture plus fine, les conditions anaérobies se développent à des contenus en eau moins élevés que dans ceux de texture plus grossière, et se maintiennent plus longtemps (Gödde et Conrad, 2000 ; Parton et al., 2001 ; Stehfest et Bouwman, 2006). Cela peut conduire à des émissions de N₂O plus élevées, comme l'ont montré plusieurs études basées sur des mesures *in situ* en prairie de fauche et en culture (Bouwman et al., 2002 ; Skiba et Ball, 2002 ; Chatskikh et al., 2005).

Concernant la structure, Van der Weerden et al. (2012) ont mis en évidence en prairie de pâturage qu'une macroporosité importante entraînait un drainage plus rapide du sol et donc une durée réduite des conditions anaérobies après précipitations, engendrant des émissions moins élevées. Broeckx et al. (2011) ont fait des observations similaires. Skiba et Ball (2002) ont quant à eux montré un lien entre une porosité totale faible et des émissions de N₂O importantes.

Cela étant, les mesures d'émissions annuelles en sols cultivés en Belgique ont montré que l'influence de la texture du sol était de moindre importance comparée à celle des pratiques agricoles, comme la fertilisation ou la compaction engendrée par le trafic (Goossens et al., 2001 ; Mosquera et al., 2007).

2.3.1.4. pH du sol

La littérature scientifique fait état de production de protoxyde d'azote plus importante dans les sols à pH acide. Les micro-organismes nitrifiants autotrophes restent actifs à bas pH, et il est supposé que les nitrifiants hétérotrophes contribuent également à la nitrification dans de telles conditions (De Boer et Kowalchuk, 2001). Ce mécanisme est donc peu impacté par le pH du sol.

La dénitrification, quant à elle, semble être le processus le plus sensible au pH. Bien qu'il n'y ait pas de lien direct entre le pH du sol et l'activité des micro-organismes

dénitrifiants (Simek et al., 2002), l'acidité du sol influence l'induction enzymatique : l'enzyme N₂O-réductase est inhibée par un pH acide et le ratio de production N₂O/N₂ est négativement corrélé au pH du sol (Chapuis-Lardy, 2007 ; Liu et al., 2010).

Ces déductions viennent majoritairement d'études menées en laboratoire, car il est difficile de comparer des sols de différents pH *in situ* sans que d'autres variables, comme la texture du sol ou la matière organique, entrent en compte. Une étude s'y est pourtant intéressée, en mesurant l'impact d'une modification de pH en prairie : une corrélation négative du ratio N₂O/(N₂O+N₂) avec le pH du sol a été observée (Cuhel et al., 2010).

2.3.1.5. Contenu du sol en azote minéral

L'azote minéral du sol comprend notamment l'ammonium (NH₄⁺) et le nitrate (NO₃⁻) et provient principalement de la minéralisation des composés organiques et des apports de fertilisant. L'ammonium et le nitrate sont les substrats de base des mécanismes de nitrification et de dénitrification, car ils servent respectivement de donneur et d'accepteur d'électrons (Figure 1). Il est donc logique de trouver une corrélation entre leur disponibilité dans le sol et la production de protoxyde d'azote (Conrad et al., 1996). Plusieurs études *in situ* ont montré que les flux de N₂O étaient bien corrélés avec plusieurs variables, la principale étant la disponibilité en azote minéral du sol (Adviento-Borbe et al., 2007 ; Laville et al., 2011 ; Wang et Dalal, 2015).

L'apport de nitrate ou d'ammonium à une culture peut prendre différentes formes, ce qui a une influence sur les mécanismes d'émissions et les échanges de N₂O observés. Cette question est discutée au point 2.3.2.2 (p. 16).

2.3.1.6. Contenu du sol en carbone labile

Le carbone labile est la fraction carbonée du sol dont le temps de dégradation est le plus court (quelques semaines à quelques années) et en sols cultivés, il provient majoritairement de la dégradation des résidus de culture ou des fertilisants organiques. Il s'agit de la source de carbone la plus importante pour les micro-organismes hétérotrophes, comme c'est le cas des dénitrifiants et de certains nitrifiants. Le carbone labile intervient également dans la dénitrification en tant que source d'électrons pour la chaîne d'oxydo-réduction génératrice d'énergie⁷.

Un contenu élevé en carbone labile favorise donc les mécanismes de nitrification hétérotrophe et de dénitrification, pouvant générer une production de N₂O. En effet, dans de telles conditions et si les substrats azotés minéraux (ammonium et nitrate) sont disponibles, l'activité des micro-organismes est stimulée et la consommation d'oxygène par les bactéries nitrifiantes engendre une production de N₂O et de

⁷ Les bactéries dénitrifiantes sont hétéro(chimio)organotrophes, ce qui veut dire que leurs sources de carbone et d'électrons sont des molécules organiques. Le carbone labile remplit ces deux rôles.

nitrate, et une augmentation des zones anaérobies, favorisant la dénitrification (Del Grosso et al., 2000 ; Bouwman et al., 2002 ; Senbayram et al., 2012 ; Van Zwieten et al., 2013).

Cependant, si un contenu élevé en carbone labile est combiné à de faibles teneurs en azote inorganique, on peut observer une consommation de N_2O et donc des flux faibles ou négatifs. D'une part, la nitrification est impactée par la non-disponibilité en ammonium ; d'autre part, la dénitrification se sert du N_2O comme accepteur d'électrons, à défaut d'avoir du nitrate, et le réduit en N_2 (Mathieu et al., 2006 ; Chapuis-Lardy et al., 2007).

Le rôle du contenu du sol en carbone labile dépend donc étroitement de celui en azote minéral, ce qui déterminera l'influence sur les flux de N_2O des différents types de fertilisants (voir 2.3.2).

2.3.1.7. Cycles gel/dégel

En sols cultivés, les émissions hivernales de GES, et notamment de protoxyde d'azote, peuvent représenter jusqu'à 50% du bilan annuel selon les conditions climatiques (Flessa et al., 1994 ; Kaiser et al., 1998), malgré une activité microbienne réduite à cause des basses températures (Laville et al., 2011). Cependant, les phénomènes hivernaux comme les cycles gel/dégel constituent une variable peu étudiée *in situ* car elle ne peut s'observer que sous certains climats. Son influence sur les flux de protoxyde d'azote a surtout été mise en évidence lors d'expériences en laboratoire, et les connaissances à ce sujet restent limitées (Goldberg et al., 2008).

Dans une étude *in labo* sur des colonnes de sol dont la température était contrôlée artificiellement, Teepe et al. (2001) ont observé des émissions durant les périodes de sol gelé et durant les épisodes de dégel :

- Dans le sol gelé, les micro-organismes présents dans les films d'eau non gelée sont toujours actifs (Figure 6). Dans ces films, ils sont isolés d'un apport en oxygène. Par contre, la disponibilité en carbone labile est plus élevée car le gel ayant tué une partie des bactéries, la compétition est moins importante. Ces conditions favorisent la dénitrification et, combinées à une basse température à laquelle la N_2O -réductase peut être sensible (de Bruijn et al., 2009), favorisent la production de N_2O . De plus, du N_2O peut être formé dans les couches de sol plus profondes non gelées. Les émissions à la surface seraient dues à l'échappement d'une partie du gaz par les fissures dans le sol gelé.
- Durant le dégel du sol, des émissions ont également été observées. Deux hypothèses explicatives ont été émises par Teepe et al. (2001) : A) la barrière de diffusion que formait la glace disparaît, permettant au N_2O produit durant la période de gel de s'échapper, et B) la fonte de l'eau gelée engendre des conditions anaérobies idéales pour la dénitrification dans les couches les plus en surface.

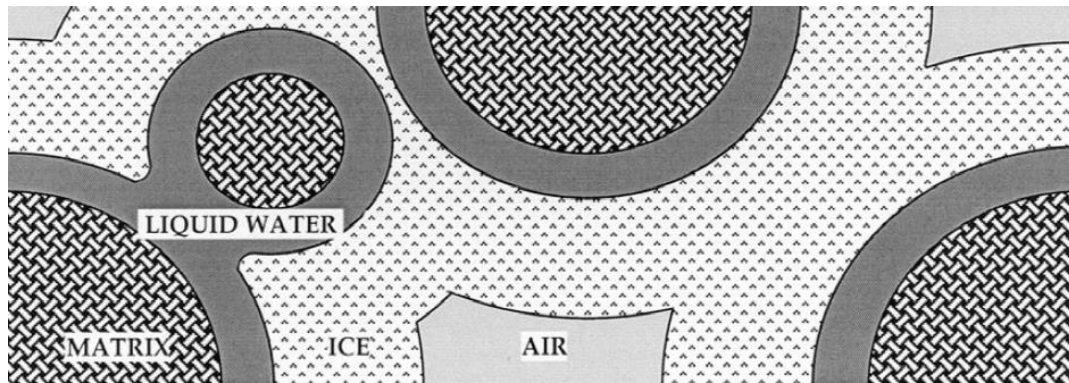


Figure 6 - Représentation schématique du sol à l'état gelé (Teepe et al., 2001)

D'autres études menées sur des échantillons de sol soumis à des conditions climatiques naturelles (Wagner-Riddle et al., 2008) ou directement *in situ* sur des sols cultivés (Furon et al., 2008) ont déterminé que l'origine des flux lors du dégel était un pic de dénitrification dans les couches superficielles du sol plutôt que la libération de N_2O accumulé durant le gel, privilégiant donc l'hypothèse B de Teepe et al. (2001).

2.3.2. Pratiques agricoles

Les pratiques agricoles peuvent affecter les émissions de protoxyde d'azote soit en agissant sur la disponibilité en azote et en carbone, soit en modifiant les caractéristiques du sol, ce qui influence la nitrification et la dénitrification.

2.3.2.1. Taux d'application de fertilisant

L'azote est un élément essentiel au développement et à la croissance des plantes, qu'elles peuvent accumuler sous forme d'acides aminés et de protéines. Une pratique agricole permettant de répondre aux besoins en azote des cultures est l'application de fertilisant par l'agriculteur. Le taux d'application est défini comme étant la quantité de fertilisant azoté (minéral ou organique) apporté à une culture par unité de surface et de temps, compte non tenu d'un quelconque fractionnement de l'apport total sur la saison culturale.

Bouwman et al. (2002), après compilation de mesures de flux de protoxyde d'azote de 139 études différentes, ont mis en évidence une tendance générale à l'augmentation importante des émissions de N_2O cumulées sur la saison de culture avec le taux d'application de fertilisant azoté, car la fertilisation augmente la disponibilité en azote minéral. Une telle observation a également été rapportée par d'autres revues et études (Stehfest et Bouwman, 2006 ; Snyder et al., 2009 ; Laville et al., 2001 ; Hénault et al., 2012 ; Plaza-Bonilla et al., 2014). Le taux de fertilisation semble donc être une variable déterminante.

Grant et al. (2006) apportent cependant une nuance. En modélisant les flux de protoxyde d'azote sur base de mesures micro-météorologiques, ils concluent que la relation entre les flux de N_2O et les apports d'azote durant la saison de culture

dépend des apports antérieurs de fertilisants et des reliquats azotés dans le sol, car ils influencent la capacité d'assimilation de la parcelle cultivée. Il faudrait donc prendre en compte l'azote déjà présent dans le sol.

Plus récemment, une étude a proposé une approche différente, intéressante pour la mise en place de stratégies de mitigation (Lebender et al., 2014).

En considérant les émissions de N₂O par rapport au rendement en grain sur une culture de froment d'hiver, ils obtiennent une fonction hyperbolique avec un minimum d'émissions rapportées au rendement (Figure 7). Au-delà de ce minimum, le rendement augmente peu ou plus du tout avec le taux d'application alors que les émissions continuent de croître. Cela signifie qu'une fois que les besoins de la culture sont dépassés (c'est-à-dire une fois que le rendement cesse d'augmenter), l'azote non utilisé par les plantes contribue aux émissions de N₂O (McSwiney et Robertson, 2005).

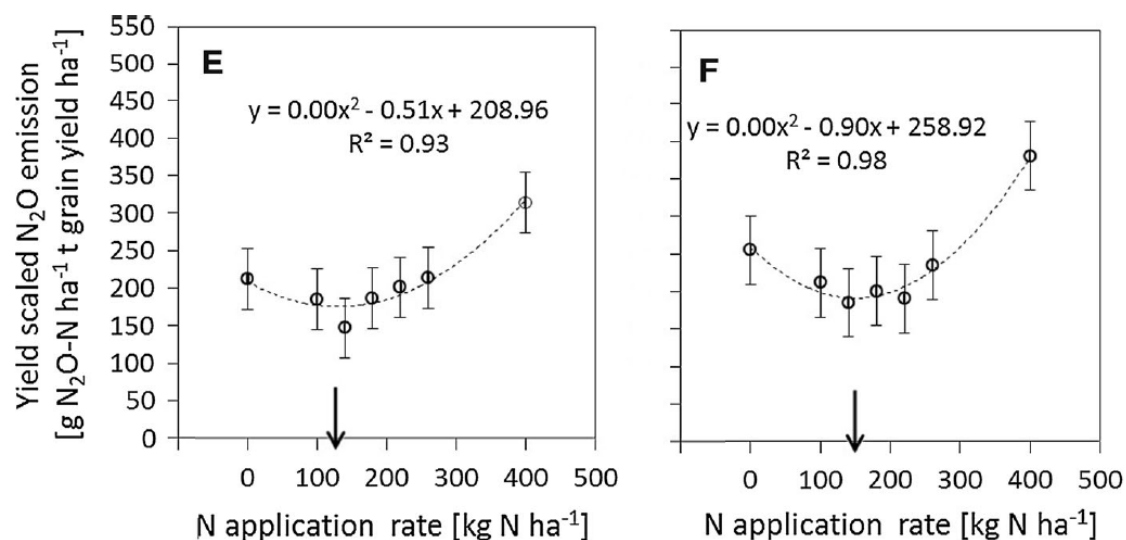


Figure 7 - Relation entre le taux d'application de fertilisant et les émissions rapportées au rendement en grain de froment d'hiver sur deux parcelles. Les flèches représentent le taux d'application engendrant des émissions minimales par rapport au rendement (Lebender et al., 2014)

Les études citées ci-dessus ne prennent en compte que les émissions qui se produisent directement sur le site d'épandage. Une étude s'est intéressée aux émissions sur les sites de déposition (après entraînement par les eaux ou volatilisation) et a montré qu'en comparaison avec un apport nul, l'ajout de fertilisant azoté engendrait des émissions « *off-site* » non négligeables (Wang et Dalal, 2015). Cette information permet un regard plus complet sur les émissions générées par l'agriculture suite à l'apport de fertilisation azotée.

2.3.2.2. Type de fertilisant

Le type d'engrais azoté utilisé pour augmenter le rendement d'une culture peut influencer les émissions de N_2O par cette dernière, et ce pour trois raisons :

- i. Selon la forme de l'azote présent dans le fertilisant (ammonium, nitrate ou azote organique), il sera plus ou moins rapidement disponible et utilisé par les bactéries, et favorisera plutôt la nitrification ou la dénitrification.
- ii. La présence de carbone organique rapidement dégradable dans le fertilisant favorisera l'activité micro-organique liée à la production de N_2O .
- iii. Le fertilisant pourrait, lors de son épandage, modifier certaines caractéristiques du sol, comme la teneur en eau ou le pH, ce qui pourrait influencer les émissions par la parcelle cultivée.

Dans une expérimentation en laboratoire sur des échantillons provenant de sols cultivés, Velthof et al. (2003) ont étudié l'effet sur les émissions de N_2O de neuf types de fertilisants minéraux et organiques. Les pics d'émission les plus importants correspondaient aux engrais à haute teneur en N inorganique ou organique facilement minéralisable, et haute teneur en C facilement minéralisable. Parmi les fertilisants d'origine animale, le lisier de porc était l'engrais engendrant les émissions les plus importantes quelques jours après l'apport, car contenant plus de carbone labile et d'azote disponible que les autres, et plus liquide donc permettant une meilleure répartition du C et du N dans la matrice du sol.

Cette même étude a également relevé que les émissions générées par les autres fertilisants, bien que moins intenses durant les premiers jours, duraient plus longtemps après application. Ce phénomène peut être attribué à une succession d'étapes dans le temps : la minéralisation de la matière organique, la nitrification (production de nitrate par oxydation de l'ammonium) et la dénitrification (réduction du nitrate) (Chadwick et al., 2000). Des observations similaires ont été tirées de l'expérience de Van Zwieten et al. (2013) qui s'intéressait aux déjections de volaille.

Si les conditions du sol sont propices à la dénitrification (c'est-à-dire avec un WFPS suffisamment élevé), les émissions de parcelles fertilisées au nitrate pourraient être plus importantes que celles auxquelles aura été apporté de l'ammonium. En conditions de sol plutôt sec, c'est le contraire, car la nitrification est favorisée par rapport à la dénitrification (Laville et al., 2011).

L'influence du type de fertilisant ne semble cependant pas se manifester sur le long terme. En effet, il apparaît qu'après établissement du bilan de N_2O échangé par une culture, d'autres variables priment dans le contrôle des émissions, comme le taux d'application de fertilisant, le type de culture en place, les événements climatiques ainsi que le pH du sol (Stehfest et Bouwman, 2006). Cette observation est corroborée par l'étude *in situ* de Plaza-Bonilla et al (2014) : bien que les dynamiques d'émission soient différentes juste après épandage, aucune différence significative dans le bilan

après plusieurs années n'a été observée entre un engrais azoté minéral et un engrais organique d'origine animale (lisier de porc), suggérant une absence d'effet à long terme du type de fertilisant sur les flux.

A l'avenir, il serait intéressant de tester différents engrais sur des cultures *in situ* plutôt qu'en laboratoire, et d'examiner leurs effets sur les émissions de protoxyde d'azote ainsi que sur le rendement, afin d'inclure l'intérêt pour l'agriculteur dans les stratégies de mitigation.

2.3.2.3. Type de culture

Différents types de cultures, soumises à des conditions pédologiques et climatiques semblables, pourraient engendrer des bilans de protoxyde d'azote différents, selon la manière dont les plantes interviennent dans le cycle de l'azote, que ce soit en prélevant ou en étant en partie minéralisées dans le sol après récolte. Cependant, il existe peu d'études à long terme permettant de comparer des cultures entre elles et d'effectuer des bilans annuels (Snyder et al., 2009).

En comparant les bilans obtenus par plusieurs études, Stehfest et Bouwman (2006) ont déterminé que les cultures de légumineuses⁸ émettaient plus de N₂O que les cultures de céréales, elles-mêmes émettant plus que d'autres types de culture. Concernant les légumineuses, les bilans importants observés pourraient venir de l'incorporation des résidus après récolte, constituant ainsi un apport d'azote organique pour la culture suivante (Dick et al., 2006 ; Mosier et al., 2006). D'autres études s'y intéressant ont au contraire observé des flux positifs très faibles, voire des flux négatifs (Gatzel et Stahr, 2001), et semblent donc n'avoir pas pris en compte la période de décomposition des résidus suivant la récolte. Il est à noter que si l'incorporation des résidus de légumineuses engendre des émissions importantes, cela peut permettre de réduire l'apport en fertilisant minéral pour la culture suivante et ainsi peut-être mener à une réduction du bilan global d'une rotation de cultures (Schwenke et al., 2015).

Wang et Dalal (2015) suggèrent qu'il est également important de considérer les périodes de sol nu lors de l'établissement des bilans, car des flux non négligeables peuvent être observés durant les périodes hivernales sans culture.

Enfin, il est aussi intéressant de se pencher sur les cultures intermédiaires pièges à nitrate (CIPAN). Ces intercultures sont le plus souvent mises en place pour lutter contre les pertes en nitrate par lixiviation et contre la battance et l'érosion des sols causées par les précipitations sur sol peu couvert. Leur impact sur les émissions de gaz à effet de serre est souvent peu considéré (Bodson et Vandenberghe, 2013). Une CIPAN, en réduisant la teneur en nitrate du sol, peut mener à une réduction des émissions de N₂O durant sa croissance (Mitchell et al., 2013). Cependant, elle peut

⁸ Plantes capables de fixer le N₂ suite à une symbiose avec une bactérie, et contenant beaucoup de protéines et donc d'azote.

avoir une influence toute autre lors de sa décomposition à la surface du sol ou après son incorporation à la terre (Sanz-Cobena et al., 2014) : la disponibilité de matière organique contenant carbone et azote stimule les activités microbiennes dont la nitrification et la dénitrification.

Des recherches plus approfondies sont à mener afin d'étudier plus précisément, à l'échelle de l'écosystème agricole, l'effet des légumineuses et des CIPAN sur les émissions de N_2O ainsi que l'impact du retour au sol des résidus de culture. Dans ce cadre, il serait également intéressant de se pencher sur les émissions d'autres gaz à effet de serre pour établir des bilans globaux, et ainsi prendre en compte la totalité de la problématique des émissions dans la mise en place de stratégies de mitigation.

2.3.2.4. Labour

Le travail du sol peut avoir un impact sur sa structure et sa porosité, et ainsi modifier les conditions d'aération des pores et la manière dont il retient l'eau, ce qui pourrait avoir des conséquences non négligeables sur la production de N_2O par les micro-organismes du sol.

Plusieurs études à long terme (plusieurs années) se sont penchées sur l'impact de différentes modalités de travail du sol, sans qu'une tendance générale puisse être dégagée (Snyder et al., 2009 ; van Kessel et al., 2013). En effet, certains articles parlent d'émissions cumulées plus importantes pour des cultures labourées (van Kessel et al., 2013 ; Plaza-Bonilla et al., 2014 ; Wang et Dalal, 2015), alors que d'autres ont observé le contraire (Skiba et al., 2002). Il est donc difficile de déterminer l'effet du travail du sol sur le long terme.

Pour trouver des éléments de réponse, il serait intéressant de déterminer si le retournement de la terre d'un sol cultivé engendre des effets directs, c'est-à-dire à court terme (dans les jours ou semaines qui suivent), notamment via l'incorporation des résidus de culture qui vont alors être minéralisés dans le sol et augmenter la disponibilité en C et en N (Laville et al., 2011). Pour réaliser de telles observations, un système de mesure à haute définition temporelle est nécessaire. Il serait également pertinent d'étudier l'influence à long terme du labour sur les communautés de micro-organismes producteurs de N_2O : les modes de travail du sol et de gestion des résidus de culture qui favorisent le développement des micro-organismes, comme le labour réduit, peuvent montrer des taux d'émission plus importants à long terme (Jahangir et al. 2011).

Notons enfin que le travail du sol, de par le passage de machines agricoles, peut également engendrer une réduction de l'espace poral et altérer les conditions d'aération en faible ou moyenne profondeur : on peut s'attendre à ce que la compaction ait un impact sur les émissions de N_2O en favorisant la dénitrification (Mosquera et al., 2007), phénomène cependant peu évoqué par les directives européennes et wallonnes.

2.3.3. Caractéristiques des flux

2.3.3.1. Variabilité temporelle

En culture, les émissions sont essentiellement caractérisées par des flux continus et faibles (flux d'arrière-plan ou de « *background* ») avec des pics courts et intenses se produisant de manière sporadique (Groffman et al., 2009). Ces deux dynamiques très différentes obéissent aux variables détaillées au point 2.3.

Les pics d'émissions peuvent contribuer à plus de 50% des flux tout en se concentrant sur moins de 10% du temps et sont généralement déclenchés par une modification importante et brusque de variables déterminantes dans la production de N₂O (Butterbach-Bahl et al., 2013). Les études ayant traité du sujet s'accordent à dire que les augmentations de l'azote disponible, du carbone labile disponible ou du WFPS sont les principaux facteurs déclencheurs. Les pics se produisent peu de temps après ces perturbations, peuvent durer un ou plusieurs jours (Clayton et al., 1997) et peuvent être animés d'une fluctuation interne (Smith et Dobbie, 2001).

Les émissions d'arrière-plan, quant à elles, sont des flux faibles, positifs ou négatifs, qui se produisent de manière continue tout au long de l'année selon l'activité des micro-organismes producteurs de N₂O. Elles sont différentes d'un site à l'autre selon les caractéristiques pédoclimatiques et les modalités de gestion de la culture (van Groenigen et al., 2004). Sur un même site, les flux de *background* peuvent évoluer en fonction des variations des variables directrices, comme c'est le cas, par exemple, de la température à l'échelle journalière (Laville et al., 2011 ; Figure 8), ce qui peut avoir une influence sur les valeurs mesurées selon le moment de prise de données.

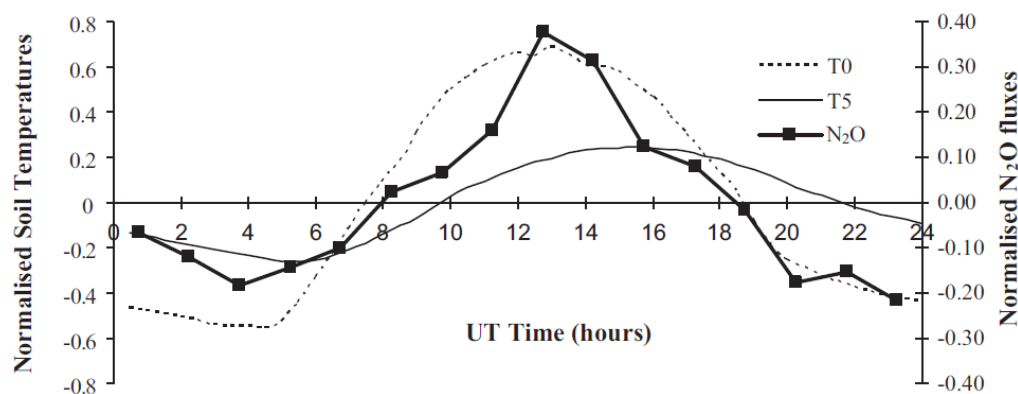


Figure 8 - Variations journalières moyennes des flux de N₂O et de la température du sol (Laville et al., 2011)

2.3.3.2. Variabilité spatiale

Plusieurs études ont mis en évidence une variabilité spatiale importante concernant les flux de N₂O à l'échelle d'une parcelle agricole (Glatzel et Stahr, 2001 ; Mathieu et al., 2006 ; Flechard et al., 2007 ; Groffman et al., 2009 ; Hénault et al., 2012), comme le montre la Figure 9 présentant (a) une expérience réalisée sur 36 échantillons prélevés

sur une parcelle cultivée de 20m x 20m et (b) des mesures de 45 points sur une parcelle de prairie de 25m x 10m. Les endroits présentant des taux d'émission élevés sont qualifiés de « *hot spots* » et contribuent de manière significative aux émissions d'un écosystème (van den Heuvel et al., 2009).

