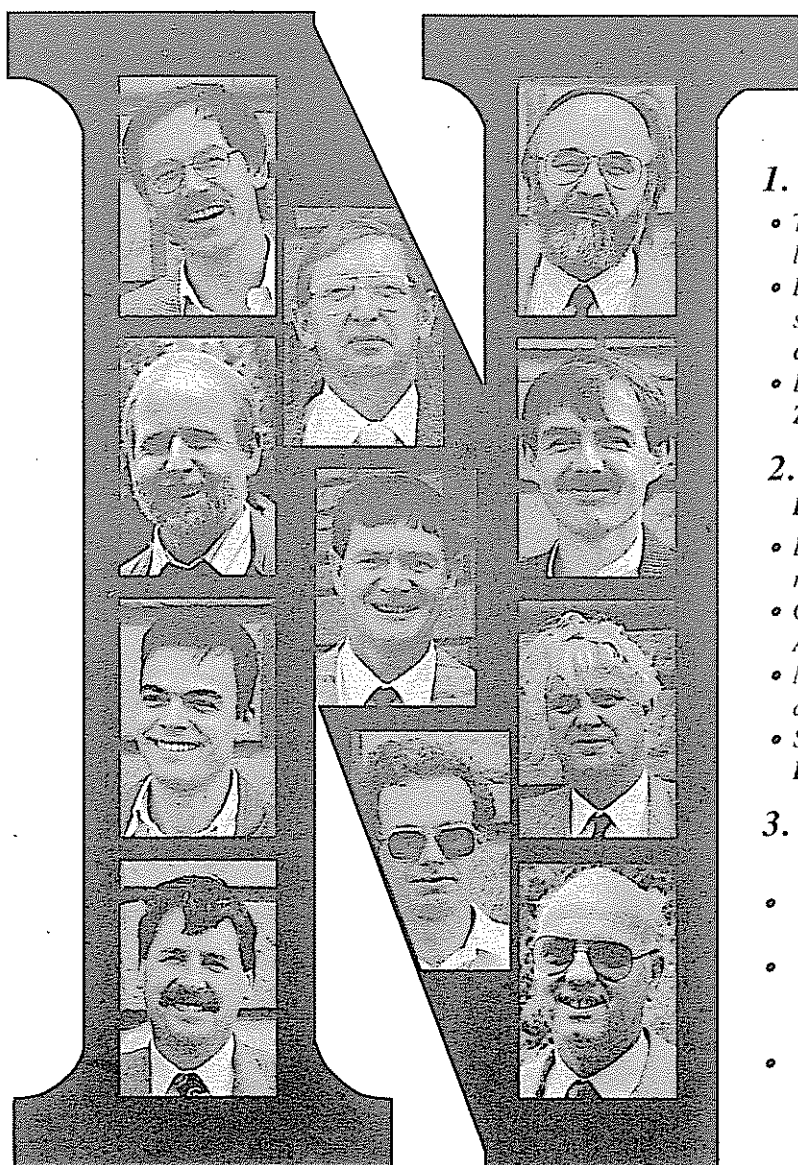


AOÛT 1991-EAWAG, CH- 8600 DÜBENDORF, SWITZERLAND

## L'AZOTE DANS L'AIR ET L'EAU

## IMPLICATIONS POUR LA PROTECTION DES EAUX

INTRODUCTION, SYNTHÈSE ET  
CONCLUSION

- L'azote dans l'air et l'eau: du ruisseau à la stratosphère, **Ueli Bundi**

## 1. PROBLÈMES DE FOND DE L'AZOTE

- Types et comportement des composés d'azote dans l'environnement, **Bernhard Wehrli**
- Bilan de l'azote d'une région du Plateau suisse: sources, processus, flux et récepteurs, **Peter Baccini**
- Évolution de l'azote dans les eaux suisses, **Jürg Zobrist, Heinrich Bühner, Joan Davis**

2. DYNAMIQUE DE L'AZOTE DANS L'AIR  
ET L'EAU

- Émission d'ammoniac dans l'atmosphère: l'ammoniac n'est pas inoffensif, **Werner Stumm**
- Chimie troposphérique des composés d'azote gazeux, **Alistair Kerr**
- Mesures on-line de  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{NO}_2$  dans les cours d'eau, **Michael Berg**
- Simulation du bilan de l'azote dans les cours d'eau, **Peter Reichert et Oskar Wanner**

3. EXIGENCES CONTRE LA POLLUTION  
DES EAUX

- La toxicité de composés d'azote pour les poissons et valeurs limites qui en découlent, **Rudolf Müller**
- Critères internationaux pour la limitation de l'azote dans les cours d'eau, **Hans Ulrich Schweizer et Ueli Sieber, OFEFP**
- Conditions à remplir par l'épuration des eaux usées pour l'observation des valeurs limites de l'azote, **Willi Gujer**

Les intervenants (de gauche en bas à droite en haut): Peter Baccini, Michael Berg, Ueli Bundi, Willi Gujer, Alistair Kerr, Rudolf Müller, Peter Reichert, Hans Ulrich Schweizer, Werner Stumm, Bernhard Wehrli et Jürg Zobrist

# L'AZOTE DANS L'AIR ET L'EAU DU RUISSEAU À LA STRATOSPHERE

Ueli BUNDI

## INTRODUCTION

L'azote joue un rôle important dans l'environnement. Il se manifeste sous de multiples formes combinées dans l'air, le sol et l'eau, où il est soumis à des processus chimiques et microbiologiques complexes. Sous l'influence des activités humaines, en particulier dans le domaine des transports, de l'incinération et de l'agriculture, les productions naturelles d'oxyde d'azote, d'ammonium/ammoniac, de nitrate et d'oxyde azoteux se voient fortement accrues et même multipliées. Il en découle divers problèmes environnementaux, qui se manifestent à l'échelon local (p.ex. intoxication de poissons par le nitrite et l'ammoniac dans le ruisseau du village) comme sur le plan global (p.ex. destruction de l'ozone dans la stratosphère par les oxydes azoteux).

Les articles du présent document reproduisent les exposés présentés à l'occasion de la séance d'information organisée par l'EAWAG le 25 septembre 1990. L'objectif poursuivi par cette manifestation et ce document consiste à faire le point des connaissances et de la compétence acquise par l'EAWAG en ce qui concerne l'azote, et d'en informer les professionnels intéressés. Cela englobe les domaines suivants :

- Inventaire des composés azotés spécifiques dans l'air et l'eau
- Processus impliquant les composés azotés dans l'air, le sol et l'eau
- Emissions d'azote et les flux entre les réservoirs de l'environnement
- Répercussions écologiques des émissions d'azote d'origine anthropogène
- Remèdes, notamment au niveau de la protection des eaux

A propos de ce dernier domaine figure également un article de *H.U. Schweizer et U. Sieber* de l'OFEFP, dont nous les remercions. Il contient les normes internationales relatives à la limitation de l'azote dans les cours d'eau.

Au cours des dernières années, l'attention a été fréquemment attirée sur le fait que l'homme modifie sensiblement les flux de matières entre l'air, le sol et l'eau, occasionnant ainsi des problèmes

d'une portée croissante au niveau de l'environnement. L'exemple de l'azote illustre parfaitement ce phénomène. Il révèle aussi clairement les limites d'une protection curative de l'environnement: la réduction des flux d'azote anthropogènes et une définition plus compatible avec l'environnement des activités humaines se révèlent indispensables. L'azote s'avère donc un exemple parfait du mode de réflexion et d'action aujourd'hui requis par la protection de l'environnement.

## ESQUISSE DES RELATIONS AZOTE - HOMME - ENVIRONNEMENT

### Présence et action de l'azote

L'azote se manifeste dans les divers domaines de l'environnement sous des formes parfois différentes (cf. l'article de *M. Wehrli*). Selon la forme et le milieu, l'action de l'azote varie et se révèle positive ou négative. Par exemple:

- L'oxyde d'azote ( $\text{NO}_x$ ), participe à la formation de l'ozone dans la troposphère (= couches de l'atmosphère proches de la terre) et peut endommager les plantes.
- L'oxyde azoteux ou hémioxyde ( $\text{N}_2\text{O}$ ) contribue à l'effet de serre et à la dégradation de l'ozone dans la stratosphère (cf. l'article de *M. Kerr*).
- Le nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) et l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) sont toxiques pour les poissons et posent surtout des problèmes dans les petits cours d'eau.
- L'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) de l'atmosphère contribue à la surfertilisation des forêts et l'acidification du sol (il y favorise la formation d'acide nitrique; cf. l'article de *M. Stumm*).
- L'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) et le nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) agissent dans le sol comme fertilisants et favorisent la croissance des végétaux.