Il est présumé que cette variabilité est due à l'hétérogénéité des conditions du sol, qui est causée, selon Mathieu et al. (2006), par une répartition inégale de nitrate et une topographie légèrement irrégulière influençant l'humidité du sol, ce qu'ont également déduit van den Heuvel et al. (2009). Cependant, une autre étude a montré que la variabilité spatiale n'était pas le seul fait de l'hétérogénéité des conditions physico-chimiques, mais était aussi le résultat d'une distribution horizontale inégale de l'abondance des micro-organismes producteurs de N₂O (Jahangir et al., 2011).

Cette variabilité spatiale peut mettre à mal une expérience *in situ* : Glatzel et Stahr (2001) n'ont pu mettre en évidence aucune différence significative entre les traitements testés à cause des différences très importantes entre les chambres de mesure sur les parcelles expérimentales.

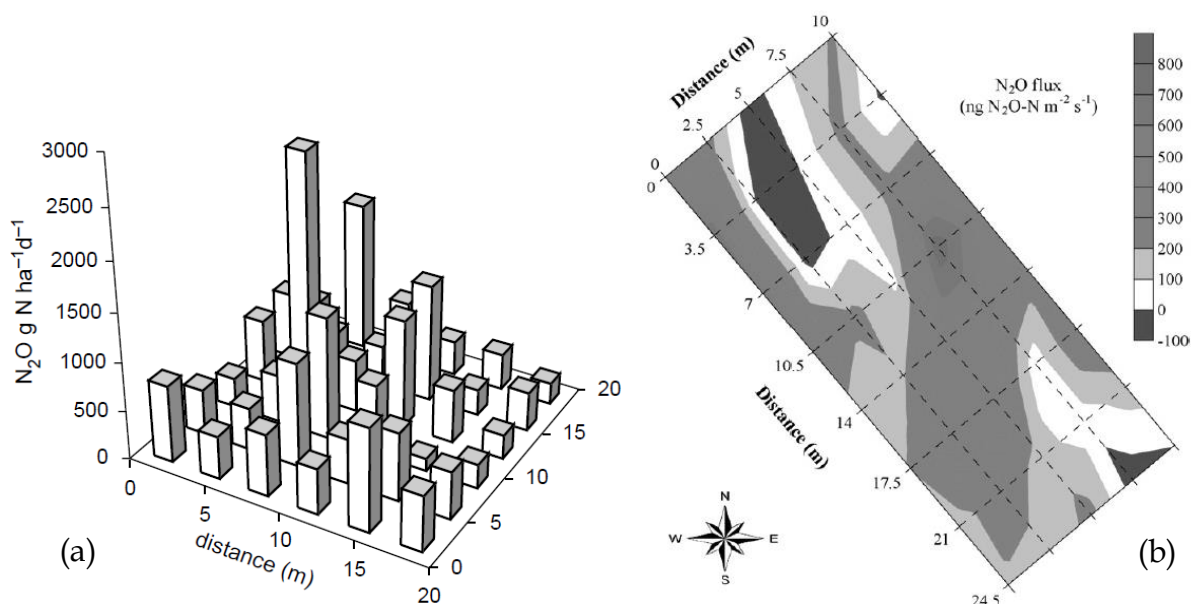


Figure 9 - Variabilité spatiale des flux de N₂O (a) en parcelle cultivée à gauche (Mathieu et al., 2006) et (b) en prairie à droite (Flechard et al., 2007)

Le constat de cette variabilité importante, tant temporelle que spatiale, pose la question de l'intégration, sur une période de mesure et sur un écosystème cultural, de mesures ponctuelles réalisées avec des chambres, comme c'est le cas d'une lourde majorité des études citées ci-avant. Cette problématique sera abordée au point 2.4.2.

2.3.4. Questions non résolues

Suite à cette revue des connaissances actuelles, plusieurs points d'interrogation ont été identifiés et nécessitent une étude approfondie pour être résolus :

- La dynamique journalière des flux de *background* de N₂O liée à la température, identifiée dans certaines expérimentations, est-elle différente selon la saison ? Est-elle différente selon la biomasse de la culture en place ?
- Quel est l'impact à long terme du mode de travail du sol sur les communautés micro-organiques nitrifiantes et dénitrifiantes et leur abondance (nécessité d'approfondir la question) ? Le retournement du sol a-t-il des effets à très court terme sur les émissions de N₂O ? Quel est l'impact sur les flux des résidus de culture, selon qu'ils sont laissés à la surface du sol ou qu'ils sont enfouis dans la terre ?
- Quels sont les facteurs d'émission (N₂O émis par rapport à l'azote déjà présent dans le sol et à l'azote ajouté par fertilisation) de différentes cultures de production en Belgique (froment d'hiver, maïs, betterave, pomme de terre,...) ? Quel est l'impact d'une culture de légumineuse ou d'une CIPAN (et de la méthode employée pour sa destruction) dans le bilan d'émission de N₂O d'une rotation ?
- L'impact des cycles gel/dégel sur les émissions de N₂O est-il le même en labour conventionnel et en labour réduit ? Est-il le même selon que le sol est nu ou couvert ?
- Quel est l'impact des variables climatiques et des pratiques agricoles citées ci-dessus sur les autres gaz à effet de serre impliqués en agriculture⁹, à savoir le CO₂ et le CH₄ ?

2.4. TECHNIQUES DE MESURE

L'amélioration de la compréhension des mécanismes liés aux émissions de N₂O et la résolution des questions posées ci-avant nécessitent la mise en place de méthodes de mesure fiables. Plusieurs types de mesure existent, allant des méthodes simples d'enceintes fermées aux méthodes dites micro-météorologiques, de divers degrés de complexité. Les techniques les plus couramment utilisées pour mesurer les échanges de N₂O entre l'atmosphère et les écosystèmes sont les chambres fermées et la covariance de turbulence. Il en existe d'autres (sondes souterraines, « *eddy accumulation* », gradient de flux, etc), mais elles ne seront pas discutées dans ce travail.

⁹ A titre d'exemple, Aubinet et al. (2009) ont observé des émissions de CO₂ causées par la dégradation de résidus de betteraves laissés à la surface du sol.

2.4.1. Chambres fermées

La détermination des flux par chambres fermées consiste à isoler hermétiquement un volume d'air au-dessus de la surface étudiée (de 0,05 à 0,5 m²) et à y mesurer les variations de concentration en N₂O au cours du temps. Pour ce faire, une enceinte à couvercle amovible est placée sur le sol et légèrement enfoncée.

Lorsque le couvercle se ferme, la concentration en N₂O dans l'air enclos varie selon les échanges entre l'air et le sol. Cette variation est mesurée en analysant la concentration au cours du temps. Dans les chambres fermées dites statiques, des échantillons d'air sont prélevés périodiquement à l'aide d'une seringue, pour ensuite être analysés en laboratoire. Dans les chambres dites dynamiques (Figure 10), l'air isolé circule (en circuit fermé) vers un analyseur qui détermine, à intervalle régulier et durant toute la durée de fermeture, la concentration en N₂O.

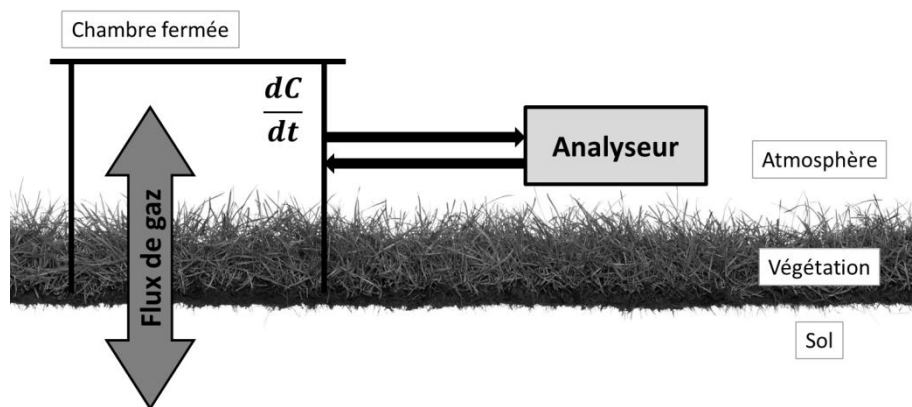


Figure 10 - Représentation schématique d'un système de mesure de flux par chambre fermée dynamique

Le calcul des flux est réalisé sur base de l'évolution de la concentration dans la chambre (Équation 2).

Équation 2

$$F(t) = \frac{V}{A} * \frac{dC}{dt}$$

Dans cette équation, $F(t)$ est le flux dans la chambre (en mol.m⁻².s⁻¹), V est le volume du dispositif (m³), A est la surface au sol de la chambre (m²), C est la concentration en N₂O (mol.m⁻³) et t le temps (s).

Les systèmes de chambres fermées sont soit manuels soit automatisés. Les systèmes manuels nécessitent l'intervention d'un opérateur pour fermer le couvercle de la chambre et, dans le cas des chambres statiques, pour réaliser les prélèvements à la seringue durant la période de mesure. Les systèmes automatisés permettent de s'affranchir d'une présence humaine lors des mesures et de faire des mesures fréquentes (jusqu'à plusieurs par jour). Cependant, la majorité des auteurs cités dans ce travail ont utilisé des chambres manuelles et réalisé leurs mesures de manière mensuelle ou hebdomadaire.

2.4.2. Covariance de turbulence

La covariance de turbulence est une technique micro-météorologique qui, pour quantifier les échanges entre un écosystème et l'atmosphère, se base sur la mesure du transport des molécules par les turbulences de l'air. Pour ce faire, les trois composantes de la vitesse de vent et la concentration en gaz sont mesurées à haute fréquence (de l'ordre de la dizaine de Hz) au-dessus de l'écosystème étudié, généralement grâce au placement d'un mât dépassant l'écosystème de plusieurs mètres, et on en calcule la covariance.

La vitesse du vent est mesurée par le biais d'un anémomètre sonique, et les concentrations via un analyseur de gaz à haute fréquence fonctionnant par spectrométrie d'absorption. Pour mesurer la concentration en N₂O, un laser très précis est nécessaire. Cette technologie n'est disponible que depuis quelques années, mais s'est montrée fiable et permet de mesurer de très faibles flux (Rannik et al., 2015). Les très nombreuses données de l'anémomètre et de l'analyseur doivent ensuite être combinées et traitées afin de calculer les flux. Les détails des traitements et calculs sont donnés dans le troisième chapitre, au point 4.2 (page 40).

Cette technique a deux spécificités qui la différencient des chambres fermées : les mesures de GES sont intégrées sur de grandes surfaces (leur empreinte de mesure peut couvrir un écosystème entier) et elles sont réalisées avec une résolution temporelle importante (généralement semi-horaire).

2.4.3. Comparaison

Considération pratique

D'un point de vue purement pratique, les chambres fermées constituent des systèmes de mesure peu coûteux, car ils peuvent être construits à partir de matériaux abordables. La technique de covariance de turbulence, au contraire, est onéreuse car nécessitant l'utilisation d'analyseurs de N₂O à haute fréquence issus de technologies récentes et des installations plus importantes (enceinte de protection, pompe à haut débit,...) qui peuvent être gourmandes en énergie. De plus, sa mise en œuvre demande une expertise spécifique poussée. Néanmoins, la covariance de turbulence permet un suivi à long terme en intégrant tout l'écosystème et en fournissant des mesures toutes les demi-heures.

Les deux types de mesure de flux de N₂O présentent donc chacun des avantages et des inconvénients, mais il n'est cependant pas question de définir quelle méthode est la meilleure. En effet, il est important de comprendre que chacune a des spécificités qui la rendent plus apte que l'autre à étudier les échanges dans certaines situations et selon différents objectifs ; elles sont complémentaires (Eugster et Merbold, 2015).

Résolution temporelle

La résolution temporelle des flux mesurés par covariance de turbulence est généralement semi-horaire, ce qui permet d'étudier l'impact à très court terme des variables directrices et de capter les pics d'émissions.

Les systèmes manuels de chambres fermées n'offrent pas une telle résolution : les mesures sont effectuées de manière hebdomadaire dans la plupart des cas, ce qui peut entraîner une sous- ou surestimation des flux intégrés sur une saison ou une année (Smith et Dobbie, 2001 ; Kroon et al., 2008). De plus, le moment de la journée durant lequel la mesure est réalisée peut influencer cette dernière et entraîner un biais dans les bilans (Laville et al., 2011). Les systèmes automatisés permettent des résolutions plus élevées (1,5 h pour Laville et al., 2011 ; 4h pour le système de chambres du projet « AgriGES »).

Echelle spatiale

La technique de covariance de turbulence intègre ses mesures sur une grande surface (de l'ordre de l'hectare), pouvant englober l'écosystème, dont les « *hot spots* ». Combinée à une résolution temporelle importante, la grande échelle spatiale de mesure fait de cette technique l'outil idéal pour le suivi à long terme des écosystèmes et le calcul précis des bilans d'émission.

Les chambres fermées, quant à elles, sont adéquates pour l'expérimentation : en couvrant une surface réduite (de l'ordre du dixième de m²), elles facilitent le contrôle des conditions expérimentales et permettent ainsi de mieux appréhender les mécanismes d'émission (Jones et al., 2011).

Terrain et emplacement

La covariance de turbulence nécessite un terrain expérimental homogène, si possible plat, pour être mise en place, c'est-à-dire qu'elle ne peut pas être utilisée n'importe où : elle est mal adaptée aux terrains de topographie hétérogène. De plus, elle ne fonctionne pas lorsque les conditions turbulentes ne sont pas bien développées (par exemple par nuit calme, ou sous la canopée d'une forêt). Cependant, elle possède l'avantage d'être non intrusive en comparaison avec la dimension de la surface étudiée : en surplombant l'écosystème, elle permet la mesure en forêt, en prairie ou en culture, tout en laissant possibles les agissements du gestionnaire de l'écosystème (par exemple, le semis ou le labour de la parcelle agricole).

Les chambres, de par leur taille réduite et la simplicité de leur mise en œuvre, peuvent être placées sur des terrains inaccessibles à la covariance de turbulence. En culture, elles sont difficilement installables sur des surfaces non planes (comme des buttes de pommes de terre) et nécessitent un entretien régulier lorsqu'elles contiennent des plantes (imposant, par exemple, une recoupe du blé pour que le couvercle puisse se fermer). Enfin, lors de leur installation, le plus grand soin doit être pris pour ne pas perturber le sol lors de l'enfoncement de l'enceinte.

2.5. CONCLUSION

La nitrification et la dénitrification ont été identifiées comme les deux processus les plus importants dans la production de N₂O par les sols agricoles. Les variables directrices les plus déterminantes sont le degré de saturation du sol, son contenu en azote minéral et son contenu en carbone labile. La température et les caractéristiques physico-chimiques (texture, structure, pH) sont également des variables à considérer lors de l'investigation des mécanismes d'émission.

Plusieurs questions restées sans réponse ont été mises en évidence. Elles pourront être étudiées dans le futur en utilisant les deux techniques de mesure mentionnées au point précédent, notamment dans le cadre du projet « AgriGES » (chambres fermées automatiques en parcelles d'expérimentation) et du projet « NO(EC)² » (système de covariance de turbulence). Dans le futur, des expérimentations pourraient également être menées dans l'Ecotron actuellement en cours de construction à la faculté de Gembloux Agro-Bio Tech.

La technique de covariance de turbulence, sur le site de l'Observatoire Terrestre de Loncée, devra être privilégiée pour investiguer l'influence des variations journalières de température et l'impact à très court terme du travail du sol, pour mesurer les facteurs d'émission des différents types de culture (CIPAN et légumineuses incluses, selon les choix du gestionnaire de la parcelle), pour étudier l'impact de la gestion des résidus et pour suivre le CO₂ et le CH₄ de concert avec le N₂O (les installations de l'OTL permettant de mesurer les échanges par la culture de ces trois gaz).

Les chambres fermées utilisées pour le projet « AgriGES » permettront, quant à elles, d'étudier l'impact des différentes modalités de travail du sol et de la gestion des résidus sur les émissions de *background* ainsi que sur les pics provoqués par la fertilisation, les précipitations et les cycles de gel/dégel. Des analyses microbiologiques de sol pourraient indiquer un éventuel impact de ces pratiques agricoles sur les micro-organismes impliqués dans la production de N₂O et ainsi aider à la compréhension des phénomènes qui seront observés.

Concernant l'Ecotron, il serait possible d'y tester l'impact de la variation journalière de température, mais également de provoquer des cycles gel/dégel, et ce sur différents types de sol. D'autres questions non abordées dans l'état des connaissances, comme l'impact des herbicides ou des fongicides sur les populations nitrifiantes et dénitrifiantes, pourraient également être investiguées.

Au fur et à mesure de la réalisation de ces études, des stratégies de mitigation pourront être ébauchées, tout en gardant à l'esprit l'importance de ne pas sectoriser la problématique des émissions par les cultures au seul protoxyde d'azote, mais en prenant également en compte les autres impacts environnementaux, comme les autres gaz à effet de serre ou la lixiviation des nitrates.

3. OBJECTIF 2 : ANALYSEUR DE N₂O

3.1. INTRODUCTION

Afin de mettre en œuvre la technique de covariance de turbulence à l'Observatoire Terrestre de Lonzée pour étudier les échanges de N₂O, l'installation d'un analyseur à haute fréquence a été indispensable. Nous avons trouvé nécessaire de consacrer un chapitre à cet analyseur. En effet, d'une part, celui-ci utilise une technologie particulière (laser à cascade quantique), plus complexe que les analyseurs par infrarouge classiques, utilisés pour le CO₂ par exemple; d'autre part, la documentation fournie par le constructeur reste laconique sur certains points si bien qu'une recherche spécifique a dû être menée pour rassembler les informations présentées dans ce chapitre.

La première partie (3.2) est dédiée à la théorie de la spectrométrie d'absorption, technique sur laquelle se base l'instrument de mesure. Ensuite, dans la deuxième partie (3.3), le fonctionnement de l'analyseur est expliqué, en détaillant les éléments du spectromètre et les tâches effectuées par le logiciel de contrôle. Dans la troisième partie (3.4), nous décrivons les installations liées à la mise en place de l'analyseur sur le site expérimental. Nous expliquons également les procédures de suivi effectuées. Enfin, les interrogations subsistantes concernant l'analyseur et sa mise en place sont soulevées, pour tenter d'y apporter une réponse.

3.2. SPECTROMETRIE D'ABSORPTION

3.2.1. Principe théorique

Une molécule est animée de mouvements de rotation et de vibration. Ces mouvements se réalisent à des niveaux discrets d'énergie, qui sont quantifiés et définis pour un composé donné. Une molécule absorbe le rayonnement pour passer d'un niveau d'énergie à l'autre. Comme ces niveaux sont discrets, les quantités d'énergie que la molécule peut absorber, et donc les fréquences de rayonnement, sont bien définies. Chaque composé étant unique, il possède une « signature » d'absorption. La base de données HITRAN (*high-resolution transmission*) répertorie les différentes raies d'absorption pour une quarantaine de molécules présentes dans l'air atmosphérique (Rothman et al., 2013).

La spectrométrie d'absorption se base sur ce principe d'interaction lumière-matière pour identifier et déterminer la concentration de traceurs¹⁰ dans l'atmosphère, et

¹⁰ Le terme traceur désigne tout gaz dont la participation au volume atmosphérique est inférieure à 1%. Dans la suite de cet écrit, ce terme sera utilisé pour désigner les gaz étudiés.

cette technique est largement utilisée pour la mise en place d'analyseurs de gaz à haute fréquence (Güllük et al., 1997). L'air contenant le traceur d'intérêt est pompé vers une cellule d'échantillonnage. Un laser, dirigé vers la cellule, émet un signal de lumière infra-rouge qui va la traverser. Dans la cellule, les molécules du traceur absorbent une partie du rayonnement. À sa sortie, le signal est analysé par un détecteur. Par la comparaison entre le spectre du signal d'entrée et le spectre du signal de sortie, il est possible de déterminer la concentration, qui est fonction de la diminution d'intensité du signal aux longueurs d'onde correspondant aux raies d'absorption du traceur.

La diminution d'intensité à travers l'échantillon de gaz suit la loi exponentielle de Beer-Lambert (Équation 3). Dans cette équation, I_L est l'intensité du signal (d'intensité initiale I_{in}) après une distance parcourue L (m) dans l'échantillon de concentration N (mol.m⁻³) et de coefficient d'absorption σ (m².mol⁻¹) qui dépend de la molécule et de la longueur d'onde du signal.

Équation 3

$$I_L = I_{in} e^{-\sigma N L} \leftrightarrow N = -\frac{1}{\sigma L} \ln\left(\frac{I_L}{I_{in}}\right)$$

3.2.2. Profil d'absorption

3.2.2.1. Forme d'une raie d'absorption

Il a été dit plus haut que les fréquences d'absorption par un composé étaient bien définies. Cependant, une raie d'absorption ne se présente pas comme une fonction delta de Dirac. On observe plutôt un certain élargissement, ce phénomène ayant pour causes l'élargissement naturel, l'élargissement Doppler et l'élargissement collisionnel (Mappe-Fogaing, 2013).

L'élargissement naturel est lié au principe d'indétermination d'Heisenberg : lorsqu'une molécule absorbe du rayonnement, il est impossible de connaître simultanément avec exactitude la valeur du niveau supérieur d'énergie occupé et la durée pendant laquelle ce niveau est occupé. Cet élargissement est négligeable en comparaison avec les deux autres (Welz et Vale, 2004).

L'élargissement Doppler est dû à l'effet éponyme causé par l'agitation thermique des molécules gazeuses, qui sont en mouvement par rapport à la source de l'onde lumineuse. Il dépend donc de la température de l'échantillon d'air. Cet élargissement est dominant dans les gaz à basse pression.

L'élargissement collisionnel est quant à lui dominant dans les gaz à haute pression. Il est causé par les collisions entre molécules, qui interfèrent avec le processus naturel d'absorption du rayonnement. Cet élargissement dépend bien sûr de la pression du fluide mais également de sa température.

3.2.2.2. Fonction de Voigt

Si une raie d'absorption se présentait comme une fonction delta de Dirac, l'Équation 3 permettrait de déterminer la concentration du traceur dans l'échantillon à partir de la hauteur du pic. Cependant, à cause de l'élargissement de la raie, la relation de proportionnalité entre la concentration et la hauteur du pic n'est plus respectée. Par contre, à concentration constante, l'aire du pic reste inchangée (Bradley, 2007). Cette dernière apparaît donc comme le meilleur moyen de déterminer la concentration selon les conditions de pression et de température de l'échantillon.

Pour calculer cette aire, il faut déterminer tout d'abord la forme du profil d'absorption, c'est-à-dire trouver la meilleure fonction pour modéliser le pic élargi. Pour étudier les profils d'absorption des traceurs qui nous concernent, il existe une fonction qui permet de prendre en compte l'élargissement : la fonction de Voigt (Mappe-Fogaing, 2013). Elle est le résultat de la convolution d'une fonction Gaussienne, qui modélise l'élargissement naturel et l'effet Doppler, et d'une fonction Lorentzienne, qui modélise l'élargissement collisionnel (Équation 4).

Équation 4

$$\text{Voigt} = F(h, \lambda, \gamma_v) \quad \text{où} \quad \gamma_v = F(\gamma_D(T), \gamma_C(T, P))$$

Les paramètres de la fonction de Voigt sont la hauteur du pic (h), la longueur d'onde correspondant au centre du pic (λ , qui va déterminer le coefficient d'absorption) et la largeur à mi-hauteur (γ_v). Cette dernière dépend des largeurs à mi-hauteur des deux fonctions d'élargissement (γ_D, γ_C), qui eux-mêmes dépendent de la température (T) et de la pression (P) de l'échantillon.

3.2.3. Précision nécessaire

Différents traceurs peuvent avoir des raies d'absorption très proches les unes des autres. Si la résolution de l'analyseur est trop faible, il est possible que les pics d'absorption soient confondus. Cela empêche l'identification précise des traceurs et la détermination de leurs concentrations respectives. Afin de limiter ce problème, les systèmes actuels utilisent des lasers à diodes ajustables (« *Tunable Diode Laser* » - TDL) permettant de différencier des raies d'absorptions voisines (McManus et al., 2010 ; Tamura et al., 2010).

Les systèmes de mesure de concentration à haute fréquence sont utilisés de manière routinière depuis une vingtaine d'années pour les flux de CO₂ (Aubinet et al., 2012 ; Baldocchi et al., 2001). Leur utilisation pour les flux de N₂O n'est possible que depuis peu (Neftel et al., 2010 ; Kroon et al., 2010) parce que sa concentration atmosphérique est bien moindre et il est donc plus difficile à détecter, mais également parce que ses raies d'absorption sont proches de celles d'autres gaz, ce qui nécessite l'utilisation d'un laser pour une précision suffisante (Nelson et al., 2004).