Les répercussions sur l'environnement dépendent de deux facteurs: d'une part, le type de composé azoté présent; d'autre part, sa concentration, ou l'importance des flux d'azote déterminants. En fonction de la forme azotée, des flux identiques peuvent avoir des répercussions

différentes sur l'environnement.

### Les émissions anthropogènes accroissent les flux d'azote entre l'air, l'eau et le sol

Un échange intensif de divers composés azotés s'effectue entre l'air, l'eau et le sol, comme le révèle le graphique „Principaux flux d'azote“ (cf. l'article de *M. Baccini*).

Exemple: dans les processus d'incinération, l'azote atmosphérique moléculaire ( $\text{N}_2$ ) produit de l'oxyde d'azote ( $\text{NO}_x$ ), qui subit divers processus chimiques dans l'atmosphère. Sous forme d'oxyde d'azote ou sous une autre, comme l'acide nitrique, il parvient ainsi en partie sur ou dans le sol. A l'issue d'autres transformations, l'azote initialement émis sous forme de  $\text{NO}_x$  peut alors soit retourner dans l'atmosphère comme  $\text{N}_2$  ou  $\text{N}_2\text{O}$ , soit parvenir dans les eaux souterraines en tant que  $\text{NO}_3^-$ .

Selon les estimations de *M. Stadelmann* [1], les principales émissions de composés azotés se présentent comme suit:

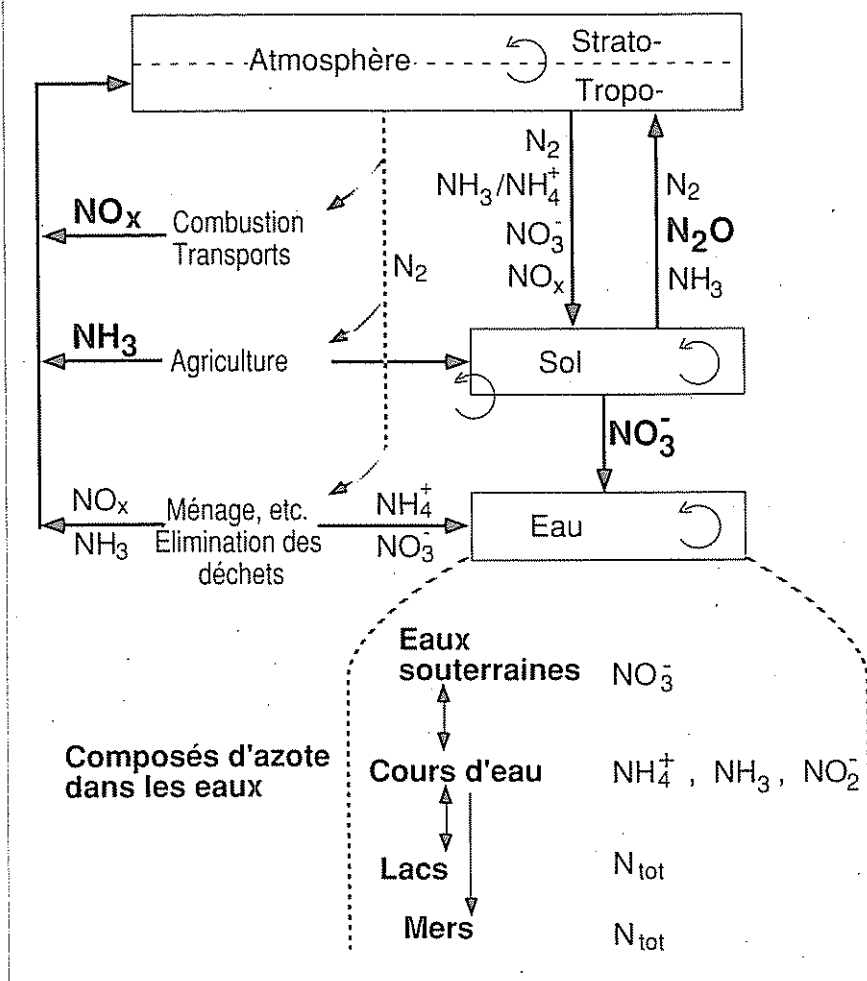
- 61'000 tonnes N/an d'émissions d'oxyde d'azote ( $\text{NO}_x$ ) dans l'atmosphère (à env. 95% de l'incinération et des transports)
- 52'000 tonnes N/an d'émissions d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) dans l'atmosphère (à env. 90% de l'agriculture)
- 30'000 tonnes N/an d'émissions d'hémioxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) dans l'atmosphère (à env. 70% du sol et de l'agriculture)
- 27'000 tonnes N/an d'émissions de nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) dans l'eau (à env. du sol et de l'agriculture)