3.3. FONCTIONNEMENT DE L'ANALYSEUR

L'analyseur utilisé dans le cadre de ce travail a été mis au point par Aerodyne Research, Inc. (Billerica, MA, USA). Il est composé d'un spectromètre d'absorption connecté à un ordinateur, sur lequel est installé le logiciel TDLWintel. Ce logiciel contrôle le spectromètre et effectue les calculs de concentration des traceurs étudiés. Le spectromètre et le logiciel sont tous deux décrits dans cette partie.

3.3.1. Composition du spectromètre

Le spectromètre d'absorption à haute fréquence est qualifié de CW-QCLAS (« *Continuous Wave - Quantum Cascade LASer* »). Il est illustré à la Figure 11. Les différents éléments composant l'instrument sont décrits ci-dessous.

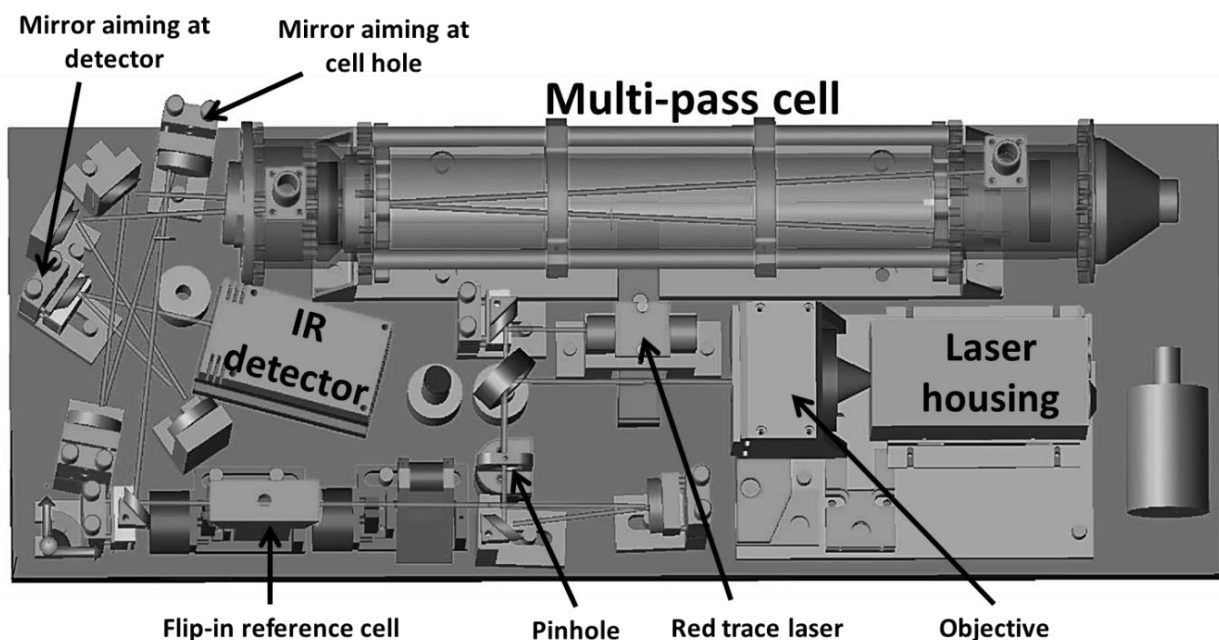


Figure 11 - Module optique (adaptation de Nelson, 2012)

3.3.1.1. Laser

Le signal lumineux est produit de manière continue (CW) par la stimulation électrique d'un laser à cascade quantique (QCLAS ; construit par Alpes Laser, Neuchâtel, Suisse). Sans entrer dans les détails, cette technologie met à profit l'utilisation de matériaux semi-conducteurs pour fabriquer des émetteurs ayant plusieurs avantages importants : (i) ils peuvent cibler un intervalle de longueurs d'onde étroit, (ii) ils sont compacts et (iii) ils fonctionnent à température ambiante, donc ils ne nécessitent pas d'être refroidis par azote liquide (Nelson et al., 2004).

3.3.1.2. Éléments optiques

Avant que le rayonnement émis atteigne la cellule d'échantillonnage (voir Figure 11 ; « *multi-pass cell* »), il passe tout d'abord à travers un objectif (« *objective* ») composé de deux miroirs (Figure 12) qui va permettre d'obtenir un faisceau laser concentré. Ce faisceau est ensuite réfléchi par plusieurs miroirs jusqu'à la cellule (Figure 11).

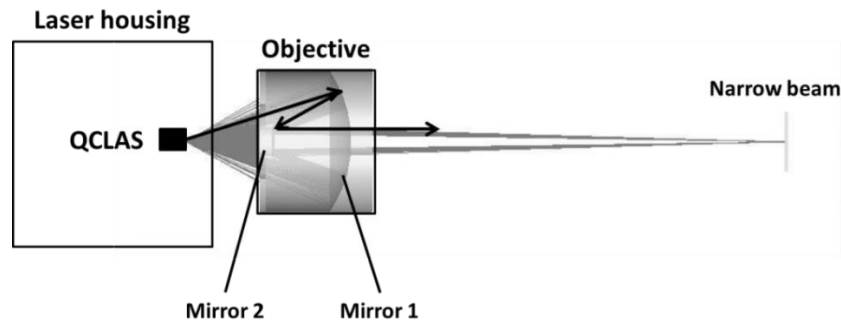


Figure 12 - Passage du signal lumineux à travers un objectif : obtention d'un faisceau étroit (adaptation de Nelson, 2012)

A la sortie de la cellule d'échantillonnage, un système similaire de miroirs achemine le laser jusqu'au détecteur (« *IR detector* », Figure 11). Le détecteur est composé d'un matériau semi-conducteur, et l'intensité du signal reçu fait varier sa résistance (et donc la tension à ses bornes).

3.3.1.3. Cellule d'échantillonnage

La cellule d'échantillonnage (« *multi-pass cell* ») est longue de 32 cm pour un volume de 0,5 l. Elle possède un conduit d'entrée et un conduit de sortie d'air échantillonné. Ses extrémités sont pourvues de miroirs sphériques qui se font face. Le faisceau laser entre dans la cellule via un trou dans un des miroirs et y est réfléchi 238 fois avant de ressortir par le même orifice.

La distance parcourue dans la cellule est de 76 m. Elle dépend de la distance entre les miroirs, de leurs rayons de courbure et de l'importance de leur désaxement. Réfléchir autant de fois le signal dans la cellule permet d'augmenter la sensibilité de la mesure (McManus et al., 1995).

3.3.1.4. Autres éléments du spectromètre

Le spectromètre possède un système de refroidissement (non illustré) destiné à stabiliser la température des éléments optiques. Ce système est composé de deux modules thermoélectriques (effet Peltier), au niveau de l'émetteur et au niveau du détecteur. Ils sont connectés au circuit d'un thermocube qui maintient une température constante autour de la cellule d'échantillonnage, grâce à la circulation continue d'un fluide (20% éthanol) dont la température est maintenue à 25°C.

Le spectromètre possède également un système d'alignement du laser pour permettre à l'utilisateur de réaligner le faisceau dans le module optique si nécessaire.

Ce système comprend une plaque d'acier percée d'un très petit orifice (« *pinhole* » ; Figure 11) dans lequel doit passer le faisceau lumineux lorsqu'il est bien aligné, ainsi qu'un laser rouge visible (« *red trace laser* ») pour aider à l'alignement.

Enfin, dans le spectromètre peut être ajoutée une cellule de référence (« *flip-in reference cell* »). Cette dernière, optionnelle, doit contenir une haute concentration d'un gaz qui absorbe dans la gamme du laser, pour avoir un pic d'absorption marqué. La référence aide le logiciel d'analyse à réajuster la fréquence du laser en cas de dérive, mais cette opération est également possible sans sa présence (voir le point 3.3.2.6, p. 34). Notre appareil ne possède pas de cellule de référence.

3.3.2. Logiciel TDLWintel

La gestion du spectromètre se fait grâce à un logiciel de contrôle installé sur un ordinateur. Ce logiciel, TDLWintel, a été développé par Aerodyne Research, Inc. (Billerica, MA, USA). Son nom vient de l'acronyme « *tunable diode laser* » et de la contraction Windows-Intel. Il accomplit plusieurs tâches essentielles au bon fonctionnement de l'analyseur.

3.3.2.1. Suivi des paramètres du spectromètre

Grâce à une série de capteurs présents dans le spectromètre, le logiciel est en mesure de suivre la température et la pression dans la cellule d'échantillonnage, ainsi que la température du laser. Le suivi de ces paramètres est primordial, car, en plus de fournir les données nécessaires au calcul du profil d'absorption (fonction de Voigt) et des fractions molaires des traceurs, il permet de surveiller les éléments du spectromètre afin de détecter et de, si possible, corriger d'éventuels problèmes.

3.3.2.2. Régulation de l'aspiration d'air

Pour garantir une mesure de concentration à la fréquence désirée, il est nécessaire que l'air se renouvelle à la même fréquence dans la cellule d'échantillonnage. Pour cela, le flux d'air dans la cellule doit être constant : il faut y préserver une pression stable. Grâce au suivi de la pression dans la cellule, le logiciel peut contrôler une vanne électronique de régulation (Tableau 1, p. 36), qui s'ouvre/se ferme lorsque la pression dans la cellule diminue/augmente.

La pression dans la cellule est fixée à 20 Torr, ce qui correspond à 2666 Pa, soit une dépression d'environ 99000 Pa. Maintenir une pression si basse dans la cellule d'échantillonnage permet de minimiser le temps de renouvellement d'air dans la cellule (0,1 s) mais aussi de limiter l'élargissement des raies d'absorption lié à l'effet collisionnel.

3.3.2.3. Fonctionnement du laser

Le logiciel fait varier le courant stimulant l'émetteur en modifiant la tension à ses bornes dans une fourchette déterminée. Un scan de la gamme de tensions correspond

donc à un scan de la gamme de longueurs d'onde émise par le laser. Entre chaque scan, le signal lumineux est interrompu pour que la tension aux bornes du détecteur en absence de lumière soit déterminée (situation de transmission nulle).

Le laser balaye, à une fréquence de 5 kHz, l'intervalle de nombre d'onde $N = [1270 ; 1273] \text{ cm}^{-1}$, ce qui correspond à un intervalle de longueur d'onde $\lambda = [7854 ; 7874] \text{ nm}$. Cette gamme, située dans l'infrarouge moyen, comprend une raie d'absorption pour le CH_4 , une pour le N_2O et une pour le H_2O . Le spectre ainsi défini sur 440 points (appelés points spectraux) est balayé de manière répétée.

3.3.2.4. Détermination des concentrations

Le logiciel enregistre, à une fréquence de 5 kHz, l'intensité mesurée par le détecteur (en mesurant la tension à ses bornes) sur les 440 points spectraux de l'intervalle. Il calcule ensuite le spectre moyen d'intensité à une fréquence de 10 Hz. Afin d'en déduire le spectre de transmission (complément à 1 de l'absorption), il faut définir le niveau d'intensité du signal lorsqu'il n'y a pas d'absorption (ce qui correspond à une transmission de 100%). Cela est fait par l'intermédiaire de la ligne de base, un polynôme d'ordre 3. Les points sur lesquels ajuster la courbe sont définis par l'utilisateur : après un examen visuel du spectre moyen d'intensité, réalisé avant la mise en place sur le site, des marqueurs fixes sont placés sur le spectre pour délimiter les zones sans absorption.

La Figure 13, ci-dessous, présente le spectre moyen d'intensité (cercles), la ligne de base (trait noir) et les marqueurs délimitant les zones d'ajustement (crochets).

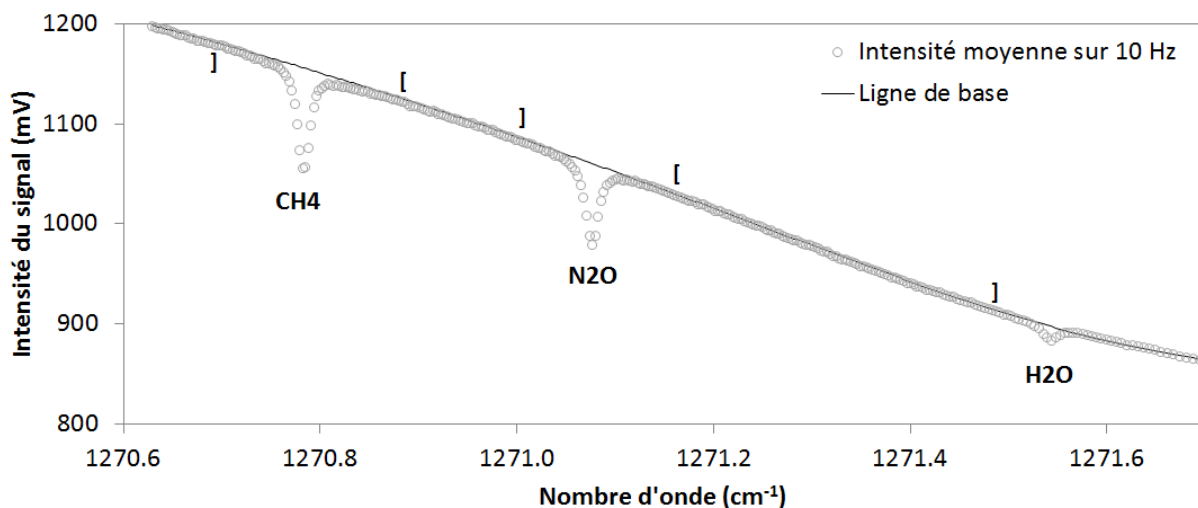


Figure 13 - Spectre moyen d'intensité (cercles), ligne de base (trait noir) et marqueurs (crochets)

En divisant le spectre moyen d'intensité par la ligne de base, on obtient le spectre de transmission, représenté à la Figure 14. Au niveau de chaque raie d'absorption est ajustée une fonction de Voigt (trait noir) sur base des paramètres de l'Équation 4 : la température et la pression définissent la largeur à mi-hauteur, les positions centrales des pics sont définies par HITRAN et la hauteur du pic est ajustée.

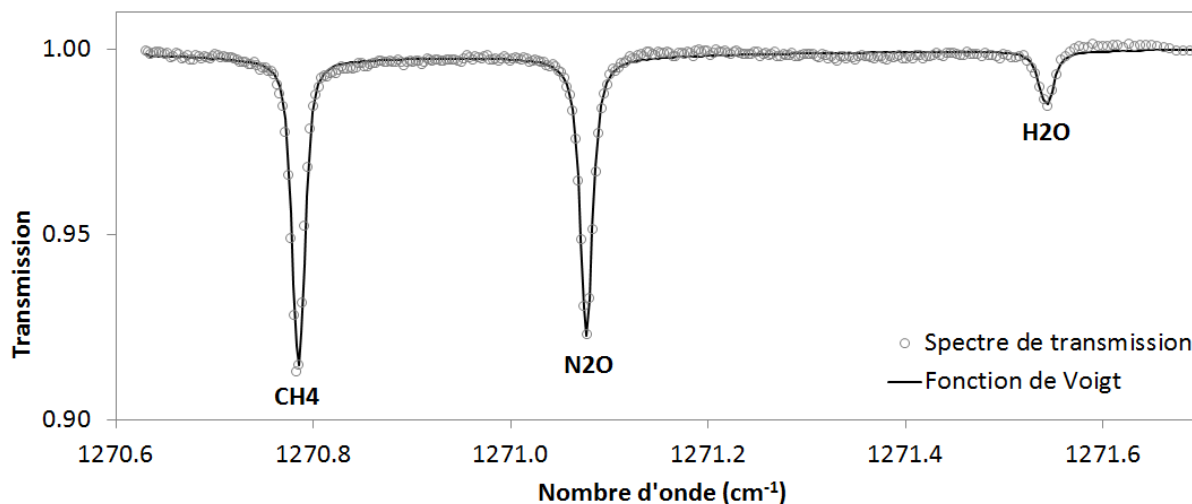


Figure 14 - Spectre de transmission (cercles) et fonctions de Voigt ajustées (trait noir)

Le logiciel TDLWintel détermine la concentration de chaque traceur en calculant l'aire des pics modélisés par le profil de Voigt. Le détail de la relation concentration – aire n'est pas fourni dans les documents de l'analyseur. Les ajustements de fonctions et les calculs de concentrations sont réalisés à la fréquence de 10 Hz. A cette même fréquence, le logiciel convertit les concentrations en fractions molaires ($\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$).

3.3.2.5. Correction des fractions molaires

Les fluctuations de l'humidité de l'air peuvent entraîner, par effet de dilution, des variations artificielles des fractions molaires de CH_4 et de N_2O en l'absence de source ou de puits de ces gaz. Pour tenir compte de cet artefact, deux approches sont possibles : l'une consiste à appliquer la correction de Webb-Pearman-Leuning (WPL) aux flux calculés (Webb et al., 1980). La seconde consiste à calculer directement, à partir de leurs fractions molaires, les fractions molaires d'air sec de chaque traceur, ce qui est possible puisque le spectromètre mesure la fraction molaire de H_2O .

Malgré cette correction, il existe une dépendance résiduelle (Neftel et al., 2010). Cette dépendance (nommée « *cross-sensitivity* » en anglais) est vraisemblablement due à une interaction entre les molécules qui impacte la largeur du pic d'absorption de protoxyde d'azote et de méthane (probablement en augmentant l'élargissement collisionnel). Il est donc nécessaire d'appliquer une correction globale qui corrige les deux effets mentionnés. Pour une pression donnée dans la cellule d'échantillonnage, la fraction molaire du N_2O se corrige comme suit (Équation 5) :

Équation 5

$$x_{\text{N}_2\text{O},\text{sec}} = x_{\text{N}_2\text{O},\text{humide}} \frac{1}{1 - \beta \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Le paramètre β a été déterminé de manière expérimentale au préalable par les constructeurs et est intégré au logiciel TDLWintel.

3.3.2.6. Verrouillage de fréquence

La raison d'être du verrouillage de fréquence vient de la possibilité que le laser dérive. La Figure 15 illustre l'influence d'une telle dérive sur la gamme de fréquences balayée en décrivant un scan. La gamme de fréquences (ou longueurs d'onde) f_t produite par l'émetteur est une fonction de la tension à ses bornes (V_t^E). Cependant, il est possible que cette fonction change (F'), par exemple à cause d'un échauffement du laser, modifiant ses propriétés. La gamme de longueurs d'onde balayée subit donc un glissement et les raies d'absorption ne sont plus rencontrées aux mêmes points spectraux ($t_1 \rightarrow t_2$).

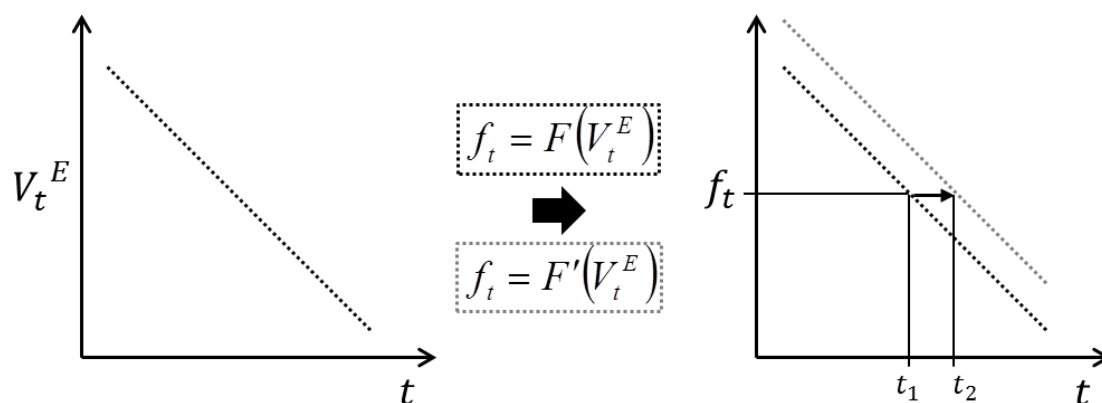


Figure 15 - Modification de la relation entre la tension aux bornes de l'émetteur (gauche) et la fréquence émise (droite) en fonction des points spectraux (t) lors d'un scan

Les marqueurs délimitant les zones d'ajustement de la ligne de base sont définis de manière fixe sur les 440 points spectraux de l'intervalle. Si une dérive se produit, les marqueurs peuvent ne plus se situer aux limites de zones sans absorption (Figure 16). La ligne de base ajustée et donc le spectre de transmission ne sont plus corrects.

Pour quantifier la dérive, le logiciel consigne le point spectral correspondant à un pic d'absorption. Ce pic est soit celui d'un des gaz présents dans l'échantillon et mesurés par le spectromètre, soit celui du gaz de la cellule de référence. L'appareil utilisé pour ce travail n'en possédant pas, le logiciel se base sur la position du premier pic du spectre, à savoir celui du CH_4 .

La position du pic parmi les 440 points spectraux ne change pas si le laser ne subit pas de dérive. Si la position change ($t_1 \rightarrow t_2$), TDLWintel procède selon deux options pour corriger la dérive : (1) si elle est faible, le logiciel corrige la position en faisant glisser artificiellement le spectre par rapport aux fréquences, et (2) si la dérive est importante, le logiciel corrige directement la fréquence du laser en agissant sur le courant envoyé à l'émetteur.

Cette procédure dite de « verrouillage de fréquence » du laser est réalisée entre chaque balayage de la gamme de longueurs d'onde.

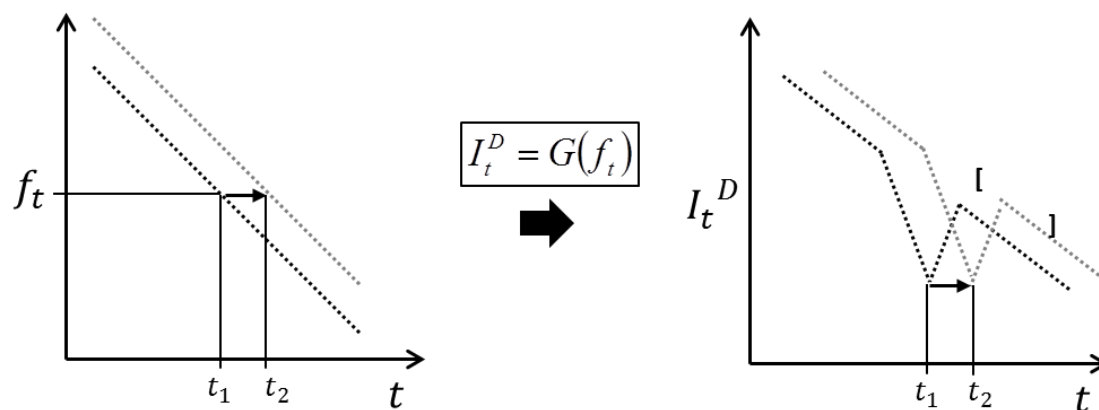


Figure 16 - Impact de la dérive du laser sur l'intensité du signal mesurée par le détecteur aux différents points spectraux (t) et sur les points choisis pour l'ajustement de la ligne de base (points entre les crochets)

3.3.2.7. Création des fichiers de sortie

Le logiciel crée chaque jour à minuit deux fichiers (d'extension .stc et .str). Le premier contient tous les paramètres internes du spectromètre (nous nous intéresserons à la température et la pression dans la cellule, ainsi qu'à la température du laser), à une fréquence nominale de 1 Hz. La première colonne contient un marqueur temporel, c'est-à-dire la date et l'heure correspondant à la mesure. Le deuxième fichier contient les fractions molaires d'air sec (en nmol.mol^{-1}) de CH_4 , N_2O et H_2O , elles aussi associées à un marqueur temporel, à une fréquence nominale de 10 Hz.

Un rapide examen des marqueurs temporels nous a permis de soulever le problème suivant : la fréquence d'acquisition de 10 Hz n'est pas respectée de manière exacte. Cela s'explique par le fait que le logiciel est soumis à de nombreuses tâches à des fréquences très élevées, et que l'ordinateur peut empêcher que les enregistrements se fassent exactement à un intervalle de 0,1 seconde. La résolution de ce problème est expliquée au point 4.3.3.4 (p. 50).

3.4. MISE EN PLACE

Dans cette partie, nous décrivons les installations mises en place à l'OTL¹¹, ainsi que les procédures de suivi conseillées pour en vérifier le bon fonctionnement.

3.4.1. Installations

Le dispositif de mesure des concentrations utilisé dans le cadre de ce travail a été installé sur le site expérimental au mois de mai 2015 et a fonctionné sans interruption du 13 au 19 de ce mois. Le Tableau 1 (p. 36) donne la description du dispositif de mesure. Les numéros se réfèrent à la représentation schématique (Figure 17).

¹¹ Description complète du site par Moureaux et al. (2006).

Tableau 1 - Description du dispositif de mesure des concentrations

N°	Elément	Description
1	Pommeau d'aspiration	Empêche les gouttes de pluie et les insectes d'être aspirés dans le tube
2	Filtre A	Empêche le passage des particules de diamètre supérieur à 1 μm
3	Piège à eau	Piège l'eau liquide pour qu'elle n'atteigne pas le spectromètre, en faisant passer le flux d'air par un petit bocal
4	Filtre B	Empêche le passage des particules de diamètre supérieur à 0,45 μm
5	Vanne électronique	Réglée par le logiciel d'analyse, permet le contrôle de la section d'écoulement pour conserver une pression constante dans la cellule d'échantillonnage du spectromètre
6	Boîtier du spectromètre	Contient le spectromètre ainsi que l'ordinateur qui y est relié
7	Ecran de l'ordinateur	Permet de visualiser les opérations du logiciel d'analyse ainsi que les paramètres de contrôle du spectromètre (température du laser, pression dans la cellule,...)
8	Thermocube	Stabilise la température des éléments optiques du spectromètre par la recirculation continue d'un fluide (20% éthanol) de température constante (25°C)
9	Pompe	Equipée d'une valve manuelle, permet l'aspiration de l'air avec un débit de 6l/min à l'entrée du pommeau d'aspiration
10	Tuyau d'aspiration	Tube de diamètre intérieur 4,5mm en polymère hydrophobe et peu réactif
11	Gaine isolante	Pourvue d'isolant ainsi que d'une résistance chauffante pour stabiliser la température de l'air échantillonné et prévenir la condensation de la vapeur d'eau contenue dans l'air aspiré
12	Caisson du spectromètre	Fait de parois isolantes et étanches, contient un système de chauffage et de ventilation pour stabiliser la température dans le caisson
13	Caisson de la pompe	Parois étanches, contient un système de ventilation pour prévenir la surchauffe de la pompe

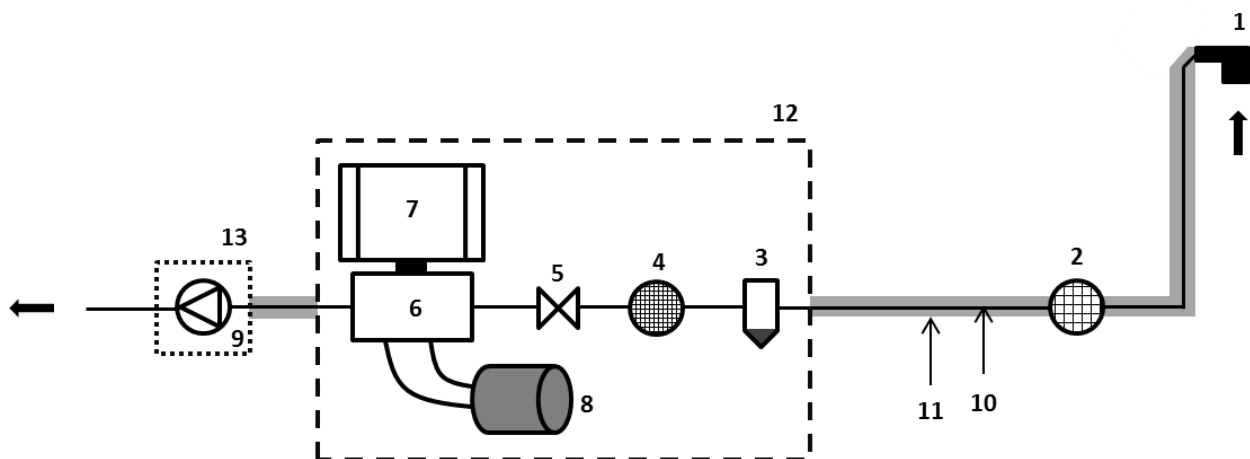


Figure 17 - Représentation du dispositif de mesure des concentrations (détail des numéros dans le Tableau 1)

3.4.2. Procédures de suivi

Le logiciel TDLWintel enregistre les paramètres internes du spectromètre. Deux sont à surveiller : la pression dans la cellule d'échantillonnage et la température du laser. Leur suivi en direct peut être fait grâce au logiciel TeamViewer10 (TeamViewer GmbH, Göppingen, Allemagne). Ce programme de contrôle à distance permet de se connecter à l'ordinateur de l'analyseur via internet et de visualiser en temps réel les paramètres intéressants. Pour étudier le comportement des paramètres au cours du temps, les fichiers correspondants ont été exportés du disque dur de l'analyseur.

3.4.2.1. Pression dans la cellule

En surveillant la pression de la cellule d'échantillonnage (fixée à 20 Torr, soit 2666 Pa), il est possible de détecter l'incapacité du logiciel à la réguler via la vanne électronique, à cause de problèmes liés à la pompe, à une éventuelle fuite dans le circuit d'aspiration ou aux filtres. Une baisse de régime de la pompe ou une fuite se caractérisent par une augmentation de la pression, tandis qu'un filtre bouché provoque sa chute.

En guise d'illustration, observons le comportement de la pression lors de la période de fonctionnement des installations (Figure 18). Durant les trois premiers jours (du 13 mai au 15 mai 2015 compris), la pression est restée stable autour de la valeur de consigne. Les quatrième et cinquième jours, on observe une hausse de pression de quelques heures en milieu de journée, l'appareil parvenant à la stabiliser à nouveau en ouvrant la vanne de régulation. Les deux derniers jours, la pression a augmenté de nouveau, mais l'appareil n'est plus parvenu à la faire redescendre.

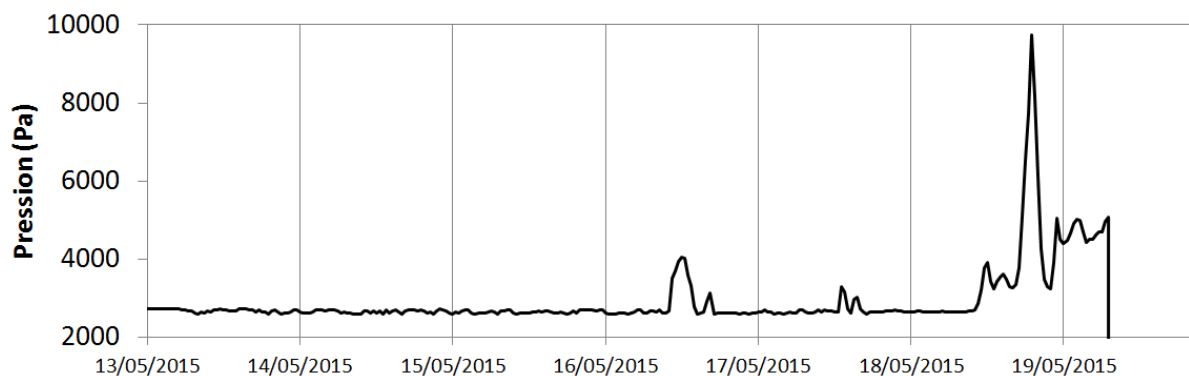


Figure 18 - Evolution de la pression dans la cellule d'échantillonnage (résolution temporelle : 30 min)

Le dispositif de mesure de concentration a été interrompu le 19 mai à la suite de ces observations. Aucune fuite dans le circuit n'a été détectée. Les problèmes observés sont dus à un dysfonctionnement de la pompe d'aspiration, la rendant incapable de maintenir un régime suffisant. Les données des 18 et 19 mai n'ont pas été prises en compte dans les investigations de l'Objectif 3 (p. 39), et les mesures des 16 et 17 mai seront considérées avec prudence en raison de l'instabilité de la pression.

3.4.2.2. Température du laser

Comme expliqué dans la description des tâches du logiciel TDLWintel, le laser peut souffrir d'une dérive si sa température change de manière à modifier les propriétés de l'émetteur. Durant la période de fonctionnement de l'analyseur, la température du laser a augmenté d'environ 0,006°C par jour, comme l'illustre la Figure 19. Cette augmentation est très faible, mais peut, à long terme, en arriver à un point tel que le logiciel n'est plus capable de corriger la dérive par adaptation du courant dans l'émetteur. Ce paramètre est donc à surveiller avec attention, bien que les constructeurs ne fournissent pas de valeur limite à ne pas dépasser.

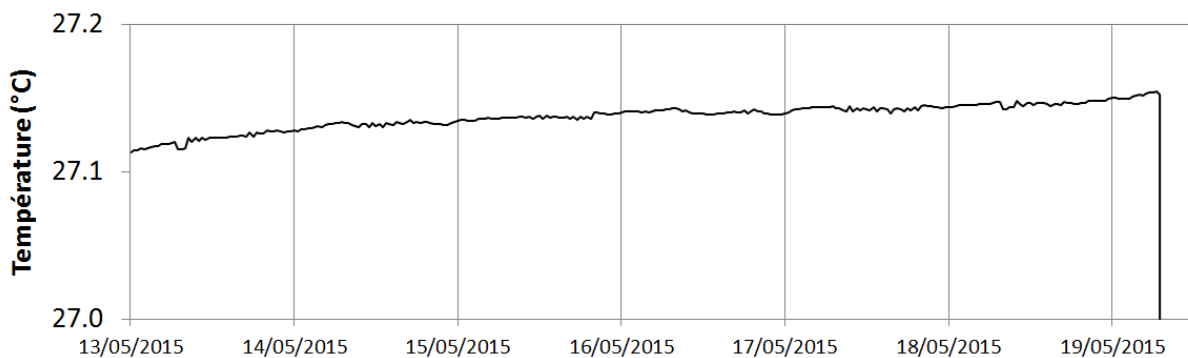


Figure 19 – Evolution de la température du laser (°C)

3.5. CONCLUSION

Suite à l'installation de l'analyseur sur le site et à la mise en œuvre du suivi de l'instrument à distance, deux questions subsistent : (1) le dispositif d'isolation du caisson de l'analyseur est-il suffisant, et (2) à quelle fréquence les paramètres de l'analyseur doivent-ils être vérifiés ?

Le caisson contenant l'analyseur est, pour rappel, pourvu de parois isolantes, d'un chauffage et d'un ventilateur, censés protéger l'appareil des variations thermiques importantes. La question est de savoir si un système d'air conditionné ne serait pas plus efficace. Cependant, il est à noter qu'un tel système est très gourmand en énergie. Or, cette dernière sur le site n'est pas illimitée. Le changement de système est donc à réfléchir en fonction des autres demandes énergétiques. De plus, les constructeurs ne conseillent pas en particulier l'utilisation d'air conditionné.

Concernant la fréquence de vérification des paramètres de l'analyseur, nous conseillons que dans un premier temps, lorsque le système sera de nouveau opérationnel, le suivi soit réalisé quotidiennement pour vérifier les performances de la pompe. Il sera nécessaire de prélever du disque de l'ordinateur le fichier contenant les paramètres du spectromètre. Après quelques semaines de bon fonctionnement, la fréquence du suivi pourra être diminuée.

4. OBJECTIF 3 : TRAITEMENT DES DONNEES

4.1. INTRODUCTION

Le système de covariance de turbulence concerné par ce travail n'est pas un système « *plug-and-play* », car il nécessite la mise en place de procédures d'acquisition, de traitement et de calcul de données qui lui sont propres. De plus, notre étude concerne les flux de N₂O, gaz pour lequel les méthodes classiques de traitement et de calcul ne sont pas forcément adaptées. Ce chapitre est consacré à l'analyse des données collectées dans le but d'identifier les méthodes les plus adéquates et ainsi construire une routine raisonnée.

Le système de covariance de turbulence utilisé dans le cadre de ce travail est formé d'un anémomètre sonique déjà présent sur le site de mesure (Solent Research HS-50, Gill Instruments, UK) et de l'analyseur de gaz décrit dans le chapitre précédent. Ce dernier a été opérationnel du 13 au 19 mai 2015. Suite au problème détecté grâce au suivi de la pression dans la cellule de l'analyseur, les deux derniers jours de mesure ont été écartés, laissant cinq jours de données pour établir les procédures.

Le calcul de flux par la technique de covariance de turbulence nécessite l'établissement des procédures reprises dans la liste ci-dessous :

- *Acquisition des données*
 - Acquisition des données de l'anémomètre et de l'analyseur*
 - Construction d'un jeu de données solide*
- *Traitement des données*
 - Détection et élimination des pics dans les séries temporelles*
 - Autres analyses statistiques (résolution du signal, discontinuités,...)*
 - Caractérisation de l'erreur instrumentale aléatoire*
 - Méthodes de « détendance »*
 - Détermination du décalage temporel*
- *Calcul des flux*
 - Limite de détection des flux*
 - Corrections spectrales*

Parmi ces étapes, celles marquées d'un « » ont pu être traitées, complètement ou partiellement, malgré un set de données disponible très court. Celles marquées d'un « » n'ont pas été investiguées.

Un rappel théorique sur la covariance de turbulence est tout d'abord proposé (4.2). S'ensuivent la description de notre cheminement pour mettre en place les différentes procédures nécessaires (4.3 à 4.5). Enfin, les questions en suspens sont discutées en fin de chapitre (4.6).

4.2. RAPPEL THEORIQUE

4.2.1. Principe de la covariance de turbulence

Les échanges gazeux entre la surface terrestre et l'atmosphère peuvent se réaliser par trois voies : la diffusion moléculaire, le transport par turbulence et l'advection. L'advection peut être négligée si le terrain est parfaitement homogène. A la surface du sol, la diffusion domine, mais quand on s'en éloigne, le transport par tourbillons d'air devient le processus dominant les échanges.

La technique de covariance de turbulence (« *eddy covariance* ») consiste à mesurer directement le transport vertical de chaleur, de quantité de mouvement ou de molécules gazeuses par les tourbillons d'air dans la couche limite atmosphérique¹². Dans le premier dixième de cette couche (quelques dizaines de mètres), les flux sont considérés comme constants, si bien que les mesures qui y sont réalisées sont représentatives des échanges sous-jacents.

Pour calculer les flux de gaz à effet de serre, la technique de covariance de turbulence nécessite de mesurer simultanément à haute fréquence la vitesse de vent verticale (grâce à un anémomètre sonique) et la concentration en traceur (grâce à un analyseur de gaz), afin de pouvoir en déterminer les fluctuations par rapport à la moyenne (définition au point 4.2.2.4). En effet, moyennant certaines hypothèses, le flux de traceur peut être égalé à la covariance de la composante verticale de la vitesse du vent et de la concentration du traceur concerné (Équation 6) :

Équation 6

$$F_{wc} = \frac{1}{n_s} \sum_{k=1}^{n_s} w'_k c'_k = \overline{w'c'}$$

Dans cette équation, F_{wc} est le flux sur la période considérée (sur laquelle est déterminée la moyenne pour calculer les fluctuations), n_s est le nombre de mesures durant cette période, w' est la fluctuation de vitesse de vent verticale et c' la fluctuation de concentration du traceur étudié. Plus de détails sur les hypothèses sous-tendant cette équation et la manière dont elle a été obtenue sont donnés dans Aubinet et al. (2012).

4.2.2. Traitement

Préalablement au calcul des flux à partir des mesures de vitesse de vent et de concentration du traceur, il est nécessaire de réaliser une série de prétraitements sur les séries temporelles brutes.

¹² La couche limite atmosphérique est la couche d'air dont les mouvements sont directement influencés par la surface terrestre, avec un temps de réponse horaire (Stull, 1988).

4.2.2.1. Détection et élimination des pics

Les séries temporelles brutes obtenues à partir des mesures de l'anémomètre et de l'analyseur de gaz peuvent souffrir d'erreurs électroniques au moment de la transmission ou de l'enregistrement des données, ou encore de problèmes dus aux conditions expérimentales, comme la présence de gouttes de pluie sur les transmetteurs de l'anémomètre sonique. Ces erreurs se marquent dans les données brutes par des pics ne représentant pas une réalité physique liée à la variable mesurée.

Vickers et Mahrt (1997) proposent la procédure suivante : un pic est défini si un ou plusieurs enregistrements consécutifs dépassent une valeur limite. Cette dernière est déterminée en fonction de la valeur moyenne de la fenêtre de détection, plus ou moins un multiple de son écart-type. Les pics sont éliminés et peuvent être remplacés par interpolation linéaire. La procédure est répétée plusieurs dizaines de fois.

4.2.2.2. Autres analyses

Vickers et Mahrt (1997) ont aussi développé une série d'autres tests statistiques permettant de déceler si la distribution des mesures s'écarte des distributions théoriques connues pour la vitesse de vent, la température et le traceur. Ces tests sont effectués pour chaque période de détermination de la moyenne après détection et élimination des pics. La description de ces différents tests est donnée ci-dessous (Tableau 2). Il sera nécessaire de les adapter à l'étude du N₂O.

Tableau 2 - Tests statistiques réalisés sur les séries temporelles

Test	Description
<i>Résolution du signal</i>	La résolution d'un appareil peut être insuffisante pour capter l'entière des variations. Ce test évalue si le nombre de valeurs différentes dans la série temporelle couvre la fourchette de variation de manière homogène. Ce test pourra se révéler critique pour les périodes de flux de <i>background</i> , durant lesquelles aucun pic d'émission n'est observé.
<i>Chutes et discontinuités</i>	Ces tests permettent de détecter si la série temporelle, durant un certain laps de temps, présente une valeur statistiquement différente du reste.
<i>Limites plausibles</i>	Ce test évalue si la variable atteint, au moins une fois dans la série temporelle, une valeur en dehors de limites plausibles. De tels dépassements ne sont pas des pics, ce test étant réalisé après leur élimination. Le choix de ces limites sera délicat car les valeurs définies pour les flux de <i>background</i> pourraient ne pas convenir aux périodes de pics d'émission, et inversement.
<i>Forme des distributions</i>	La dissymétrie et l'aplatissement des distributions sont évalués. S'ils dépassent certaines valeurs, cela peut traduire un dysfonctionnement dans l'instrument de mesure concerné.

De telles analyses permettent d'écarter du jeu de données les périodes présentant trop de défauts pour être utilisées dans le calcul des flux.

4.2.2.3. Rotation des coordonnées de l'anémomètre

Lors de l'installation d'un anémomètre sonique, il est difficile de placer son axe vertical parfaitement perpendiculaire à la surface du terrain et il faut corriger ses coordonnées par la suite. Les différentes approches de correction existantes ne seront pas discutées dans ce travail, car celle convenant au site expérimental de Lonzée est connue. Elles sont toutefois résumées en annexe (Annexe 1, p. AIX).

4.2.2.4. Définition de la période et méthodes de « détendance »

Afin de réaliser le calcul des fluctuations pour l'Équation 6, il faut tout d'abord déterminer la moyenne de la variable considérée. Pour ce faire, le jeu de données obtenu doit être découpé en plusieurs morceaux dont la durée sera la période de détermination de la moyenne. Il faut trouver le meilleur compromis entre une résolution temporelle des flux élevée et une période de détermination de la moyenne suffisamment grande pour prendre en compte la contribution de tourbillons dont la fréquence est basse (Finnigan et al., 2003). Cela peut être fait grâce à la fonction d'ogive (cf. 4.2.3.1, Équation 9).

La plupart des chercheurs utilisent une période de 30 minutes pour des sites plats et homogènes et pour des tours de mesure hautes de seulement quelques mètres, car dans de telles conditions, l'impact des événements turbulents de basses fréquences¹³ est négligeable (Finnigan et al., 2003 ; Foken et al., 2006).

La moyenne peut être déterminée de différentes manières sur la période considérée. Il existe trois méthodes dites de « détendance », illustrées à la Figure 20 :

- « *Block averaging* » : les fluctuations de la variable sont déterminées en soustrayant aux valeurs instantanées la moyenne arithmétique sur la période considérée (trait interrompu gris).
- « *Linear detrending* » : les fluctuations sont calculées par rapport à la tendance linéaire de la variable sur la période considérée.
- « *Non-linear detrending* » : les fluctuations sont calculées par rapport à la tendance non-linéaire de la variable sur la période considérée.

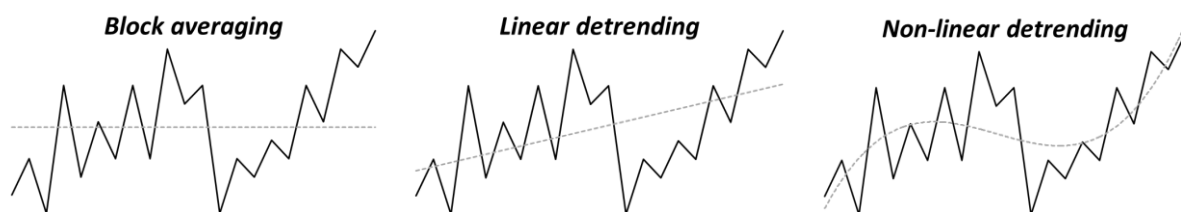


Figure 20 - Méthodes de "détendance"

¹³ Avec une période de détermination de la moyenne de 30min (soit 1800s), les événements turbulents de fréquence inférieure à (1/1800) Hz ne sont pas pris en compte.

Les deux dernières méthodes comportent un désavantage : elles atténuent le signal dans les basses fréquences, en agissant comme un filtre passe-haut, de manière plus importante que la méthode du « *block averaging* ». Cependant, elles permettent d'éliminer une tendance liée à une dérive de l'appareil mesurant la variable considérée, ou bien liée à un changement global des conditions atmosphériques.

4.2.2.5. Détermination du décalage temporel

Origine du décalage

La simultanéité des mesures de vitesse de vent et de concentration de gaz est pratiquement impossible, notamment si l'analyseur de gaz nécessite de pomper l'air jusqu'à la cellule d'échantillonnage¹⁴ : les séries temporelles de l'analyseur et de l'anémomètre sont décalées dans le temps. Ce décalage dans l'acquisition des signaux est appelé « *time-lag* », et il peut varier selon les conditions atmosphériques. Pour que la covariance calculée reflète un transport par turbulence réel, il faut que les séries temporelles soient resynchronisées (Équation 7).

Équation 7

$$F_{wc} = \frac{1}{n_s} \sum_{k=1}^{n_s} w'_k c'_{k+\frac{\tau}{\Delta t}}$$

Dans cette équation, Δt est la période de détermination de la moyenne et τ est le décalage temporel réel.

Méthodes de détermination du décalage

La détermination du décalage entre la série temporelle de concentration et la série temporelle de vitesse de vent peut se réaliser de plusieurs manières.

La première méthode (que nous appellerons « *FIX* »), consiste à calculer le décalage *a priori* sur base du débit volumique d'air et des dimensions du tube reliant la prise d'air à la cellule d'échantillonnage, cette valeur étant gardée fixe pour tout le jeu de données. Cette méthode ne prend pas en compte d'autres sources de décalage (séparation des capteurs, désynchronisation des horloges de l'anémomètre et de l'analyseur et/ou dérive de celles-ci) et considère le décalage comme constant.

La deuxième méthode (« *MAX* »), *a posteriori*, consiste à chercher, dans une fourchette plausible, le décalage correspondant au maximum de la fonction de covariance pour la période de détermination de la moyenne considérée. C'est la méthode la plus fréquemment utilisée, car elle se prête plutôt bien aux variables dont les flux sont importants (résultant de pics de covariance marqués), comme la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone.

¹⁴ L'instrument est qualifié de « *closed path* » en référence à la cellule d'échantillonnage fermée à travers laquelle le laser est réfléchi.

Une troisième méthode (« MOY »), très similaire à la précédente, a été proposée par Taipale et al. (2010), qui la conseillent pour l'étude de flux faibles comme pour le N_2O . Il s'agit de lisser la fonction de covariance par moyenne mobile centrée, pour faciliter la détermination de son maximum et du « *time-lag* ». Ce lissage a pour but d'atténuer le bruit pouvant masquer le vrai maximum présent dans la fonction de covariance. Le décalage est cherché dans la fonction lissée par recherche du maximum, et la covariance utilisée pour les flux est celle correspondant à ce décalage dans la fonction non lissée, cela afin de n'éliminer aucune part du signal réel.

Une quatrième et dernière méthode (« COVMOY »), évoquée par Pihlatie et al. (2005), consiste à déterminer le décalage temporel par recherche du maximum sur la fonction de covariance moyenne de plusieurs périodes, ceci également afin d'atténuer le bruit et de voir émerger un maximum bien distinct. Cette méthode suppose le décalage constant au cours de l'intervalle défini par les périodes choisies.

4.2.3. Calcul des flux

Une fois les séries temporelles brutes débarrassées des pics et resynchronisées et les coordonnées de l'anémomètre corrigées, les flux peuvent être déterminés en calculant la covariance des fluctuations w' et c' . Ces flux doivent à leur tour être corrigés, à cause de pertes en fréquence.

En effet, un flux turbulent résulte de la superposition de plusieurs tourbillons de différentes tailles et fréquences, et il n'est pas possible d'en capter toute la gamme. Cela est dû aux limitations de fréquence des instruments et du système dans son ensemble (à haute fréquence) et au choix de la période de détermination de la moyenne (à basse fréquence). Dès lors, il est nécessaire d'évaluer les pertes en fréquence subies. Pour ce faire, une approche consiste à passer par une représentation de la covariance dans le domaine fréquentiel, appelée co-spectre¹⁵.

Cette représentation possède la propriété suivante (Stull, 1988) : l'intégrale du co-spectre ($Co_{w,c}$) sur tout le domaine fréquentiel est égale à la covariance des deux variables, et donc au flux turbulent (Équation 8).

Équation 8

$$\overline{w'c'} = \int_0^{\infty} Co_{w,c}(f)df$$

Une autre approche consiste à utiliser les spectres de puissance¹⁶ plutôt que les co-spectres, et sera discutée au point 4.6.3.

¹⁵ Le co-spectre est défini comme la partie réelle du spectre fréquentiel croisé de deux variables. Le spectre croisé est déterminé par calcul du produit de convolution de la transformée de Fourier d'une variable avec le complexe conjugué de la transformée de Fourier de l'autre variable (Stull, 1988).

¹⁶ La définition du spectre de puissance est la même que celle du co-spectre, sauf qu'il ne concerne qu'une seule variable.

4.2.3.1. Corrections spectrales en basses fréquences

Pour diagnostiquer les pertes de basses fréquences dues à une période de détermination de la moyenne trop courte, il existe le test de l'ogive (Desjardins et al., 1989). La fonction d'ogive est calculée à partir de plusieurs heures de données continues, par l'intégrale cumulée du co-spectre des fluctuations de vitesse verticale de vent et du traceur et en commençant par les hautes fréquences (Équation 9).