Les plus grandes émissions de composés émis proviennent donc des activités d'incinération et de transport ( $\text{NO}_x$ ) ainsi que du système sol/agriculture ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). Dans le dernier cas, la responsabilité incombe dans une large mesure à la façon d'employer les fertilisants, le fourrage et les engrais de ferme, de même qu'au mode d'utilisation du sol.

### Manifestations dans l'eau

Les flux actuels d'oxyde d'azote

## Principaux flux d'azote



( $NO_x$ ), d'ammoniac ( $NH_3$ ), de nitrate ( $NO_3^-$ ) et d'oxyde azoteux ( $N_2O$ ) se voient nettement accrus voire multipliés par rapport aux flux naturels. Les augmentations de flux d'azote enregistrés au cours des décennies ont dû se manifester dans les milieux concernés. C'est effectivement le cas en ce qui concerne l'eau, comme le montrent les évaluations (cf. les articles de *M. Zobrist, M. Bührer et Mme Davis*) : dans les précipitations, les lacs, les rivières et les eaux souterraines, les principaux composés azotés ont connu des augmentations parfois marquantes au cours des dernières décennies. Les eaux constituent donc des systèmes appropriés pour indiquer les perturbations des cycles de l'azote.

### Préoccupations de la protection de l'environnement

Les principaux problèmes liés à l'azote sont ainsi connus: de par son activité dans les transports, l'industrie, le

ménage, l'agriculture, etc. l'homme produit de fortes émissions de divers composés azotés dans l'air, l'eau et le sol. Il en résulte des accroissements massifs de concentration dans l'environnement, et les flux d'azote existant déjà à l'état naturel entre les différents écosystèmes se voient stimulés. Enfin, la concentration des composés azotés entraîne directement ou indirectement (par le biais de diverses réactions dans l'eau, le sol et l'air) des conséquences néfastes chez l'homme, les animaux et les végétaux, de même que dans leurs communautés de vie.

Face à cette situation, il importe d'abaisser les émissions d'azote d'origine anthropogène à un niveau compatible avec l'environnement. La question de savoir où se situe ce niveau ne connaît toutefois qu'une réponse partielle. Seules les émissions d'oxydes d'azote ont fait l'objet de demandes de réduction dans le cadre de la politique de protection de l'air. Il est donc capital

d'élaborer également les objectifs de réduction d'émissions d'ammoniac, de nitrate et d'hémioxyde d'azote, etc. en tenant compte des exigences locales, régionales, internationales et globales dictées par l'environnement. A vrai dire, les objectifs sont clairs : il s'agit de ramener l'ensemble des émissions au niveau naturel initial. Cela implique une réduction massive des flux d'origine anthropogène, surtout pour  $NH_3$  et  $NO_3^-$ .

Il n'y a certes pas lieu de discuter ici des mesures de réduction, techniques ou autres, envisageables. Mais il faut supposer que seules entrent en ligne de compte des mesures qui ne nuisent pas d'une autre manière à l'environnement et qui n'exigent pas de grandes quantités d'énergie (cf. le paragraphe „De la connaissance à l'action“).