Équation 9

$$O_{w,c}(f_0) = \int_{\infty}^{f_0} Co_{w,c}(f) df$$

On peut déterminer la fréquence la plus basse des événements turbulents observés (fréquence-seuil) durant la période de temps choisie : c'est la fréquence à laquelle la fonction d'ogive atteint son asymptote. Ce palier signifie qu'il n'y a pas de turbulences de fréquence inférieure qui contribuent au flux (Foken et al., 2006). Il faut que la période de détermination de la moyenne soit plus grande ou égale à l'inverse de la fréquence-seuil pour prendre en compte toutes les turbulences de basses fréquences présentes (Foken et al., 2006 ; Chen et Li, 2012).

Par exemple, si la fonction d'ogive atteint un palier pour une fréquence-seuil $f = 5,6 * 10^{-4} Hz$, choisir une période de détermination de la moyenne de 30 minutes (1800 secondes) permettra de prendre en compte les turbulences de basses fréquences qui se produisent sur le site.

4.2.3.2. Corrections spectrales en hautes fréquences

La perte de hautes fréquences provient de la limite de réponse en fréquence du système de covariance de turbulence. Particulièrement pour les substances gazeuses, l'atténuation des hautes fréquences est causée par la séparation des capteurs (distance entre l'anémomètre sonique et la prise d'air de l'analyseur) et par le transport de l'air échantillonné dans les systèmes de « *closed path* ». L'atténuation est d'autant plus importante que les gaz sont réactifs avec les parois du tube d'aspiration, à cause du phénomène d'absorption et de désorption des molécules. Cette perte des hautes fréquences engendre une sous-estimation des flux turbulents qu'il est nécessaire de corriger.

Approche théorique

L'approche théorique s'appuie sur la décomposition de la fonction de transfert¹⁷ totale du système de mesure en fonctions théoriques décrivant chacune une voie de perte de hautes fréquences.

¹⁷ Une fonction de transfert permet de décrire la relation entre la sortie d'un système et son entrée. Il s'agit ici de déterminer les pertes en hautes fréquences dues au passage du signal turbulent dans le système de covariance de turbulence.

La fonction de transfert totale présentée par Aubinet et al. (2012) a été simplifiée pour obtenir l'Équation 10 :

$$FT_{w,c}^{théorique}(f) = T_{SC}(f) \sqrt{T_{AT}(f)} \quad \text{Équation 10}$$

La fonction de transfert décrivant les pertes de hautes fréquences due à la séparation dans l'espace des capteurs est donnée par l'Équation 11.

$$T_{SC}(f) = \exp \left[-9,9 \left(\frac{d_{SC} f}{\bar{u}} \right)^{1,5} \right] \quad (\text{Moore, 1986}) \quad \text{Équation 11}$$

La fonction de transfert décrivant les pertes dues au transport dans le tube, en condition d'écoulement turbulent, est donnée par l'Équation 12.

$$T_{AT}(f) = \exp \left[-160 \text{Re}^{-0,125} \frac{\pi^2 r_t^5 f^2 L_t}{Q^2} \right] \quad (\text{Leuning et King, 1992}) \quad \text{Équation 12}$$

Dans ces équations, f est la fréquence, d_{SC} est la séparation effective entre les capteurs, \bar{u} est la vitesse moyenne de vent, Re est le nombre de Reynolds, r_t est le rayon d'écoulement du tube, L_t est la longueur du tube et Q est le débit volumique.

La fonction de transfert totale (Équation 10) permet d'estimer la fréquence de coupure du système de mesure, fréquence à laquelle la fonction atteint 50%. Elle est propre à chaque système et à chaque quantité mesurée, cependant l'approche théorique décrite ci-dessus ne tient pas compte de la nature du traceur. Un facteur de correction des flux peut être déterminé grâce à la fonction de transfert (Équation 16).

Approche expérimentale

L'approche expérimentale, quant à elle, se réalise en trois étapes : (i) calcul de la fonction de transfert expérimentale grâce au co-spectre du traceur et à celui de la chaleur sensible, (ii) détermination de la fréquence de coupure du système par ajustement d'une fonction de transfert théorique et (iii) calcul du facteur de correction à appliquer aux flux en utilisant un modèle de co-spectre idéal (non atténué).

Cette méthode nécessite un jeu de données de plusieurs heures pour minimiser la perte en basses fréquences, ainsi que des flux importants pour avoir des co-spectres de qualité. Elle s'appuie sur deux hypothèses : le processus de transport de la chaleur sensible est similaire à celui du traceur étudié, et l'atténuation des hautes fréquences du flux de chaleur sensible est négligeable par rapport à celle des flux de gaz (avec un analyseur « *closed path* »).

i. Fonction de transfert expérimentale :

Pour cette première étape, le co-spectre de flux de chaleur sensible est considéré comme non affecté par les atténuations car on suppose qu'elles sont majoritairement le fait de la séparation des capteurs, du transport de l'air échantillonné par le tube d'aspiration et des éventuelles interactions avec ses parois. En effet, la détermination des flux de chaleur sensible repose sur les mesures de vitesse de vent et de température, ces deux mesures étant réalisées par l'anémomètre. Le co-spectre du flux de chaleur sensible peut dès lors servir de proxy pour le co-spectre non atténué du flux de traceur.

Pour déterminer la fonction de transfert expérimentale, on divise le co-spectre du flux de traceur d'intérêt par le co-spectre du flux de la chaleur sensible, les deux co-spectres ayant été normalisés préalablement, afin d'obtenir la fonction de transfert expérimentale.

ii. Fréquence de coupure :

Il est possible d'ajuster une courbe sigmoïde à la fonction de transfert expérimentale, afin de pouvoir décrire l'effet de filtre passe-bas en fonction de la fréquence. Plusieurs types de courbes peuvent être utilisés, notamment une Gaussienne (Équation 13 ; Aubinet et al., 2001) ou une Lorentzienne (Équation 14 ; Eugster et Senn, 1995). Le paramètre ajustable de ces fonctions est la fréquence de coupure du système (f_{co}).

Équation 13

$$FT_{w,c}^{Gaus}(f) = \exp \left[-\ln(2) \left(\frac{f}{f_{co}} \right)^2 \right]$$

Équation 14

$$FT_{w,c}^{Lor}(f) = \frac{1}{1 + \left(\frac{f}{f_{co}} \right)^2}$$

iii. Facteur de correction :

La covariance calculée à partir des mesures est égale à l'intégrale du co-spectre idéal (non affecté dans les hautes fréquences) multiplié par la fonction de transfert ; l'Équation 8 doit donc être nuancée (Équation 15).

Équation 15

$$\overline{w'c'_{mesurée}} = \int_0^{\infty} Co_{w,c}(f) FT_{w,c}(f) df$$

Pour déterminer la covariance réelle, il faut multiplier le terme $\overline{w'c'_{mesurée}}$ par un facteur de correction ($FC_{w,c}$).

Ce facteur est obtenu en divisant l'intégrale du co-spectre non atténué par celle du co-spectre atténué par le filtre passe-bas (Équation 16). Le co-spectre idéal (non atténué) peut être obtenu soit à partir du co-spectre du flux de la chaleur sensible, soit à partir d'un modèle théorique de co-spectre.

Équation 16

$$FC_{w,c} = \frac{\int_0^{\infty} Co_{w,c}(f) df}{\int_0^{\infty} Co_{w,c}(f) FT_{w,c}(f) df}$$

4.3. ACQUISITION DES DONNEES

4.3.1. Cahier des charges

Appliquer la technique de covariance de turbulence sur des mesures, avec ce qu'elle implique de traitement et de calcul, nécessite d'avoir un jeu de données solide. Ce dernier doit répondre aux critères suivants :

- Le set doit comprendre les données de vitesse de vent dans les trois directions ainsi que les mesures de température de l'air¹⁸ ;
- Le set doit comprendre les données de concentration ou de fraction molaire du ou des traceurs ;
- Les données de l'anémomètre sonique et de l'analyseur de gaz doivent être enregistrées à la même fréquence dans le fichier ;
- Les séries temporelles ne doivent pas comporter de trou (cf. 4.5.2.1) ;

La construction du jeu de données devra remplir chacune de ces conditions.

4.3.2. Options d'acquisition

Pour construire le jeu de données, il faut procéder à l'acquisition des mesures de l'anémomètre sonique et de l'analyseur de gaz. Comme notre analyseur a été installé sur un site déjà équipé initialement d'un anémomètre sonique, ces deux sources ne mesurent pas à la même fréquence (10 Hz pour l'analyseur, 20 Hz pour l'anémomètre sonique) et stockent les données selon des modalités différentes. Deux options d'acquisition ont été investiguées et la plus appropriée a été intégrée dans la procédure générale décrite au point 4.3.3.

¹⁸ La vitesse du son dans l'air dépendant aussi de sa température, l'anémomètre sonique est capable de la mesurer. Les mesures de température permettent de calculer les flux de chaleur sensible.

4.3.2.1. Connexion RS-232

Une connexion RS-232 est une voie de communication permettant de connecter un appareil électronique à un boîtier d'enregistrement (« *data-logger* »). L'avantage du *data-logger* est qu'il peut stocker simultanément les données de plusieurs appareils à la fois (par exemple d'un anémomètre sonique et d'un analyseur de gaz) et en faire un seul bloc de séries temporelles. Pour acquérir les données, il suffit d'instruire le *data-logger* des modalités d'acquisition à travers le port RS-232.

Cette option, malgré son apparence simple et robuste, n'a pas été retenue pour l'analyseur de gaz, car générant des lacunes dans les séries temporelles transmises, et cela quelle que soit la taille de la mémoire-tampon du *data-logger*. D'ailleurs, les constructeurs de l'analyseur, bien qu'ayant mis en place un port RS-232 sur l'appareil, en déconseillent l'utilisation.

4.3.2.2. Prélèvement manuel

La deuxième option d'acquisition implique de prélever manuellement les données nécessaires. C'est celle qui a été choisie et intégrée à notre procédure. L'analyseur de gaz stocke ses mesures sur le disque dur de son ordinateur. Régulièrement, les fichiers de stockage devront être téléchargés afin de les assembler, par la suite, aux mesures de l'anémomètre sonique.

Nous conseillons de prélever les deux types de fichiers créés (contenant les informations spectrométriques et les fractions molaires d'air sec) du disque dur et de les archiver. Ce prélèvement est à faire toutes les deux semaines, ceci afin de ne pas encombrer le disque de l'ordinateur outre mesure.

4.3.3. Procédure de construction

La procédure de construction du jeu de données mise en œuvre pour ce travail est détaillée ci-dessous. Elle est résumée sous forme d'un ordinogramme à la page 52. Les étapes 4.3.3.2 à 4.3.3.6 ont été réalisées en utilisant Matlab® (version R2015a), langage de programmation permettant le développement d'algorithmes et l'analyse de données.

4.3.3.1. Acquisition des données

L'acquisition des mesures de l'analyseur de gaz se fait via prélèvement manuel sur le disque dur de son ordinateur. Les fichiers, créés par le logiciel TDLWintel à raison d'un par 24h, sont en format texte (extension .str) et sont nommés en fonction de l'heure et de la date de la première mesure du fichier : « AAMMJJ_hhmmss »¹⁹.

Les fichiers de l'anémomètre sonique, créés toutes les 30 minutes, proviennent du *data-logger* auquel il est connecté. Ces fichiers contiennent également les mesures de

¹⁹ A : année ; M : mois ; J : jour ; h : heure ; m : minute ; s : seconde.

nombreux autres appareils présents sur le site expérimental. Ils sont au format .ghg, qui est un format d'archive spécifique²⁰ : chacun contient un fichier de données et un fichier de métadonnées, nommés « AAAA-MM-JJThhmmss_OTL »²¹.

4.3.3.2. Transformation du format de fichier

Pour être exploitables par la suite, les formats des fichiers de l'anémomètre sonique et de l'analyseur ont été modifiés. Les fichiers de l'analyseur ont été convertis au format .txt en modifiant leur extension, permettant ainsi leur ouverture et leur lecture dans Matlab. Les fichiers de l'anémomètre sonique ont quant à eux été désarchivés pour en extraire les fichiers contenant les données, au format .csv.

4.3.3.3. Lecture des fichiers et sélection des données

Chaque fichier a été ouvert pour lecture et sélection des données importantes. Dans les fichiers de l'analyseur de gaz, le marqueur temporel ainsi que les fractions molaires d'air sec de H_2O , N_2O et CH_4 ($nmol.mol^{-1}$) ont été sélectionnés. Dans les fichiers LI-COR n'ont été sélectionnées que les séries temporelles liées à l'anémomètre sonique, à savoir le marqueur temporel, les mesures de vitesse de vent dans les trois directions u , v et w ($m.s^{-1}$) et la température du sonique T_s ($^{\circ}C$).

4.3.3.4. Ré-échantillonnage des séries temporelles

Les données nécessaires ayant été sélectionnées, il est possible de réaliser l'assemblage en associant à chaque enregistrement de l'analyseur, l'enregistrement correspondant de l'anémomètre sonique. Pour cela, il faut veiller à remplir le critère de fréquence unique et effectuer un ré-échantillonnage des séries temporelles si nécessaire. Nous avons choisi la fréquence de 10 Hz.

Les séries temporelles de l'anémomètre sonique contiennent les mesures à une fréquence de 20 Hz. Le ré-échantillonnage de ces séries à 10 Hz a été effectué en ne retenant qu'une ligne sur deux.

Concernant les séries temporelles de l'analyseur de gaz, bien qu'elles aient été enregistrées à une fréquence nominale de 10 Hz, les enregistrements ne sont pas tous séparés exactement de 0,1 seconde (voir page 35). Pour pallier ce défaut, les séries temporelles des fractions molaires ont été ré-échantillonnées par interpolation linéaire, sur base de marqueurs temporels redéfinis.

La Figure 21 illustre le ré-échantillonnage effectué. Dans l'extrait présenté, la série temporelle originale de fraction molaire sèche de N_2O ne comporte que 13 enregistrements (points gris) pour une durée de 1,5 s. Or, pour avoir des

²⁰ Format propre à LI-COR Biosciences Inc. (Lincoln, NE, USA) utilisé par les stations ICOS, dont font partie les installations de l'OTL.

²¹ T : temps ; OTL : Observatoire Terrestre de Lonzée.

enregistrements à la fréquence de 10 Hz, il est nécessaire d'avoir 15 points (cercles noirs) dans ce laps de temps.

L'avantage de l'interpolation linéaire est qu'elle ne laisse pas de trou au sein de la série temporelle. De plus, cette méthode, en interpolant plutôt qu'en répétant la dernière mesure « en phase », permet de conserver la tendance du signal.

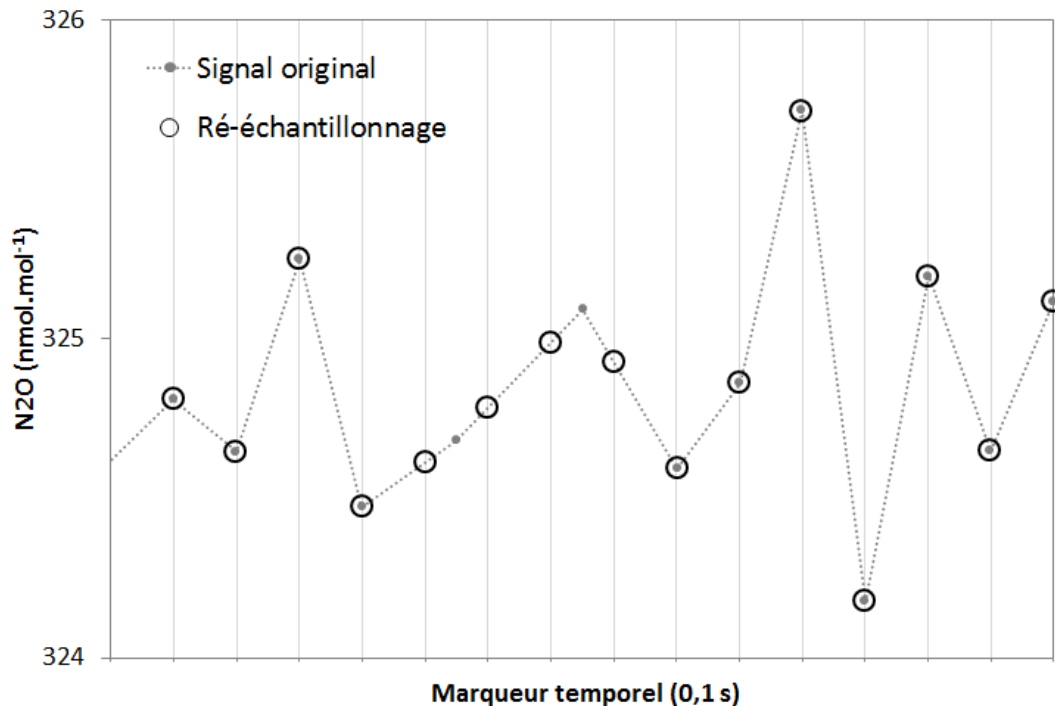


Figure 21 - Ré-échantillonnage des séries temporelles enregistrées par l'analyseur de gaz

4.3.3.5. Assemblage et découpage

Après avoir ré-échantillonné les séries temporelles pour obtenir des mesures à une fréquence de 10 Hz, il est enfin possible d'assembler les données en un jeu unique.

Chaque enregistrement de l'anémomètre sonique a été associé à l'enregistrement correspondant de l'analyseur de gaz en se basant sur leurs marqueurs temporels. Est obtenue une table contenant huit colonnes : le marqueur temporel, u , v , w , T_s , H_2O , N_2O et CH_4 .

Cette table est découpée tous les 18000 enregistrements pour obtenir des sous-tables longues de 1800 s, c'est-à-dire 30 min.

4.3.3.6. Enregistrement

Chaque sous-table de 30 min est enregistrée dans un fichier au format .csv, avec une ligne d'en-tête identifiant chaque colonne. Chaque fichier est nommé d'après l'heure et la date de la première mesure, soit « AAMMJJhhmmss ». Tous les fichiers sont rassemblés dans un dossier unique.

4.3.3.7. Ordinogramme

La Figure 22 résume la procédure d'acquisition et de construction du jeu de données.

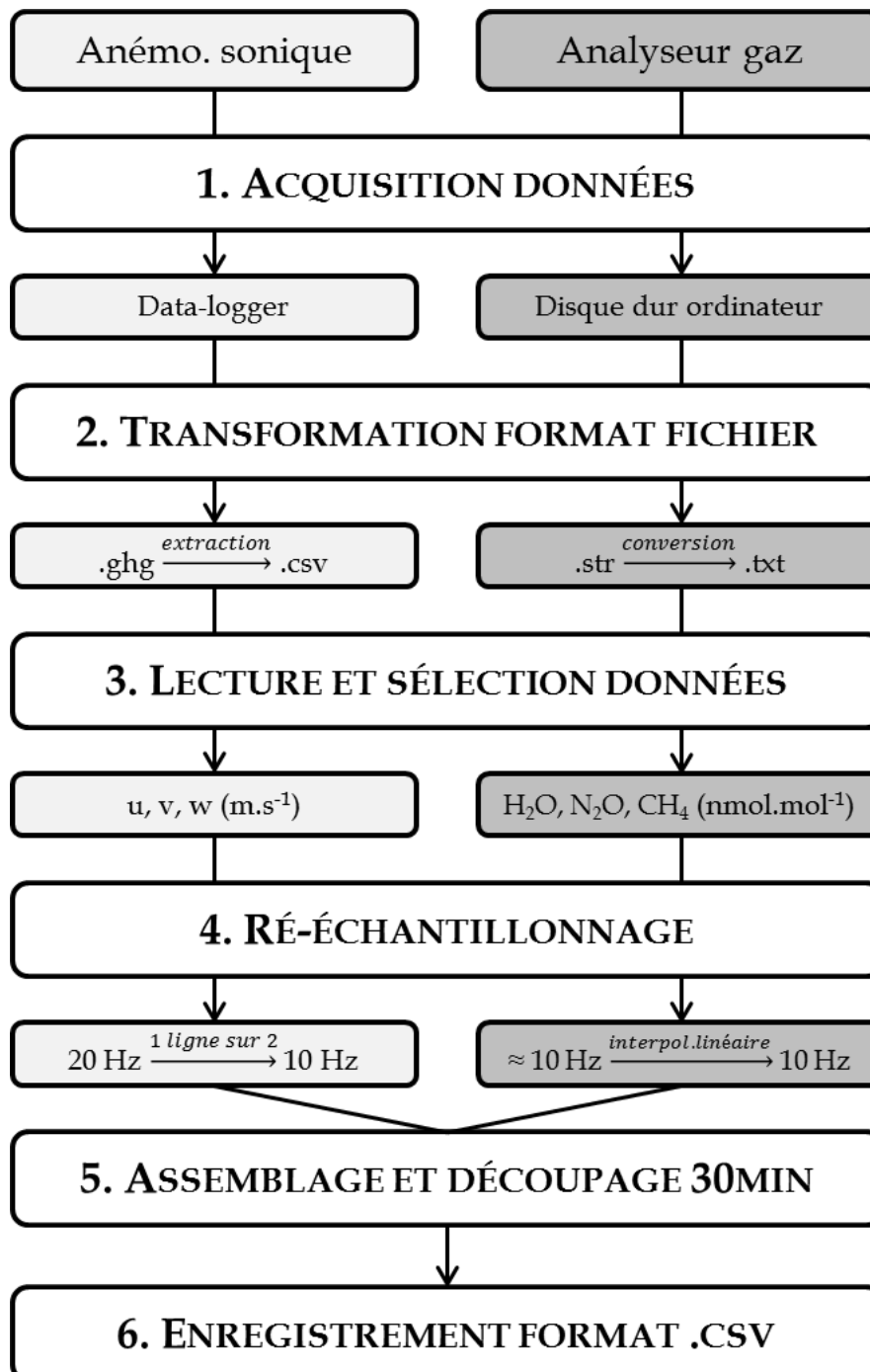


Figure 22 - Procédure d'acquisition et de construction du jeu de données

4.4. ANALYSE DES DONNEES

Une fois assemblées dans un jeu de données unique, les mesures peuvent être traitées. Pour les différentes étapes de traitement présentées ci-dessous, la période de détermination de la moyenne (résolution temporelle des flux) a été fixée à 30 minutes. Les fluctuations des séries temporelles ont été calculées par « *block averaging* ». Une description plus détaillée accompagne les étapes non mentionnées dans le rappel théorique. Les procédures dont le texte ne précise pas qu'elles ont été réalisées avec le logiciel EddyPro®²² ont été mises en place via Matlab.

4.4.1. Détection des pics

La détection des pics dans les séries temporelles a été faite en utilisant EddyPro, en lui fournissant les fichiers .csv créés préalablement. Cette étape est basée sur la procédure décrite par Vickers et Mahrt (1997).

Un pic est détecté si une, deux ou trois valeurs consécutives dépassent la valeur-seuil de la variable considérée. La valeur-seuil pour chaque variable (Tableau 3) est calculée dans une fenêtre de détection mobile sur base de la moyenne sur la fenêtre (m) et l'écart-type (δ). Si un pic est détecté, il est remplacé par interpolation linéaire pour ne pas laisser de lacune dans les séries temporelles.

Tableau 3 - Valeurs-seuils proposées par le logiciel EddyPro

Variable	Valeur-seuil
u, v	$m \pm 3,5\delta$
w	$m \pm 5,0\delta$
H_2O	$m \pm 3,5\delta$
CH_4, N_2O	$m \pm 8,0\delta$
T_s	$m \pm 3,5\delta$

La fenêtre mobile est définie de longueur égale à un cinquième de période de détermination de la moyenne, soit 6 minutes. Cette fenêtre glisse de 3 minutes en 3 minutes le long de la période. A chaque nouvelle position de la fenêtre, la valeur-seuil est recalculée et les pics identifiés. Le parcours par la fenêtre mobile est répété 20 fois pour chaque demi-heure.

Lorsqu'une des variables comprend un nombre de pics supérieur à 1%, la demi-heure est marquée par un « *flag* ». Dans les données récoltées du 13 au 17 mai 2015, seules 13/240 demi-heures ont été marquées, à cause de pics présents en trop grand nombre dans la série temporelle de la température du sonique. Ces demi-heures ont été utilisées, mais uniquement pour les traitements ne concernant pas cette variable.

²² EddyPro® est un logiciel de traitement de données brutes de covariance de turbulence (LI-COR Biosciences Inc., Lincoln, NE, USA) basé sur Eddy Covariance Community Software, un logiciel libre et gratuit mis en place en 2006 par G. Fratini et A. Forgiione (Université de la Tuscia, Viterbo, Italy).

4.4.2. Caractérisation de l'erreur instrumentale aléatoire

Les variations d'un signal (signal total) sont d'une part liées aux variations de la variable mesurée (signal « naturel »), et d'autre part au bruit instrumental, ou erreur instrumentale aléatoire²³. Cette étape de caractérisation de l'erreur instrumentale aléatoire (EIA) permet d'évaluer la force du signal « naturel » comparé au signal total, qui comprend également le bruit de l'instrument.

Pour quantifier le bruit lié à l'analyseur de gaz, la méthode d'auto-covariance décrite par Langford et al. (2015) a été utilisée. Il s'agit de calculer la covariance d'une série temporelle avec elle-même. L'EIA a été calculée en utilisant les mesures de fractions molaires d'air sec de vapeur d'eau et de protoxyde d'azote.

A chaque demi-heure, pour les séries temporelles de fractions molaires d'air sec de H₂O et de N₂O, la fonction d'auto-covariance a été calculée en décalant jusqu'à cinq pas de temps, c'est-à-dire de cinq dixièmes de seconde (Figure 23).

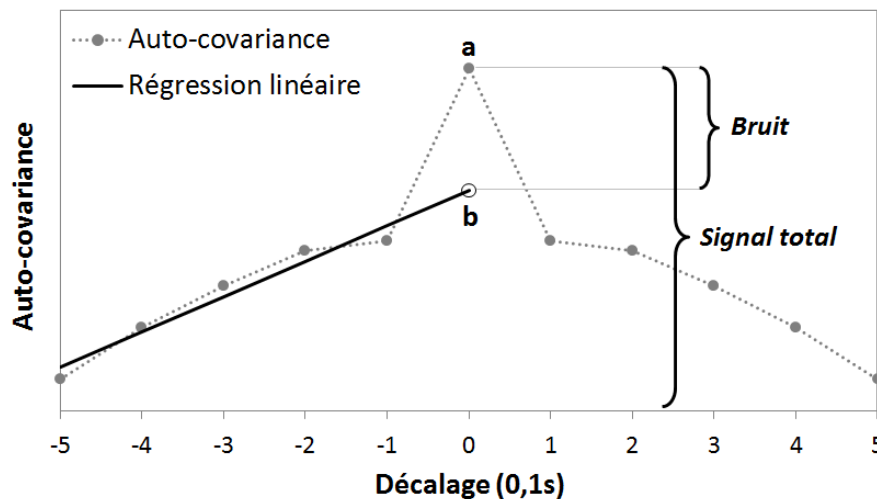


Figure 23 - Détermination de la contribution de l'erreur expérimentale aléatoire au signal total

L'auto-covariance au décalage zéro (AC_0 , point « a » sur le graphe) représente le signal total, c'est-à-dire qu'il comprend le signal « naturel » ainsi que le bruit (EIA). Puisque ce bruit est totalement aléatoire, il est sans structure et sa contribution à l'auto-covariance disparaît lorsqu'on décale la série temporelle. L'auto-covariance résiduelle est liée au signal « naturel ». La contribution du signal « naturel » au signal total ($AC_{nat,0}$, point « b » sur le graphe) peut être estimée par extrapolation linéaire en zéro (trait noir) en utilisant les points de décalage 1 à 5. Dès lors, la contribution de l'erreur instrumentale aléatoire (C_{EIA}) dans le signal total vaut (Équation 17) :

Équation 17

$$C_{EIA} = \frac{(AC_0 - AC_{nat,0})}{AC_0}$$

²³ L'erreur instrumentale aléatoire est composée de différents bruits, qui sont des signaux aléatoires. Chaque bruit est caractérisé par une couleur qui indique son intensité en fonction de la fréquence.

La contribution du bruit de l'analyseur de gaz dans les mesures de vapeur d'eau et de protoxyde d'azote a été calculée pour chaque demi-heure. Lorsque la valeur de $AC_{nat,0}$ était plus grande que AC_0 , la contribution du bruit au signal total a été considérée comme nulle. La Figure 24 présente les résultats obtenus (résolution semi-horaire).

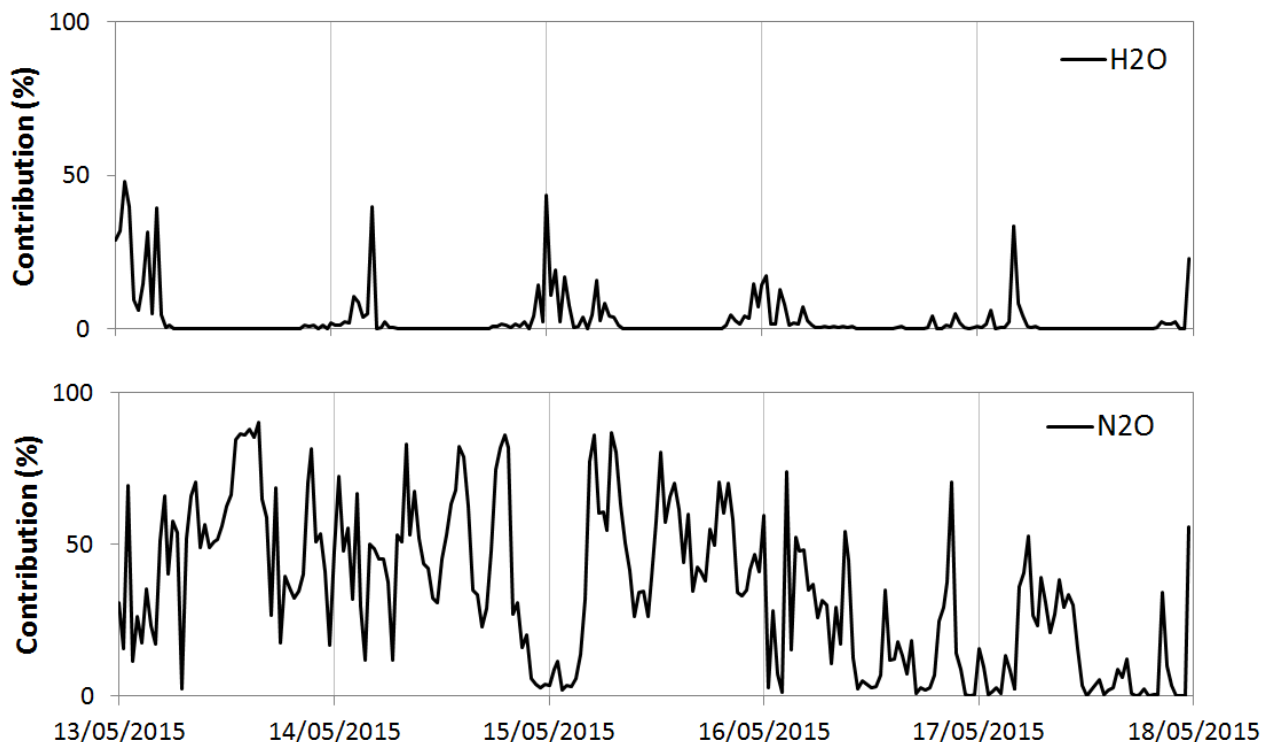


Figure 24 - Contribution de l'erreur instrumentale aléatoire dans le signal total (%) de la vapeur d'eau (haut) et du protoxyde d'azote (bas)

La contribution du bruit au signal total pour la vapeur d'eau est globalement plus faible que pour le protoxyde d'azote, car son signal « naturel » est plus important. On observe une dynamique journalière, qui s'explique par des flux (et donc un signal « naturel ») plus grands la journée que la nuit.

La contribution du bruit au signal total pour le protoxyde d'azote est relativement élevée et ne montre pas de dynamique particulière. En effet, les flux de N_2O ne présentent généralement pas une dynamique aussi marquée que pour le H_2O , et durant les cinq jours de mesure, les conditions d'émissions importantes n'étaient pas réunies (pas de précipitation ni de fertilisation).

Il faut donc s'attendre à une contribution du bruit instrumental dans l'erreur aléatoire sur les flux plus importante pour le N_2O que pour le H_2O , et probablement à l'observation d'une dynamique journalière en ce qui concerne le H_2O . Cette question sera approfondie au point 4.5.1 (p. 60).

4.4.3. Détermination du décalage temporel

4.4.3.1. Préliminaires

Observations

Les méthodes de détermination du décalage temporel mentionnées dans cette partie sont celles évoquées dans le rappel théorique (cf. 4.2.2.5, p. 43).

Le décalage temporel entre les mesures de vitesse de vent et les mesures de concentration n'est pas connu a priori. Ignorant si les horloges des deux appareils contribuent au décalage, on ne peut pas calculer le *time-lag* sur base de la première méthode « FIX ».

Dans un but exploratoire, nous avons alors utilisé, *a posteriori*, la méthode « MAX », en définissant une fenêtre très large de recherche du maximum de covariance (entre 0 et 300 pas de temps, soit 30 secondes). La Figure 25 présente les décalages calculés par cette méthode pour les cinq jours de mesure (résolution semi-horaire).

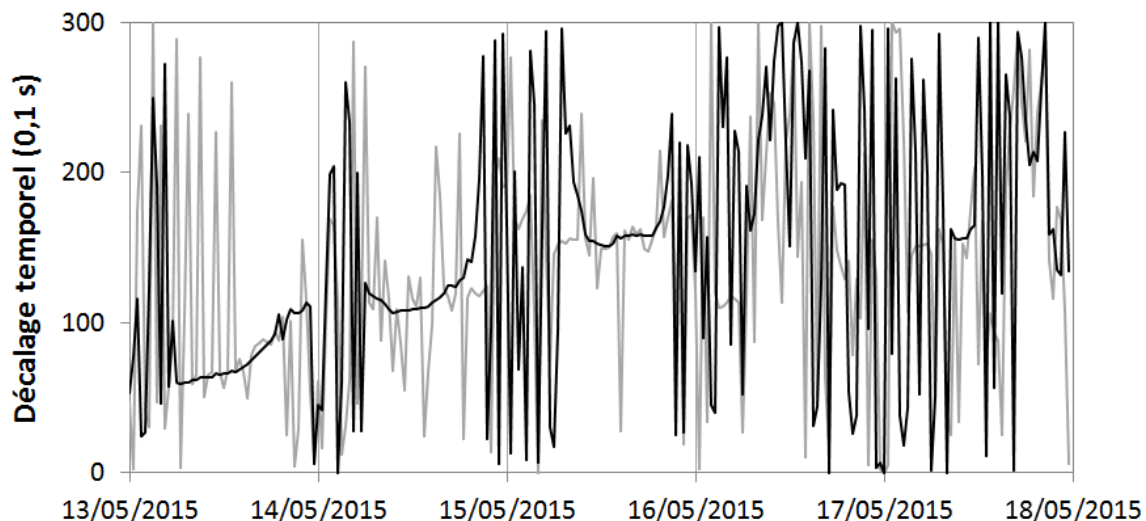


Figure 25 - Décalage temporel calculé par la méthode « MAX » (noir : H₂O, gris : N₂O)

Plusieurs choses sont à noter sur ce graphique. Tout d'abord, l'importance des variations : les *time-lags* déterminés vont de 0 à 30 secondes. Les variations sont plus importantes la nuit pour les deux traceurs, et la journée pour le N₂O. Cela s'explique par la faiblesse des flux par rapport au bruit (comme observé au point précédent) et il est donc difficile de trouver le vrai décalage par recherche du maximum, d'autant plus que la fenêtre de recherche du maximum est très large.

Ensuite, on note que les variations sont très marquées durant les quatrième et cinquième jours, même en journée. Nous pouvons soupçonner que cela est dû à la mauvaise régulation de la pression de la cellule de l'analyseur (cf. 3.4.2), qui a modifié le débit d'aspiration d'air et donc le décalage entre les mesures de concentration et celles de vitesse de vent par l'anémomètre.

Enfin, on remarque que les trois premiers jours, une tendance apparaît en journée, identifiable surtout grâce à la courbe de la vapeur d'eau (trait noir). Deux observations peuvent être faites :

- Cette tendance indique que le décalage temporel n'est pas constant dans le temps et laisse suspecter une dérive d'une des horloges, d'environ 6s/jour. Ce retard semble s'accumuler chaque jour. Il est plus probable qu'il s'agisse de l'horloge de l'ordinateur de l'analyseur de gaz plutôt que de celle de l'anémomètre, car elle n'est pas resynchronisée quotidiennement sur un serveur de temps en ligne.
- La tendance n'est pas parfaitement linéaire pour la vapeur d'eau : le time-lag est plus important le matin et le soir qu'en milieu de journée. Cela peut être expliqué par une dépendance du décalage temporel à l'humidité relative de l'air ambiant à cause des interactions entre les parois du tube d'aspiration et les molécules de vapeur d'eau (Ibrom et al., 2007).

Recommandations

Suite à ces différentes observations, nous recommandons d'installer sur l'ordinateur de l'Aerodyne le logiciel adéquat pour resynchroniser chaque jour à minuit son horloge, en se connectant au même serveur que l'anémomètre sonique.

Cependant, il est possible que la dérive journalière ne disparaisse pas. Si tel est le cas, elle devra être identifiée, et la fenêtre de recherche du maximum (par « MAX » ou « MOY ») devra, en plus d'être réduite à quelques secondes, être translatée en conséquence au cours de la journée. Une dérive journalière impliquerait donc l'impossibilité de calculer le *time-lag* selon les méthodes « FIX » ou « COVMOY », qui supposent un décalage constant.

Nous recommandons également, après l'obtention de plusieurs mois de données, une investigation de la dépendance du décalage temporel de la vapeur d'eau à l'humidité relative de l'air ambiant, afin d'adapter la méthode de détermination du *time-lag*, par exemple en créant des classes d'humidité (Wu et al., 2015).

4.4.3.2. Comparaison des méthodes « MAX » et « MOY »

Observations

Pour comparer les méthodes « MAX » et « MOY » de détection du *time-lag* en cas de flux faibles comme pour le N₂O, nous avons pris les données des trois premiers jours, soit 144 demi-heures. La méthode « MOY » a été testée avec des fenêtres de moyenne mobile de 2, 5 et 10 secondes, dans une plage de recherche du maximum de 0 à 30 secondes. La comparaison est représentée à la Figure 26 (la comparaison avec la fenêtre de 10 secondes est donnée en Annexe 2).

Sur les trois jours considérés, la méthode « MOY » n'apporte pas d'amélioration quant à la détermination du *time-lag*, comme le montrent les graphes. En effet, il semble que durant cette période, les flux sont tellement faibles par rapport au bruit qu'il n'est pas possible de trouver un pic de covariance dans un intervalle plausible, quelle que soit la méthode employée. Nous ne pouvons donc pas déterminer laquelle est la plus appropriée en se basant uniquement sur nos données.

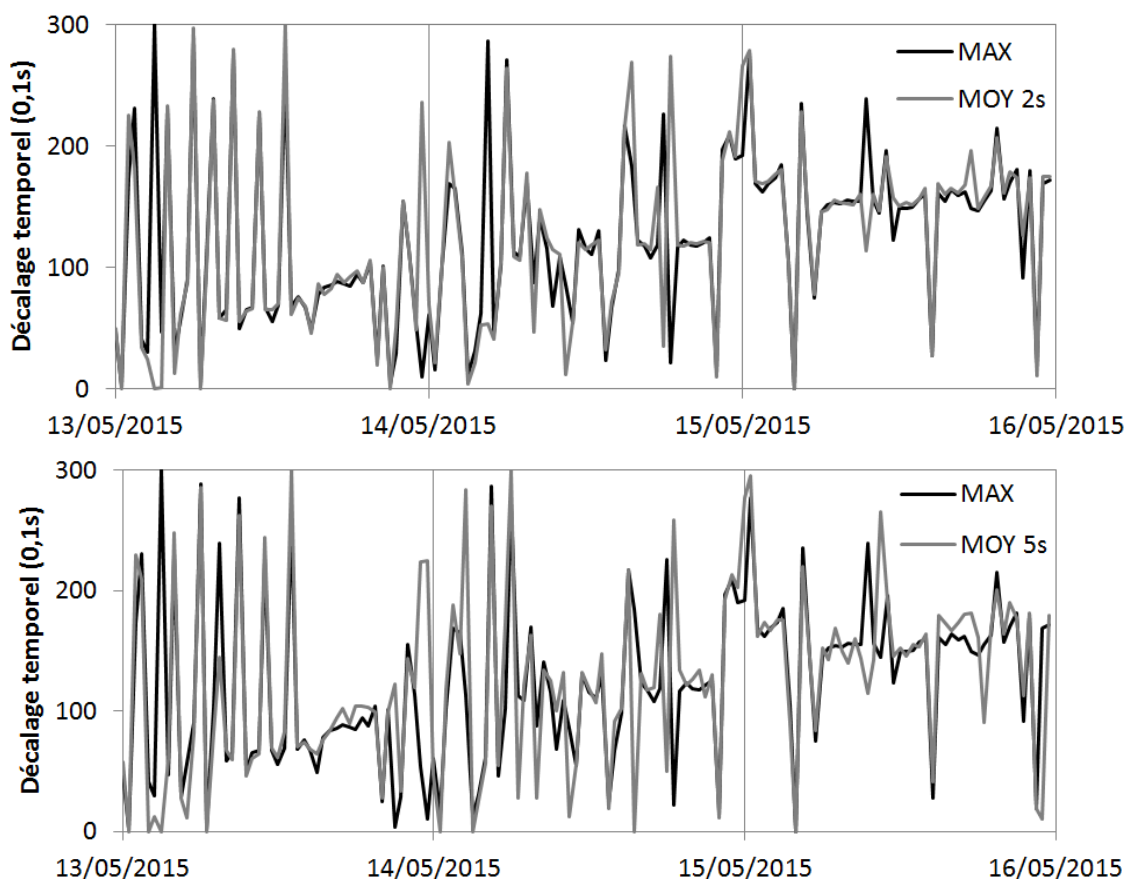


Figure 26 - Comparaison de la méthode de détermination du décalage temporel réel « MAX » et des méthodes « MOY » utilisant des fenêtres de moyenne mobile de 2 secondes (haut) et 5 secondes (bas)

Pour savoir si les petites différences observées dans la détermination du *time-lag* ont un impact sur les flux, nous avons calculé la covariance cumulée de la fraction molaire de N_2O et de la vitesse de vent verticale. Elle est représentée à la Figure 27. Le résultat après trois jours, en comparaison avec la covariance totale déterminée par la méthode « MAX », était inférieur de 12% pour la méthode « MOY 2s », inférieur de 20% pour la méthode « MOY 5s » et inférieur de 34% pour la méthode « MOY 10s ».

Par définition, il est normal que la covariance totale de la méthode « MAX » soit la plus importante. La différence entre les longueurs de fenêtre mobile (« MOY 2s », « MOY 5s » et « MOY 10s ») s'explique par le fait que le lissage, s'il est important, peut modifier de manière significative la position du pic de covariance par rapport à la fonction non lissée et conduire à une sous-estimation des flux.

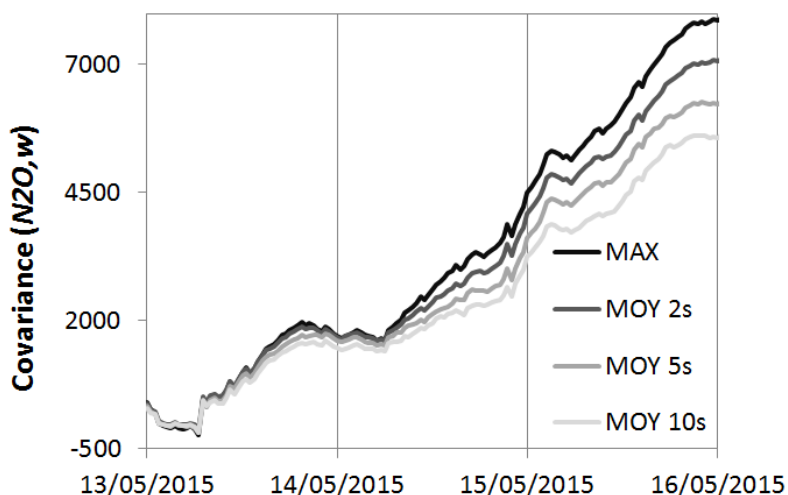


Figure 27 - Covariance cumulée ($\text{nmol.m.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) du 13 mai au 15 mai 2015 compris

Ces observations montrent que la méthode de détermination du décalage temporel peut avoir un impact sur la quantification des échanges pour des traceurs présentant des flux faibles, ce qui rejoint les conclusions de Langford et al. (2015). Cependant, seules des données supplémentaires pourront nous apprendre si cet impact est significatif ou non, et nous aider à dimensionner la fenêtre mobile de manière adéquate.

Recommandations

La quantification des flux faibles apparaît être sensible au choix de la méthode de détermination du *time-lag*, ainsi qu'à la taille de la fenêtre de la moyenne mobile centrée pour la méthode « MOY ». Cette dernière est, selon Taipale et al. (2010), la plus adaptée pour des traceurs comme le N_2O . Cependant, le manque de données pour ce travail et le manque de littérature sur le sujet ne permettent pas d'apporter de réponse concernant le dimensionnement de la largeur de la fenêtre.

Il reste malgré tout certain que les traceurs émis en très faibles quantités comme le N_2O nécessitent l'établissement de procédures particulières, les méthodes habituellement utilisées ayant été mises au point pour le H_2O ou le CO_2 .

4.4.3.3. Alternatives

Plusieurs alternatives aux méthodes décrites ci-dessus existent ou sont en voie de développement.

Si le décalage temporel réel s'avère être fixe, ce qu'il faudra déterminer après synchronisation de l'horloge de l'analyseur, et si le système de mesure reste inchangé, deux options sont possibles :

- Déterminer le *time-lag* du N_2O (par exemple par détermination du maximum de covariance) lors de périodes d'émissions importantes (par exemple après un épisode pluvieux) et utiliser cette valeur pour tout le jeu de données.

- Produire des pics d'émission artificiellement en pulvérisant, près du pommeau d'aspiration, de l'air contenant du N_2O à une concentration supérieure à la concentration atmosphérique, et calculer le *time-lag* par la méthode du « MAX ». Cette procédure de pulvérisation est en voie de développement pour déterminer la fréquence et la durée des pulvérisations (Leif Klemetsson, communication personnelle, 23 juillet 2015).

Si le décalage temporel varie au cours du temps, une alternative existe également :

- Déterminer le *time-lag* à partir des flux d'un autre traceur utilisé comme proxy. Il est bien entendu nécessaire que le proxy soit concerné par des flux importants.

Le proxy idéal serait le dioxyde de carbone, car les flux sont plus importants et se produisent journalièrement durant les périodes de développement de la culture. Ce n'est cependant pas une option envisageable car l'analyseur Aerodyne n'en mesure pas les concentrations. Le méthane et la vapeur d'eau, qui sont eux mesurés par l'analyseur au même titre que le protoxyde d'azote, ne seraient pas des substituts adéquats : le CH_4 à cause de la faiblesse des flux, et le H_2O à cause de l'influence de l'humidité relative sur son décalage temporel.

4.4.3.4. Résumé

Dans l'état actuel de la situation, il est tout d'abord primordial d'assurer la resynchronisation quotidienne de l'horloge de l'analyseur de gaz. Ensuite, si la dérive au cours de la journée persiste, ce qui est probable, elle devra être quantifiée, par exemple en étudiant le *time-lag* de la vapeur d'eau en milieu de journée (lorsque l'humidité relative varie peu). Enfin, aucun proxy adéquat n'étant disponible, il faudra estimer le décalage par recherche du maximum de covariance, dans un intervalle de recherche de quelques secondes qui, si la dérive est toujours présente, devra être adaptée au cours de la journée.

4.5. CALCUL DES FLUX

4.5.1. Erreur aléatoire sur les flux

Toute mesure de flux implique la présence d'une erreur aléatoire, c'est-à-dire une erreur sur laquelle on ne peut avoir de contrôle et qui ne peut être corrigée. Elle provient (i) de la nature stochastique des turbulences mesurées, (ii) du bruit associé au système de mesure (qui comprend l'erreur aléatoire instrumentale, cf. 4.4.2) et (iii) de l'incertitude sur la représentativité d'une mesure, liée aux conditions de vent et à l'empreinte de mesure (Aubinet et al., 2012). Quantifier l'erreur aléatoire sur les flux permet d'estimer la précision des mesures effectuées.

4.5.1.1. Calcul de la limite de détection

Pour déterminer cette erreur, on peut se servir de la fonction de covariance, sur base de laquelle sont calculés les flux. Lorsqu'on décale les séries temporelles w et c de manière importante (les mesures de l'anémomètre et de l'analyseur ne sont plus corrélées), une covariance résiduelle persiste, reflétant la présence de bruit dans le signal. Elle peut être vue comme un moyen d'estimer la limite de détection des flux (LDF), qui doivent idéalement lui être supérieurs (Wienhold et al., 1994).

Une approche consiste à déterminer la LDF de manière individuelle pour chaque demi-heure en calculant l'écart-type de la fonction de covariance pour des décalages importants (Spirig et al., 2005). Une autre, proposée par Langford et al. (2015), utilise l'écart quadratique moyen par rapport à zéro, plutôt que l'écart-type. L'avantage de cette deuxième approche est qu'elle permet de mettre en évidence une dérive systématique dans les données de l'analyseur (lorsque la covariance résiduelle ne fluctue pas autour de zéro mais reste positive ou négative).

Les deux approches ont été testées sur nos mesures de flux de H_2O et N_2O les trois premiers jours (du 13 au 15 mai). L'écart-type (ET) et l'écart quadratique moyen par rapport à zéro (EQM0) de la fonction de covariance ont été calculés entre 150 et 180 secondes de décalage. Nous avons fixé les limites de détection à trois fois l'ET et trois fois l'EQM0 pour une estimation à 99% de certitude.

4.5.1.2. Résultats et recommandations

Sur les trois jours considérés, 92% (99%) des flux de N_2O (H_2O) étaient supérieurs à la LDF calculée sur base de l'ET, contre 52% (69%) pour la LDF calculée sur base de l'EQM0. Comme attendu, la deuxième approche constitue un critère plus strict.

Trois quarts des flux de H_2O sous la LDF basée sur l'EQM0 sont survenus durant la nuit, notamment à cause d'une contribution du bruit instrumental plus importante (cf. 4.4.2, Figure 24). Pour le N_2O , aucune différence entre les flux de jour et de nuit n'a été mise en évidence.