### IMPLICATIONS POUR LA PROTECTION DES EAUX

#### Différenciation du problème

Les eaux reçoivent environ 80% de leur charge en azote à partir des sols ou par leur intermédiaire (les 20% restants viennent des eaux usées). Les causes ne résident pas seulement dans la fertilisation et dans le mode d'utilisation de sol (notamment dans son amendement), mais aussi dans les dépôts atmosphériques (cf. graphique cette page et certains articles), qui constituent une part importante des apports d'azote dans le sol. Et comme les composés azotés ne sont guère retenus dans le sol, les dépôts atmosphériques peuvent également parvenir assez vite dans les eaux par lixiviation. Il en résulte trois catégories de problèmes spécifiques de l'eau (cf. graphique page 2) :

- 1) Dans les eaux souterraines, on observe une concentration de nitrate ( $NO_3^-$ ), provenant essentiellement du sol.
- 2) Dans les lacs et la mer, la somme de tous les composés azotés est déterminante. Leur concentration dans les lacs peut avoir des répercussions insoupçonnées sur les populations d'algues („Expérimentation de répercussions écologiques inconnues“). Dans la mer, il faut s'attendre aussi à des conséquences sur les algues et à des phénomènes d'eutrophisation.
- 3) Pour les cours d'eau courants,

l'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et le nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) jouent un rôle critique. Ces deux derniers sont étroitement liés à la présence d'ammonium (cf. en particulier les articles de *MM. Wehrli, Berg, Reichert, Wanner et Gujer*) et se révèlent toxiques pour les poissons, notamment les salmonidés. La plus grande partie de la charge vient des eaux usées.

### Différenciation des mesures

Les trois catégories de problèmes exigent des mesures différentes.

En ce qui concerne les eaux souterraines, les lacs et la mer, ces mesures portent sur les points suivants :

- a) Optimisation de l'emploi d'azote dans l'agriculture, dans le but d'en minimiser les émissions dans l'air, l'eau et le sol. (cf. [1]).
- b) Réduction de la minéralisation du sol (dégradation de l'humus), qui entraîne le dégagement de l'azote contenu dans le sol (en particulier la propagation des nitrates dans les eaux souterraines par lixiviation) ; mesures concernant l'exploitation et l'amendement du sol).
- c) Réduction des émissions d'oxyde d'azote dans l'atmosphère, c'est-à-dire mesures concernant l'incinération et les transports.

Comme seuls 20% des apports totaux d'azote proviennent des eaux usées, les mesures relatives à la technique de traitement des eaux usées ne peuvent être envisagées que dans un deuxième temps. La création de phases de dénitrification dans la perspective de la pollution des mers exigerait des investissements de plusieurs centaines de millions de francs (cf. les articles de *MM. Schweizer et Sieber, Müller, et Gujer*) et adaptations conséquentes au niveau des stations d'épuration.

Pour ce qui est de la généralisation de la dénitrification, des raisons politiques (relations internationales) pourraient être déterminantes, compte tenu du niveau actuel des connaissances. Elles ne dispenseraient pas la Suisse de mettre au point et de réaliser ses propres conceptions en ce qui concerne le contrôle des flux d'azote.

La situation est différente pour les cours d'eau, au niveau desquelles il peut être indispensable de prendre des mesures techniques de réduction des apports d'ammonium et de nitrite (cf. paragraphe suivant).

### Aspects spécifiques des eaux courantes

Des mesures *on-line* d'un nouveau type ont révélé des mesures étonnamment élevées de nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) dans des eaux courantes fortement polluées par les eaux usées (cf. l'article de *M. Berg*). Dans le cas du Glatt (canton de Zurich), ces concentrations se chiffraient à environ  $150 \mu\text{g NO}_2^-/\text{N/l}$  en hiver et environ  $300 \mu\text{g NO}_2^-/\text{N/l}$  en été.

Grâce aux systèmes de simulation en cours de mise au point, il est possible d'expliquer ces chiffres et de les reproduire (cf. l'article de *MM. Reichert et Wanner*). Toutefois, le modèle présenté ne permet pas encore de simuler la dynamique des composés azotés dans n'importe quel cours d'eau ; une mise au point complémentaire est nécessaire à cet effet.

La question se pose de savoir à quel niveau les concentrations de nitrite et d'ammoniac sont critiques pour les salmonidés et les autres organismes. Selon la littérature spécialisée, certains indices portent à croire que ces composés peuvent avoir des répercussions négatives à des concentrations sensiblement inférieures aux limites supposées jusqu'à présent (cf. l'article de *M. Müller*). Pour pouvoir respecter les nouvelles limites, il faudrait que la plupart des stations d'épuration présente un système de nitrification plus largement dimensionné (cf. l'article de *M. Gujer*), ce qui supposerait des investissements supplémentaires de plusieurs centaines de millions de francs.

Etant donné le coût des mesures techniques, il paraît indispensable de vérifier les connaissances sur lesquelles s'appuient ces valeurs-limites et de les approfondir au moyen de travaux de recherche complémentaires. Alors seulement, les mesures techniques nécessaires devrait être adoptées à une large échelle. D'ici là, plusieurs années s'écouleront encore. Compte tenu de l'incertitude actuelle, du coût élevé des investissements (liés aux pollutions de l'environnement) et au besoin en énergie de la nitrification, c'est tout à fait probable. Mais cela ne dispense personne de reconsidérer, par des améliorations permanentes, les exigences de la nitrification.

### DE LA CONNAISSANCE À L'ACTION

D'une manière générale, il s'agit de réduire les émissions d'oxyde d'azote ( $\text{NO}_x$ ), d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), d'oxyde azoteux ( $\text{N}_2\text{O}$ ) et de nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), ainsi que leurs flux entre l'air, le sol et l'eau. Des mesures ponctuelles peuvent cependant se révéler globalement ou partiellement contreproductives, si elles ne tiennent pas compte des transformations complexes subies par les substances dans les différents écosystèmes et des relations entre ces derniers.

Ce n'est pas encore le cas aujourd'hui. Seules des mesures systématiques sont prises pour réduire les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ). Trop peu d'attention a été accordée jusqu'à présent aux autres émissions d'azote ( $\text{NH}_3, \text{N}_2\text{O}, \text{NO}_3^-$ ), en raison de connaissances insuffisantes. Et nous sommes encore loin d'une stratégie globale, dont l'objectif est pourtant bien défini : réduction massive des émissions d'azote anthropogènes par la diminution de l'emploi d'engrais et de fourrage, l'optimisation de l'utilisation du sol et des engrais de ferme, le ralentissement des activités de combustion (transports, chauffage) et l'amélioration des procédés d'incinération. L'ampleur des réductions nécessaires doit s'inspirer des émissions produites naturellement.

En principe, il est possible et urgent d'introduire dès maintenant les premières mesures dans ce sens. Cependant, il ne faut pas ignorer qu'une stratégie globale ne touche pas simplement un élément chimique, mais des phénomènes naturels complexes, des modes de production, des problèmes économiques, des comportements humains, etc. L'exemple de l'azote montre que nous devons acquérir et combiner des connaissances techniques et scientifiques pour en déduire les solutions possibles et nécessaires (par exemple, une agriculture où les flux d'énergie et de matières ne nuiraient pas à l'environnement).

Sans cet élargissement des conceptions et des modes d'action, aucun résultat durable ne pourra être obtenu dans la protection de l'environnement. L'EAWAG en tiendra compte à l'avenir et essaiera d'accentuer l'intégration des sciences sociales et humaines dans ses travaux.

[1] Stadelmann, F.X., „L'azote dans l'agriculture : cycle, problèmes, pertes, synthèse, conclusions“, FAC, 27 octobre 1988.

## TYPES ET COMPORTEMENT DES COMPOSÉS D'AZOTE DANS L'ENVIRONNEMENT

BERNHARD WEHRLI

### UNE PIÈCE DE THÉÂTRE

Dans l'eau et l'air, l'azote offre de multiples visages. Sept principaux stades d'oxydation de cet élément se manifestent dans la nature (tableau 1). La pièce de théâtre qui suit présente ces sept personnages avec leurs propriétés physiques et chimiques. La dramaturgie complexe des processus microbiologiques, chimiques et industriels sera esquissée. Les décors représentent le bilan de l'azote dans l'agriculture suisse, car les réactions de transformation typiques et les interventions de la civilisation y sont visibles.