Pour les flux ayant « réussi » le premier test (ET) mais pas le deuxième (EQM0), nous avons réalisé un examen visuel des fonctions de covariance individuelles. Deux types de situation ont été mis en évidence (Figure 28). Le cas A présente une situation chaotique où le signal de covariance est dominé par le bruit et par un offset par rapport à zéro. Le cas B présente un signal bruité également, mais qui possède un pic de covariance pour un *time-lag* plausible.

Nous constatons les faits suivants :

- Calculer la LDF sur base de l'ET n'est pas une solution appropriée, car elle valide parfois des flux qui ne présentent pas de pics de covariance, pour peu que la variance soit faible entre 150 et 180 secondes de décalage (cas A).
- Certains des flux, bien que ne dépassant pas la LDF selon l'EQM0, présentent tout de même un pic dans la fonction de covariance (cas B) qui pourrait être

interprété comme un flux. Il conviendrait peut-être de prendre une seule fois l'EQM0 (plutôt que trois) pour calculer la LDF. Plus d'expérience et un plus grand set de données seraient nécessaires pour décider de la manière la plus appropriée de définir la LDF.

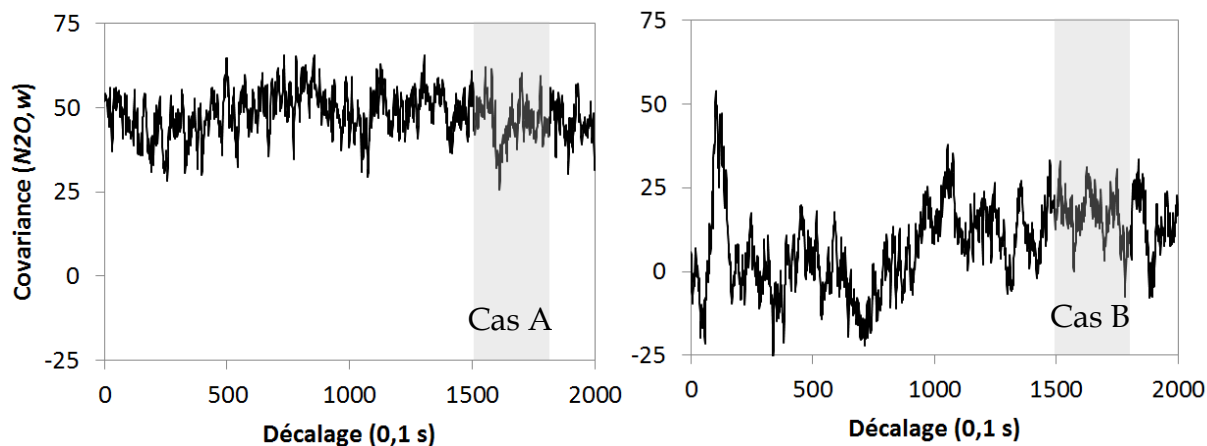


Figure 28 - Fonction de covariance ($\text{nmol.m.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) : cas A (gauche) et cas B (droite). Dans ces deux cas, le flux calculé était supérieur à la LDF selon l'ET, mais pas à la LDF selon l'EQM0. La zone grisée représente l'intervalle de calcul de la limite de détection.

Ces constats nous amènent à nous interroger sur deux points : (i) d'où vient l'offset présent dans la covariance résiduelle du cas A, et (ii) que faire des flux inférieurs à la limite de détection ?

L'offset observé peut provenir d'une dérive du système de mesure. Pour pallier ce problème, une piste serait de soustraire aux séries temporelles (N_2O et w) la moyenne mobile calculée sur une large fenêtre (200 secondes, par exemple) pour enlever une tendance à la dérive et ainsi réduire l'offset de la fonction de covariance. Ensuite, la LDF pourrait être calculée sur base de l'écart-type. De cette manière, la LDF pourrait différencier le cas A du cas B. Cette idée reste à explorer.

Quant au sort à réserver aux flux inférieurs à la limite de détection, la question demeure. Langford et al. (2015) préconisent de ne pas les éliminer du jeu de données, mais de les interpréter avec prudence. Leur élimination pourrait être critique pour le calcul de bilans et de facteurs d'émission, plus que pour l'étude des variables directrices. Pour répondre à la question, il sera tout d'abord nécessaire de choisir de quelle manière définir la limite de détection, et ensuite d'étudier le comportement des flux qui lui sont inférieurs, ainsi que l'impact de leur élimination.

4.5.2. Corrections spectrales

4.5.2.1. Calcul des co-spectres

L'approche considérée pour les corrections spectrales se base sur les co-spectres (représentation de la covariance de turbulence dans le domaine fréquentiel). Le calcul des co-spectres a été effectué grâce au logiciel EddyPro, sur base des séries

temporelles après détection et élimination des pics, et après rotation des coordonnées de l'anémomètre. La démarche de calcul du co-spectre de deux variables par le logiciel repose sur l'application de la transformée de Fourier discrète, grâce à l'algorithme de la transformée de Fourier rapide (Stull, 1988). Cet algorithme nécessite des séries temporelles ne comportant pas de lacune.

Nous avons choisi une période de trois heures (13 mai 2015, de 10h à 13h) présentant un bon développement de conditions turbulentes²⁴ et des flux importants de vapeur d'eau, pour obtenir des co-spectres de qualité. L'équivalent pour le N₂O n'a pas pu être trouvé dans notre court jeu de données (voir Figure 30).

4.5.2.2. Pertes en basses fréquences

La fonction d'ogive de la vapeur d'eau calculée par EddyPro pour la période de 3h considérée a été mise en graphique (Figure 29) pour évaluer la longueur de période de détermination de la moyenne la plus appropriée.

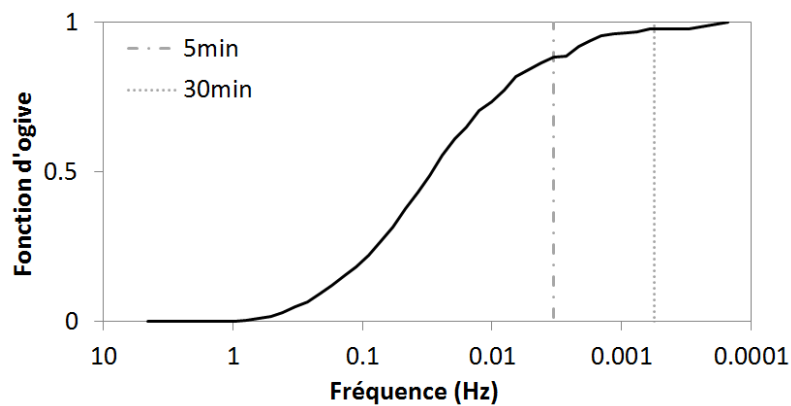


Figure 29 - Fonction d'ogive normalisée de la vapeur d'eau (13 mai 2015 ; 10:00 à 13:00)

La fonction atteint son asymptote aux environs de la fréquence correspondant à l'inverse de 30 minutes : cette durée semble constituer une longueur de période appropriée, car l'impact des événements turbulents de fréquences inférieures est négligeable. Il est cependant prématuré de conclure : il faudra plus de données pour attester que la résolution temporelle du calcul des flux puisse être de 30 minutes sans qu'une correction soit nécessaire en basses fréquences.

4.5.2.3. Pertes en hautes fréquences

Observations

Afin de déterminer l'importance des pertes en hautes fréquences, la fréquence de coupure du système a été évaluée par l'approche théorique et par l'approche expérimentale. Notons que la fréquence de coupure déterminée de manière

²⁴ Ce critère a été évalué par le test de similarité (Foken et Wichura, 1996), qui ne sera pas détaillé dans ce travail.

théorique ne prend pas en compte la nature des traceurs et est donc unique pour le système de mesure. La fréquence de coupure expérimentale, quant à elle, n'a pu être déterminée que pour la vapeur d'eau, en raison de la mauvaise qualité des co-spectres de protoxyde d'azote dans nos données, empêchant de calculer la fonction de transfert expérimentale associée. Pour rappel, la fonction de transfert est obtenue en divisant le co-spectre normalisé du traceur par celui de la chaleur sensible, ce dernier étant considéré comme non atténué.

La Figure 30 donne une représentation de ces deux co-spectres et montre qu'il est en effet difficile d'établir la fonction de transfert propre au N_2O sur base du set de mesures disponible.

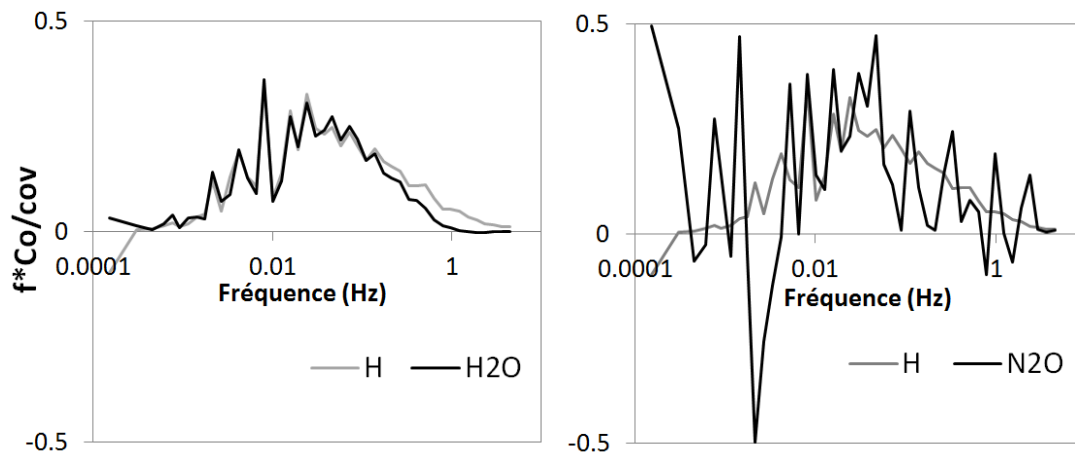


Figure 30 - Fréquence*co-spectres normalisés de la chaleur sensible (H), de la vapeur d'eau (gauche) et du protoxyde d'azote (droite). 13 mai 2015 ; 10:00 à 13:00

La fonction de transfert (FT) expérimentale de la vapeur d'eau est présentée à la Figure 31. Ce graphe montre également, avec leurs fréquences de coupure respectives, la fonction Gaussienne (Équation 13) et la fonction Lorentzienne (Équation 14), toutes deux ajustées sur la fonction de transfert expérimentale, ainsi que la fonction de transfert de l'approche théorique (Équation 10).

Les fréquences de coupure calculées sont proches de 0,5 Hz. Cependant, les fonctions de transfert ont des comportements différents : la diminution avant 0,5 Hz est plus importante pour la FT théorique et la Lorentzienne, mais par contre, la Lorentzienne atteint zéro moins rapidement que les deux autres courbes au-delà de 1 Hz.

Dans le calcul de la FT théorique, il s'est avéré que la fonction de transfert liée au transport de l'air par le tube d'aspiration (Équation 12) n'avait presque pas d'influence. L'approche théorique tient la séparation des capteurs (Équation 11) pour principale responsable des pertes en hautes fréquences. Le fait que la FT théorique soit proche des deux courbes ajustées à la FT expérimentale (Gaussienne et Lorentzienne) indique que même sa forme simplifiée (Équation 10) permet de donner une valeur approchée de la fréquence de coupure du système pour la vapeur d'eau. Cependant, habituellement, la FT théorique surestime la fréquence de coupure du

système, car l'impact de la séparation des capteurs est moins important. Pour décrire cet impact de manière plus réaliste, le modèle de Horst et Lenschow (2009) pourrait être utilisé à la place de celui de Moore (1986).

Concernant les deux fonctions de transfert ajustées (Gaussienne et Lorentzienne), il est prématuré de dire laquelle de ces FT est la plus appropriée pour modéliser les pertes en hautes fréquences pour la vapeur d'eau, d'autant plus que la fréquence de coupure dépend étroitement de l'humidité relative de l'air ambiant (Ibrom et al., 2007), ce dont ne tiennent pas compte ces deux courbes.

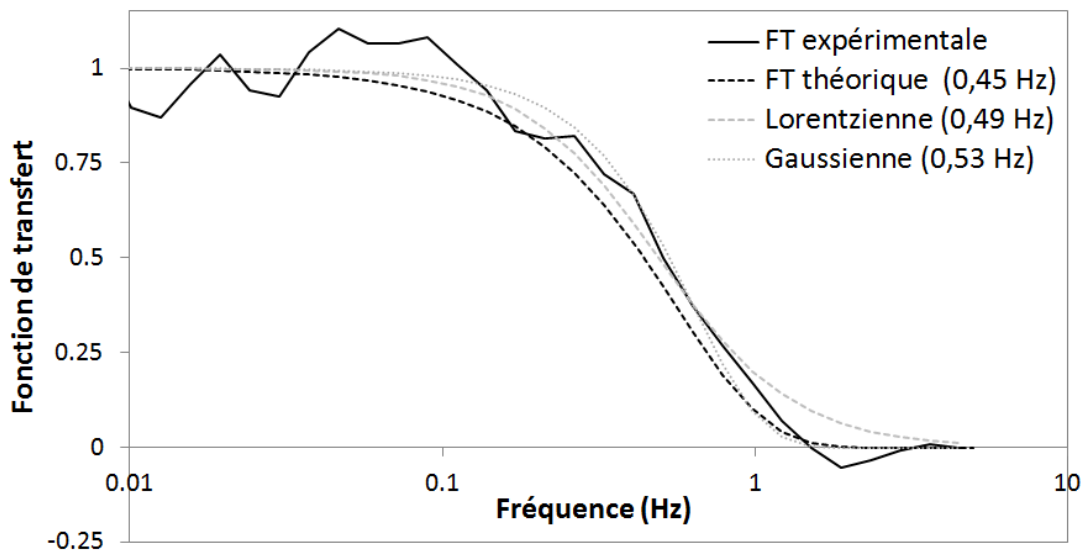


Figure 31 - Fonction de transfert expérimentale et fonctions de transfert théoriques avec leurs fréquences de coupure respectives (13 mai 2015 ; 10:00 à 13:00)

Recommandations

L'approche expérimentale est à préférer à l'approche théorique, car elle tient compte des sources de pertes en hautes fréquences dans leur globalité.

La détermination de la fréquence de coupure pour le protoxyde d'azote ne pourra se faire que lorsque le jeu de données comprendra des flux suffisamment importants et dans des conditions de turbulence correctes pour permettre de déterminer la fonction de transfert expérimentale. La fréquence de coupure du N_2O devrait être légèrement supérieure à celle de la vapeur d'eau, car le N_2O ne réagit pas avec les parois du tube. Concernant la vapeur d'eau, il sera nécessaire de recalculer sa fréquence de coupure lorsque le jeu de données contiendra une large gamme de classes d'humidité relative.

Il faudra chercher quelles sont les fonctions de transfert les plus adaptées à chacun des traceurs, car d'autres fonctions que la Gaussienne et la Lorentzienne existent. Pour la vapeur d'eau, De Ligne et al. (2010) ont proposé des fonctions basées sur l'analyse des co-spectres et qui prennent en compte l'humidité de l'air. Ces fonctions n'ont pas encore été testées en raison de la pauvreté du jeu de données. Il existe également des fonctions de transfert se basant sur les spectres (Ibrom et al., 2007). Cette question sera discutée à la page 67.

Après avoir déterminé la fonction de transfert adéquate pour chaque traceur, le facteur de correction pourra être calculé en se servant d'un co-spectre non atténué (Équation 16). De Ligne et al. (2010) ont montré que sur le site de l'Observatoire Terrestre de Lonzée, le co-spectre de Kaimal et al. (1972) pouvait être utilisé, car le co-spectre de la chaleur sensible se comporte de manière similaire à ce modèle de référence.

4.6. QUESTIONS ET PISTES

4.6.1. Tests de qualité

Concernant les séries temporelles, différentes analyses statistiques et tests peuvent être réalisés pour détecter des anomalies et écarter les données concernées du calcul des flux (cf. 4.2.2.2). Ces tests classiques ont été développés pour l'étude des flux de CO₂ et de H₂O (Vickers et Mahrt, 1997), mais leurs paramètres n'ont pas encore été adaptés aux données de N₂O.

Concernant les flux, le critère de limite de détection de Langford et al. (2015) a déjà été évoqué dans ce travail (cf. 4.5.1), mais mérite d'être examiné de manière plus poussée et d'être adapté. Neftel et al. (2010) ont, en plus de la limite de détection, défini un autre critère de qualité. Il est basé sur la valeur de la covariance résiduelle pour des décalages éloignés du vrai *time-lag* : la covariance résiduelle ne doit pas dépasser une valeur limite. L'article ne précise toutefois pas comment cette limite a été fixée.

Des recherches futures axées sur l'adaptation de ces tests ou la création de nouveaux critères sont nécessaires. Elles devront se baser sur des sets de données fournis et déterminer si des critères spécifiques à l'analyseur utilisé, au type d'écosystème étudié et à la saison sont nécessaires.

4.6.2. Méthodes de « détendance »

Utiliser les méthodes de « *linear detrending* » ou de « *non-linear detrending* » plutôt que la méthode du « *block averaging* » permet d'enlever des données une éventuelle tendance parasite venant d'une dérive d'un appareil de mesure. La covariance résiduelle de signe constant loin du véritable *time-lag* est alors réduite, mais pas complètement éliminée (Langford et al., 2015).

A l'avenir, il sera d'abord nécessaire d'identifier si les données de concentration de N₂O obtenues par l'analyseur sont entachées d'une dérive du spectromètre (différente de la dérive d'horloge de l'ordinateur). Mammarella et al. (2010) proposent d'utiliser la méthode visuelle de la variance d'Allan pour évaluer la stabilité des mesures. Si une dérive est identifiée, il faudra la caractériser pour

appliquer la méthode de « détendance » adéquate. Cependant, il faudra également s'assurer de ne pas filtrer les basses fréquences.

4.6.3. Spectre ou co-spectre

Deux écoles existent quant aux spectres à utiliser pour déterminer la fonction de transfert d'un système de mesure : les co-spectres et les spectres de puissance.

Dans ce travail, nous avons utilisé les co-spectres selon la méthode prescrite par Aubinet et al. (2012), tandis qu'Ibrom et al. (2007) préconisent plutôt l'utilisation des spectres de puissance. Cependant, le fait d'utiliser les spectres néglige les pertes liées à l'anémomètre sonique et à la séparation des capteurs, ce qui implique que des corrections supplémentaires sont nécessaires pour en tenir compte. Il est également possible que d'autres sources de perte en hautes fréquences existent mais n'aient pas encore été identifiées.

Pour ces raisons, nous conseillons d'utiliser les co-spectres, car ils permettent de prendre en compte les sources dans leur ensemble. Cela implique que les corrections en hautes fréquences sur des données futures ne pourront pas être effectuées avec la version actuelle du logiciel EddyPro, car celle-ci base ses corrections expérimentales sur Ibrom et al. (2007).

4.7. CONCLUSION

L'objectif 3 de notre travail n'a pu être que partiellement rempli, notamment à cause du peu de données disponibles.

Tout d'abord, une routine complète d'acquisition et de construction d'un jeu de données a été mise en place. La procédure de détection et élimination des pics a alors pu être appliquée.

La question de la détermination du décalage temporel a ensuite été abordée, sans qu'il ait été possible d'identifier la méthode idéale : la dérive de l'horloge de l'Aerodyne doit d'abord être corrigée et un plus grand nombre de données sera nécessaire à l'investigation complète de cette question. Il en est de même pour la mise en place d'un critère de qualité des flux sur base de leur limite de détection et pour la mise en œuvre des corrections spectrales : ces points n'ont pas pu être abordés complètement, mais des pistes d'avancement ont été identifiées. L'examen de ces questions pourra se faire dès que l'analyseur de N₂O aura fourni plusieurs semaines de mesures, car les routines de calcul ont été mises en place dans ce travail et sont prêtes à être utilisées.

Enfin, lorsque nous posséderons un jeu de données plus important et plus varié, l'adaptation au N₂O des tests de Vickers et Mahrt (1997) et le choix de la méthode de « détendance » pourront être étudiés.

5. CONCLUSION GENERALE

Notre travail s'est intéressé à l'étude des échanges de protoxyde d'azote (N_2O) entre les cultures et l'atmosphère, dans le cadre des projets « AgriGES » et « NO(EC)² » (Gembloux Agro-Bio Tech). Ils ont pour but l'étude, au moyen de chambres fermées automatiques et de la technique de covariance de turbulence, de l'impact des conditions pédoclimatiques et des pratiques agricoles sur les émissions. Pour contribuer à ces projets, trois objectifs ont été définis et ont pu être remplis complètement ou partiellement.

Objectif 1 : Etat des connaissances

Le premier objectif avait pour but d'établir l'état des connaissances en matière d'échange de N_2O par une culture. Plusieurs questions scientifiques restées sans réponse ont été mises en évidence. Selon le système de mesure et le dispositif expérimental, il semble pertinent de développer les perspectives de recherche suivantes :

- Le dispositif de chambres fermées automatiques pourra être utilisé afin de comparer l'impact de différents modes de travail du sol (labour conventionnel ou réduit) et de gestion des résidus de culture (résidus *in* ou *out*, enfouis ou non), sur plusieurs parcelles expérimentales soumises à des conditions climatiques identiques. L'influence des différents traitements sur les pics provoqués par les événements de précipitation ou de gel/dégel du sol, et sur les flux de *background* pourra être étudiée.
- La technique de covariance de turbulence pourra servir à effectuer le suivi à long terme de l'ensemble d'une culture (résolution temporelle semi-horaire) et à mesurer l'influence des variations journalières de température sur les flux de *background* et l'impact à très court terme du labour. Cette technique permettra aussi de calculer le facteur d'émission du site expérimental en fonction de la culture en place (froment d'hiver, maïs, pomme de terre, betterave, CIPAN, légumineuses) et de suivre parallèlement les échanges de CO_2 et de CH_4 .
- Des analyses microbiologiques pourront être réalisées en complément afin de mieux comprendre l'impact des variables directrices sur les micro-organismes responsables des flux, et l'Ecotron en cours de construction (Gembloux Agro-Bio Tech) pourra être utilisé dans le futur pour simuler des variations de température et des cycles gel/dégel sur différents types de sol.

Objectif 2 : Analyseur de N_2O

Le deuxième objectif visait la description de l'analyseur de N_2O à haute fréquence et l'identification des problèmes liés aux installations afin de réfléchir à une procédure de suivi. Après l'examen des paramètres de l'analyseur, une démarche de suivi a été

conçue. Une fois l'instrument remis en marche sur le site expérimental de l'OTL, il sera nécessaire de surveiller ses paramètres de manière quotidienne en copiant les fichiers du disque dur de son ordinateur. Plus particulièrement, la pression dans la cellule et la température du laser devront être analysées avec attention afin de détecter d'éventuels problèmes venant du spectromètre ou des installations (fuite dans le système d'aspiration ou filtre bouché) et ainsi intervenir rapidement.

Objectif 3 : Traitement des données

Le troisième objectif de notre travail était la mise en place des premières procédures de traitement et de calcul :

- Tout d'abord, un algorithme d'acquisition et de construction du jeu de données a pu être établi.
- Ensuite, sur base du jeu de données ainsi construit, les différentes méthodes de détermination du décalage temporel ont été examinées, sans qu'il soit possible d'identifier la méthode adéquate, en raison d'une dérive entre l'horloge interne de l'analyseur de N₂O et l'horloge de l'anémomètre sonique. Ce point devra être approfondi dans le futur, lorsque l'analyseur aura été connecté à un serveur de resynchronisation d'horloge et que le jeu de données sera plus fourni.
- Concernant la limite de détection des flux, deux questions restent sans réponse : de quelle manière la limite doit-elle être déterminée, et que faire des flux qui lui sont inférieurs ? Des réponses claires ne pourront être apportées qu'avec des données supplémentaires et une expérience approfondie des flux de N₂O.
- Enfin, nous avons pu déterminer la fréquence de coupure du système de covariance de turbulence pour la vapeur d'eau, et nous conseillons l'approche expérimentale basée sur les co-spectres, car elle englobe toutes les sources de pertes en fréquence sans discrimination. Il faudra affiner cette approche en explorant d'autres fonctions de transfert, qui prennent en compte l'humidité de l'air (De Ligne et al., 2010). Pour déterminer la fréquence de coupure pour le N₂O, des données supplémentaires seront nécessaires. Une fois les fréquences de coupure calculées, les pertes en fréquence pourront être corrigées.

Ce troisième objectif est donc loin d'être rempli et d'autres questions restent à résoudre, notamment l'adaptation au N₂O des tests de qualité des séries temporelles et le choix de la meilleure méthode de « détendance » après avoir caractérisé la dérive de l'instrument (Mammarella et al., 2010). Les réponses ne pourront être apportées qu'avec l'expérience et après l'acquisition d'un set de mesure plus important.

Références bibliographiques

- Adviento-Borbe, M. et al., 2007. Soil greenhouse gas fluxes and global warming potential in four high-yielding maize systems. *Global Change Biology*, 13, pp.1972–1988.
- Aubinet, M. et al., 2009. Carbon sequestration by a crop over a 4-year sugar beet/winter wheat/seed potato/winter wheat rotation cycle. *Agricultural and Forest Meteorology*, 149, pp.407–418.
- Aubinet, M. et al., 2001. Long term carbon dioxide exchange above a mixed forest in the Belgian Ardennes. *Agricultural and Forest Meteorology*, 108, pp.293–315.
- Aubinet, M., Vesala, T. et Papale, D., 2012. *Eddy Covariance : A practical guide to measurement and data analysis*. Springer, Dordrecht Heidelberg London New-York.
- Baggs, E.M., 2008. A review of stable isotope techniques for N₂O source partitioning in soils : recent progress, remaining challenges and future considerations. *Rapid communications in mass spectrometry : RCM*, 22, pp.1664–1672.
- Baggs, E.M., 2011. Soil microbial sources of nitrous oxide: Recent advances in knowledge, emerging challenges and future direction. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 3(5), pp.321–327.
- Baldocchi, D. et al., 2001. FLUXNET: A New Tool to Study the Temporal and Spatial Variability of Ecosystem-Scale Carbon Dioxide, Water Vapor, and Energy Flux Densities. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 82(February), pp.2415–2434.
- Bateman, E.J. et Baggs, E.M., 2005. Contributions of nitrification and denitrification to N₂O emissions from soils at different water-filled pore space. *Biology and Fertility of Soils*, 41, pp.379–388.
- Bodson, B. et Vandenberghe, C., 2013. Gestion durable de l'azote au-delà de la seule problématique « nitrate ». *Biotechnology, Agronomy and Society and Environment*, 17(S1), pp.297–300.
- Boeckx, P., Van Nieuland, K. et Van Cleemput, O., 2011. Short-term effect of tillage intensity on N₂O and CO₂ emissions. *Agronomy for Sustainable Development*, 31, pp.453–461.
- Bouwman, A.F., Boumans, J.M. et Batjes, N.H., 2002. Emissions of N₂O and NO from fertilized fields: Summary of available measurement data. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(4).
- Bradley, M., 2007. *Curve Fitting in Raman and IR Spectroscopy : Basic Theory of Line Shapes and Applications*, Thermo Fisher Scientific. Madison, USA.
- Braker, G. et Conrad, R., 2011. Diversity, Structure, and Size of N₂O-Producing Microbial Communities in Soils—What Matters for Their Functioning? *Advances in Applied Microbiology*, 75, pp.33–70.
- Butterbach-Bahl, L.K. et al., 2013. Nitrous oxide emissions from soils: how well do we understand the processes and their controls? *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences*, 368, p.20130122.
- Butterbach-Bahl, L.K. et al., 2011. *Nitrogen as a threat to the European greenhouse balance. The European Nitrogen Assessment*. Cambridge University Press.

- Castellano, M.J. et al., 2010. Hydrological and biogeochemical controls on the timing and magnitude of nitrous oxide flux across an agricultural landscape. *Global Change Biology*, 16, pp.2711–2720.
- Chadwick, D., Pain, B. et Brookman, S., 2000. Nitrous Oxide and Methane Emissions following Application of Animal Manure to Grassland. *Journal of Environment Quality*, 29(1), pp.277–287.
- Chapuis-lardy, L. et al., 2007. Soils, a sink for N₂O? A review. *Global Change Biology*, 13, pp.1–17.
- Chatskikh, D. et al., 2005. Simulation of effects of soils, climate and management on N₂O emission from grasslands. *Biogeochemistry*, 76, pp.395–419.
- Chen, Y. et Li, M., 2012. Determining adequate averaging periods and reference coordinates for eddy covariance measurements of surface heat and water vapor fluxes over mountainous terrain. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*, 23(6), pp.685–701.
- Clayton, H. et al., 1997. Nitrous oxide emissions from fertilised grassland: A 2-year study of the effects of N fertiliser form and environmental conditions. *Biology and Fertility of Soils*, 25, pp.252–260.
- Conrad, R., 1996. Soil microorganisms as controllers of atmospheric trace gases (H₂, CO, CH₄, OCS, N₂O, and NO). *Microbiological reviews*, 60(4), pp.609–640.
- Čuhel, J. et al., 2010. Insights into the effect of soil pH on N₂O and N₂ emissions and denitrifier community size and activity. *Applied and Environmental Microbiology*, 76(6), pp.1870–1878.
- Davidson, E.A., 2009. The contribution of manure and fertilizer nitrogen to atmospheric nitrous oxide since 1860. *Nature Geosciences*, 2(9), pp.659–662.
- De Boer, W. et Kowalchuk, G., 2001. Nitrification in acid soils : micro-organisms and mechanisms. *Soil Biology and Biochemistry*, 33, pp.853–866.
- De Bruijn, A.M.G. et al., 2009. Model evaluation of different mechanisms driving freeze-thaw N₂O emissions. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 133, pp.196–207.
- De Klein, C. et al., 2006. Chapitre 11 : Emissions De N₂O Des Sols Gérés Et Emissions De CO₂ Dues Au Chaulage Et à L'Application D'Urée. Lignes directrices 2006 du GIEC pour les inventaires nationaux de gaz à effet de serre, 4, pp.1–60.
- Del Grosso, S.J. et al., 2000. General model for N₂O and N₂ gas emissions from soils due to denitrification. *Global Biogeochemical Cycles*, 14(4), pp.1045–1060.
- De Ligne, A., Heinesch, B. et Aubinet, M., 2010. New transfer functions for correcting turbulent water vapour fluxes. *Boundary-Layer Meteorology*, 137, pp.205–221.
- Desjardins, R. et al, 1989. An evaluation of aircraft flux measurements of CO₂, water vapor and sensible heat. *Boundary-Layer Meteorology*, 47(1), pp.55–69.
- Dick, J. et al., 2006. Effect of N-fixing and non N-fixing trees and crops on NO and N₂O emissions from Senegalese soils. *Journal of Biogeography*, 33, pp.416–423.
- Dobbie, K.E., McTaggart, I.P. et Smith, K. a., 1999. Nitrous oxide emissions from intensive agricultural systems: Variations between crops and seasons, key driving variables, and mean emission factors. *Journal of Geophysical Research*, 104, p.26891.
- Eugster, W. et Merbold, L., 2015. Eddy covariance for quantifying trace gas fluxes from soils. *Soil*, 1, pp.187–205.

- Eugster, W. et Senn, W., 1995. A Cospectral Correction Model for Measurement of N₂O flux. *Boundary-Layer Meteorology*, 74, pp.321–340.
- Ferguson, S.J., 1994. Denitrification and its control. *Antonie van Leeuwenhoek, International Journal of General and Molecular Microbiology*, 66, pp.89–110.
- Finnigan, J.J. et al., 2003. Re-evaluation of long-term flux measurement techniques. Part I: Averaging and coordinate rotation. *Boundary-Layer Meteorology*, 107, pp.1–48.
- Flechard, C.R. et al., 2007. Effects of climate and management intensity on nitrous oxide emissions in grassland systems across Europe. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 121, pp.135–152.
- Flessa, H., Dörsch, P. et Beese, F., 1995. Seasonal variation of N₂O and CH₄ fluxes in differently managed arable soils in southern Germany. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100(D11), pp.23115–23124.
- Foken, T. et al., 2006. Some aspects of the energy balance closure problem. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 6(1), pp.3381–3402.
- Foken, T. et Wichura, B., 1996. Tools for quality assessment of surface-based flux measurements. *Agricultural and Forest Meteorology*, 78, pp.83–105.
- Fowler, D. et al., 2009. Atmospheric composition change: Ecosystems-Atmosphere interactions. *Atmospheric Environment*, 43, pp.5193–5267.
- Furon, A.C. et al., 2008. Wavelet analysis of wintertime and spring thaw CO₂ and N₂O fluxes from agricultural fields. *Agricultural and Forest Meteorology*, 148, pp.1305–1317.
- Glatzel, S. et Stahr, K., 2001. Methane and nitrous oxide exchange in differently fertilised grassland in southern Germany. *Plant and Soil*, 231, pp.21–35.
- Gödde, M. et Conrad, R., 2000. Influence of soil properties on the turnover of nitric oxide and nitrous oxide by nitrification and denitrification at constant temperature and moisture. *Biology and Fertility of Soils*, 32, pp.120–128.
- Goldberg, S. et al., 2008. Fluxes of climate-relevant trace gases between a Norway spruce forest soil and atmosphere during repeated freeze–thaw cycles in mesocosms. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171(5), pp.729–739.
- Goossens, A. et al., 2001. Two-year field study on the emission of N₂O from coarse and middle-textured Belgian soils with different land use. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 60, pp.23–34.
- Grant, R. et al., 2006. Modeling the effects of fertilizer application rate on nitrous oxide emissions. *Soil Science Society of America*, 70(1), pp.235–248.
- Groenigen, J.W. Van et al., 2004. Nitrous oxide emissions from silage maize fields under different mineral nitrogen fertilizer and slurry applications. *Plant and Soil*, 263, pp.101–111.
- Groffman, P.M. et al., 2009. Challenges to incorporating spatially and temporally explicit phenomena (hotspots and hot moments) in denitrification models. *Biogeochemistry*, 93, pp.49–77.
- Groffman, P.M. et Robertson, G.P., 2007. Nitrogen Transformation. In *Soil Microbiology, Chemistry, and Ecology*. New York, USA, pp. 341–364.

- Güllük, T., Wagner, H.E. et Slemr, F., 1997. A high-frequency modulated tunable diode laser absorption spectrometer for measurements of CO₂, CH₄, N₂O, and CO in air samples of a few cm³. *Review of Scientific Instruments*, 68, p.230.
- Hénault, C. et al., 2012. Nitrous Oxide Emission by Agricultural Soils: A Review of Spatial and Temporal Variability for Mitigation. *Pedosphere*, 22(4), pp.426–433.
- Horst, T.W. et Lenschow, D.H., 2009. Attenuation of scalar fluxes measured with spatially-displaced sensors. *Boundary-Layer Meteorology*, 130, pp.275–300.
- Ibrom, A. et al., 2007. Strong low-pass filtering effects on water vapour flux measurements with closed-path eddy correlation systems. *Agricultural and Forest Meteorology*, 147, pp.140–156.
- Jahangir, M.M.R. et al., 2011. Spatial variability and biophysicochemical controls on N₂O emissions from differently tilled arable soils. *Biology and Fertility of Soils*, 47, pp.753–766.
- Jones, S.K. et al., 2011. Nitrous oxide emissions from managed grassland: A comparison of eddy covariance and static chamber measurements. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4, pp.2179–2194.
- Kaimal, J.C. et al., 1972. Spectral characteristics of surface-layer turbulence. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 98, pp.563–589.
- Kaimal, J.C. et Kristensen, L., 1991. Time series tapering samples for short data. *Boundary-Layer Meteorology*, 57(1990), pp.187–194.
- Kaiser, E. et al., 1998. Nitrous oxide release from arable soil: Importance of N-fertilization, crops and temporal variation. *Soil Biology and Biochemistry*, 12, pp.1553–1563.
- Kroon, P.S. et Hensen, a., 2007. Suitability of quantum cascade laser spectroscopy for CH₄ and N₂O eddy covariance flux measurements. *Biogeosciences*, 4, pp.715–728.
- Kroon, P.S. et al., 2010. Annual balances of CH₄ and N₂O from a managed fen meadow using eddy covariance flux measurements. *European Journal of Soil Science*, 61(October), pp.773–784.
- Kroon, P.S. et al., 2008. The importance of reducing the systematic error due to non-linearity in N₂O flux measurements by static chambers. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 82, pp.175–186.
- Lam, S.K. et al., 2015. Measurement and mitigation of nitrous oxide emissions from a high nitrogen input vegetable system. *Scientific Reports*, 5, p.8208.
- Langford, B. et al., 2015. Eddy-covariance data with low signal-to-noise ratio: time-lag determination, uncertainties and limit of detection. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 8, pp.2913–2955.
- Laville, P. et al., 2011. Effect of management, climate and soil conditions on N₂O and NO emissions from an arable crop rotation using high temporal resolution measurements. *Agricultural and Forest Meteorology*, 151(2), pp.228–240.
- Lebender, U. et al., 2014. Effect of mineral nitrogen fertilizer forms on N₂O emissions from arable soils in winter wheat production. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 100, pp.111–120.
- Leuning, R. et King, K., 1992. Comparison of eddy covariance measurements of CO₂ fluxes by open path and closed path CO₂ analysers. *Boundary-Layer Meteorology*, 59(3), pp.297–311.

- Linn, D.M. et Doran, J.W., 1984. Effect of Water-Filled Pore Space on Carbon Dioxide and Nitrous Oxide Production in Tilled and Nontilled Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 48, pp.1267-1272.
- Liu, B. et al., 2010. Denitrification gene pools, transcription and kinetics of NO, N₂O and N₂ production as affected by soil pH. *FEMS Microbiology Ecology*, 72, pp.407-417.
- Mammarella, I. et al., 2009. A case study of eddy covariance flux of N₂O measured within forest ecosystems: quality control and flux error analysis. *Biogeosciences Discussions*, 6, pp.6949-6981.
- Mappe Fogaing, I., 2013. Mesures par spectrométrie laser des flux de N₂O et CH₄ produits par les sols agricoles. Université de Reims Champagne-Ardenne.
- Mathieu, O. et al., 2006. Emissions and spatial variability of N₂O, N₂ and nitrous oxide mole fraction at the field scale, revealed with ¹⁵N isotopic techniques. *Soil Biology and Biochemistry*, 38, pp.941-951.
- McManus, J.B. et al., 2010. Application of quantum cascade lasers to high-precision atmospheric trace gas measurements. *Optical Engineering*, 49(11), p.111124.
- McManus, J.B., Kebabian, P.L. et Zahniser, M.S., 1995. Astigmatic mirror multipass absorption cells for long-path-length spectroscopy. *Applied optics*, 34, pp.3336-3348.
- McSwiney, C.P. et Robertson, G.P., 2005. Nonlinear response of N₂O flux to incremental fertilizer addition in a continuous maize (*Zea mays* L.) cropping system. *Global Change Biology*, 11, pp.1712-1719.
- Merbold, L. et al., 2014. Greenhouse gas budget (CO₂, CH₄ and N₂O) of intensively managed grassland following restoration. *Global Change Biology*, 20, pp.1913-1928.
- Meure, M.C. et al., 2006. Law Dome CO₂, CH₄ and N₂O ice core records extended to 2000 years BP. *Geophysical Research Letters*, 33, pp.2000-2003.
- Mitchell, D.C. et al., 2013. Cover Crop Effects on Nitrous Oxide Emissions: Role of Mineralizable Carbon. *Soil Science Society of America Journal*, 77, p.1765.
- Molodovskaya, M. et al., 2012. Temporal Variability of Nitrous Oxide from Fertilized Croplands: Hot Moment Analysis. *Soil Science Society of America Journal*, 76, pp.1728-1740.
- Moore, C., 1986. Frequency response corrections for eddy correlation systems. *Boundary-Layer Meteorology*, 37, pp.17-35.
- Mosier, A.R. et al., 2006. Net global warming potential and greenhouse gas intensity in irrigated cropping systems in northeastern Colorado. *Journal of environmental quality*, 35, pp.1584-1598.
- Mosquera, J. et al., 2007. Report 28 : Precise soil management as a tool to reduce CH₄ and N₂O emissions from agricultural soils.
- Moureaux, C. et al., 2006. Annual net ecosystem carbon exchange by a sugar beet crop. *Agricultural and Forest Meteorology*, 139, pp.25-39.
- Myhre, G. et al., 2013. Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, pp.659-740.

- Neftel, A. et al., 2010. N₂O exchange over managed grassland: Application of a quantum cascade laser spectrometer for micrometeorological flux measurements. *Agricultural and Forest Meteorology*, 150, pp.775–785.
- Nelson, D., 2012. TDLWintel User's Manual. Aerodyne Research, Inc., Billerica (USA), pp.1–87.
- Nelson, D. et al., 2004. High precision measurements of atmospheric nitrous oxide and methane using thermoelectrically cooled mid-infrared quantum cascade lasers and detectors. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60, pp.3325–3335.
- Nicolini, G. et al., 2013. A literature overview of micrometeorological CH₄ and N₂O flux measurements in terrestrial ecosystems. *Atmospheric Environment*, 81, pp.311–319.
- Pan, Y., Ye, L. et Yuan, Z., 2013. Effect of H₂S on N₂O Reduction and Accumulation during Denitrification by Methanol Utilizing Denitrifiers. *Environmental Science and Technology*, 47, pp.11083–11091.
- Parton, W. et Holland, E., 2001. Generalized model for NO_x and N₂O emissions from soils. *Journal of Geophysical Research*, 106(D15), pp.17403–17419.
- Pihlatie, M. et al., 2005. Nitrous oxide emissions from a beech forest floor measured by eddy covariance and soil enclosure techniques. *Biogeosciences Discussions*, 2, pp.581–607.
- Plaza-Bonilla, D. et al., 2014. Tillage and nitrogen fertilization effects on nitrous oxide yield-scaled emissions in a rainfed Mediterranean area. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 189(3), pp.43–52.
- Portmann, R.W., Daniel, J.S. et Ravishankara, a. R., 2012. Stratospheric ozone depletion due to nitrous oxide: influences of other gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 367, pp.1256–1264.
- Prosser, J.I., 2005. Nitrogen in Soils: Nitrification. *The Encyclopedia of Soils in the Environment*, p.292.
- Rannik, Ü. et al., 2015. Intercomparison of fast response commercial gas analysers for nitrous oxide flux measurements under field conditions. *Biogeosciences*, 12, pp.415–432.
- Ravishankara, A.R., Daniel, J.S. et Portmann, R.W., 2009. Nitrous Oxide (N₂O): The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century. *Science*, 326, pp.123–126.
- Rees, R.M. et al., 2013. Nitrous oxide emissions from European agriculture - An analysis of variability and drivers of emissions from field experiments. *Biogeosciences*, 10, pp.2671–2682.
- Richardson, D. et al., 2009. Mitigating release of the potent greenhouse gas N₂O from the nitrogen cycle - could enzymic regulation hold the key? *Trends in Biotechnology*, 27(June), pp.388–397.
- Rothman, L.S. et al., 2013. The HITRAN2012 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 130, pp.4–50.
- Saggar, S. et al., 2013. Denitrification and N₂O: N₂ production in temperate grasslands: Processes, measurements, modelling and mitigating negative impacts. *Science of the Total Environment*, 465, pp.173–195.
- Sanz-Cobena, a. et al., 2014. Do cover crops enhance N₂O, CO₂ or CH₄ emissions from soil in Mediterranean arable systems? *Science of the Total Environment*, 466–467, pp.164–174.

- Schwenke, G. et al., 2015. Soil N₂O emissions under N₂-fixing legumes and N-fertilised canola: A reappraisal of emissions factor calculations. *Agriculture, Ecosystems et Environment*, 202, pp.232–242.
- Senbayram, M. et al., 2012. N₂O emission and the N₂O/(N₂O+N₂) product ratio of denitrification as controlled by available carbon substrates and nitrate concentrations. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 147, pp.4–12.
- Shoun, H. et al., 1992. Denitrification by fungi. *FEMS Microbiology Letters*, 94(3), pp.277–281.
- Šimek, M., Jíšová, L. et Hopkins, D.W., 2002. What is the so-called optimum pH for denitrification in soil? *Soil Biology and Biochemistry*, 34, pp.1227–1234.
- Skiba, U. et Ball, B., 2002. The effect of soil texture and soil drainage on emissions of nitric oxide and nitrous oxide. *Soil Use and Management*, 18, pp.56–60.
- Smith, K. a. et al., 1998. Effects of temperature, water content and nitrogen fertilisation on emissions of nitrous oxide by soils. *Atmospheric Environment*, 32(19), pp.3301–3309.
- Smith, K. a. et al., 2003. Exchange of greenhousegases between soil and atmosphere: interactions of soil physical factors and biological processes. *European Journal of Soil Science*, 54(December), pp.779–791.
- Smith, K. a. et Dobbie, K.E., 2001. The impact of sampling frequency and sampling times on chamber-based measurements of N₂O emissions from fertilized soils. *Global Biogeochemical Cycles*, 7, pp.933–945.
- Snyder, C.S. et al., 2009. Review of greenhouse gas emissions from crop production systems and fertilizer management effects. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 133, pp.247–266.
- Spirig, C. et al., 2005. Eddy covariance flux measurements of biogenic VOCs during ECHO 2003 using proton transfer reaction mass spectrometry. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, pp.465–481.
- Stehfest, E. et Bouwman, L., 2006. N₂O and NO emission from agricultural fields and soils under natural vegetation: Summarizing available measurement data and modeling of global annual emissions. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 74, pp.207–228.
- Stull, R.B., 1988. *An Introduction to Boundary Layer Meteorology* Springer.,
- Syakila, A. et Kroeze, C., 2011. The global nitrous oxide budget revisited. *Greenhouse Gas Measurement and Management*, 1(1), pp.17–26.
- Taipale, R., Ruuskanen, T.M. et Rinne, J., 2010. Lag time determination in DEC measurements with PTR-MS. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, pp.853–862.
- Tamura, K. et al., 2010. TDLS200 Tunable Diode Laser Gas Analyzer and its Application to Industrial Process. *Yokogawa Technical Report English Edition*, 53(2), pp.113–116.
- Teepe, R., Brumme, R. et Beese, F., 2001. Nitrous oxide emission from soil during freezing and thawing periods. *Soil Biology and Biochemistry*, 33, pp.1269–1275.
- UNEP, 2013. *Drawing Down N₂O To Protect Climate and the Ozone Layer*, Nairobi, Kenya.
- Ussiri, D. et Lal, R., 2013. The Role of Nitrous Oxide on Climate Change. In *Soil Emission of Nitrous Oxide and its Mitigation*. pp. 1–28.
- Van den Heuvel, R.N. et al., 2009. N₂O emission hotspots at different spatial scales and governing factors for small scale hotspots. *Science of the Total Environment*, 407(7), pp.2325–2332.

- Van der Weerden, T., Kelliher, F. et De Klein, C., 2012. Influence of pore size distribution and soil water content on nitrous oxide emissions. *Soil Research*, 50(2), pp.125–135.
- Van Kessel, C. et al., 2013. Climate, duration and N placement determine N₂O emissions in reduced tillage systems: A meta-analysis. *Global Change Biology*, 19, pp.33–44.
- Van Zwieten, L. et al., 2013. Pyrolysing poultry litter reduces N₂O and CO₂ fluxes. *Science of the Total Environment*, 465, pp.279–287.
- Velthof, G., Kuikman, P. et Oenema, O., 2003. Nitrous oxide emission from animal manures applied to soil under controlled conditions. *Biology and Fertility of Soils*, 37(3), pp.221–230.
- Vickers, D. et Mahrt, L., 1997. Quality control and flux sampling problems for tower and aircraft data. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 14, pp.512–526.
- Vieten, B. et al., 2007. The fate of N₂O consumed in soils. *Biogeosciences*, 5, pp.129–132.
- Wagner-Riddle, C. et al., 2008. Linking nitrous oxide flux during spring thaw to nitrate denitrification in the soil profile. *Soil Science Society of America*, 72(4), pp.908–916.
- Wang, W. et Dalal, R.C., 2015. Nitrogen management is the key for low-emission wheat production in Australia: A life cycle perspective. *European Journal of Agronomy*, 66, pp.74–82.
- Watson, R.T. et al., 1990. Greenhouse gases and aerosols. *Climate change: the IPCC scientific assessment*, pp.1–40.
- Webb, E., Pearman, G. et Leuning, R., 1980. Correction of flux measurements for density effects due to heat and water vapour transfert. *Quarterly Journal Royal Meteorological Society*, 106(447), pp.85–100.
- Welz, B. et Vale, M.G.R., 2004. Atomic Absorption Spectrometry and Related Techniques. In J. Cazes, ed. *Ewing's Analytical Instrumentation Handbook*, 3rd Edition. New York, USA: Marcel Dekker, pp. 75–126.
- Wienhold, F., Frahm, H. et Harris, G., 1994. Measurements of N₂O fluxes from fertilized grassland using a fast response tunable diode laser spectrometer. *Journal of Geophysical Research*, 99(D8), pp.16557–16568.
- Wilczak, J.M., Oncley, S.P. et Stage, S. a., 2001. Sonic anemometer tilt correction algorithms. *Boundary-Layer Meteorology*, 99, pp.127–150.
- Wu, J.B. et al., 2015. Comparative measurements of water vapor fluxes over a tall forest using open- and closed-path eddy covariance system. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 8, pp.4711–4736.

Annexe 1 - Rotation des coordonnées de l'anémomètre sonique

En terrain non incliné et homogène, la direction de vent moyenne peut être considérée comme parallèle à la surface, et la vitesse de vent verticale moyenne, qui lui est perpendiculaire, considérée comme nulle. Ces hypothèses permettent de corriger l'inclinaison de l'anémomètre en réalisant une double rotation à chaque période de détermination de la moyenne.

Le repère orthogonal de l'anémomètre $(\vec{u}, \vec{v}, \vec{w})$ est tout d'abord orienté de manière à aligner \vec{u} dans le sens et la direction moyenne du vent (supposée parallèle à la surface) : \vec{u} est maximisé et \vec{v} forcé à zéro. Ensuite, par une rotation du repère autour de l'axe \vec{u} ainsi placé, on cherche à placer \vec{w} parallèlement à la normale de la surface en annulant \vec{w} . Pour être complète d'un point de vue théorique, une telle correction devrait impliquer une troisième rotation pour résoudre le troisième degré de liberté dans l'espace, mais cette dernière est déconseillée (Finnigan et al., 2003).

Un autre type de correction de l'inclinaison de l'anémomètre existe pour les sites pentus ou présentant une grande hétérogénéité. Dans de tels cas, il est possible que la vitesse verticale moyenne \bar{w} ne soit pas nulle sur la période de détermination de la moyenne considérée ; la méthode dite « *planar-fit* » offre une alternative à la méthode de double rotation (Wilczak et al., 2001).

Annexe 2 - Comparaison de la méthode de détermination du décalage temporel réel « MAX » et de la méthode « MOY » utilisant une fenêtre de moyenne mobile de 10 secondes