### DÉCORS: BILAN DE L'AZOTE DANS L'AGRICULTURE

Malheureusement, les engrais azotés ne circulent pas en circuits fermés dans l'agriculture. La fig. 1 présente un diagramme des flux d'azote par rapport la surface agricole utile de la Suisse. Le bilan se base sur les évaluations de Stadelmann [1], qui n'ont été que légèrement modifiées; les dépôts atmosphériques ont été adaptés aux mesures de Zobrist [2] et les cycles d'azote internes ont été négligés par souci de clarté. La rotation annuelle d'azote pur de 180 kg par hectare de surface agricole utile est considérable. Il équivaut à environ 30 kg N par habitant et par an. Même si la répartition en pourcentage de la fig. 1 s'appuie en partie sur des évaluations approximatives, certaines caractéristiques du cycle de l'azote dans l'agriculture sautent aux yeux :

- L'agriculture connaît un échange intense avec les réserves d'azote de l'atmosphère. Plus de 80% des importations proviennent de l'atmosphère. Non seulement l'engrais du commerce est produit à partir de l'azote atmosphérique, mais aussi l'activité des bactéries fixatrices de l'azote dans les renflements racinaires et le dépôt de pluie et de poussière contribuent à la fertilisation.
- Des pertes considérables réduisent le bénéfice que l'agriculture peut tirer de l'apport d'azote. La volatilisation de l'ammoniac provenant des engrais

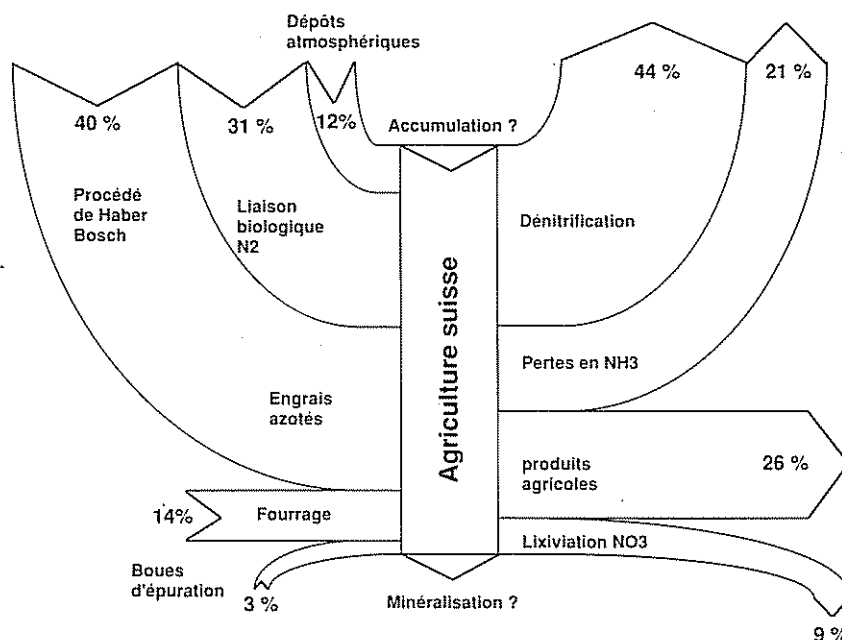


Fig. 1

Tableau synoptique du bilan d'azote de l'agriculture suisse.

Ce bilan s'appuie sur l'hypothèse d'un état stationnaire. Les variations régionales des réserves d'azote résultent de l'accumulation et de la minéralisation. Les données se basent en grande partie sur le travail de Stadelmann [1]. Des cycles internes (p.ex. engrais) ont été omis. Le volume total par rapport à la surface agricole utile s'élève à 180 kg d'azote par ha et par an.

de ferme et la dénitrification - un processus microbiologique - contribuent à ce qu'une partie des engrais azotés se dissout dans l'atmosphère. - La quantité de produits agricoles riches en azote est donc limitée. Par rapport à l'apport global, seul un quart de l'azote quitte l'agriculture sous forme de viande, lait, légume, céréale, etc.

Un bilan régional plus détaillé fig. dans l'article de M. Baccini. Essayons de faire un peu de lumière sur la „boîte noire“ de la fig. 1.

### LES PERSONNAGES: LES COMPOSÉS D'AZOTE DANS L'EAU ET L'AIR

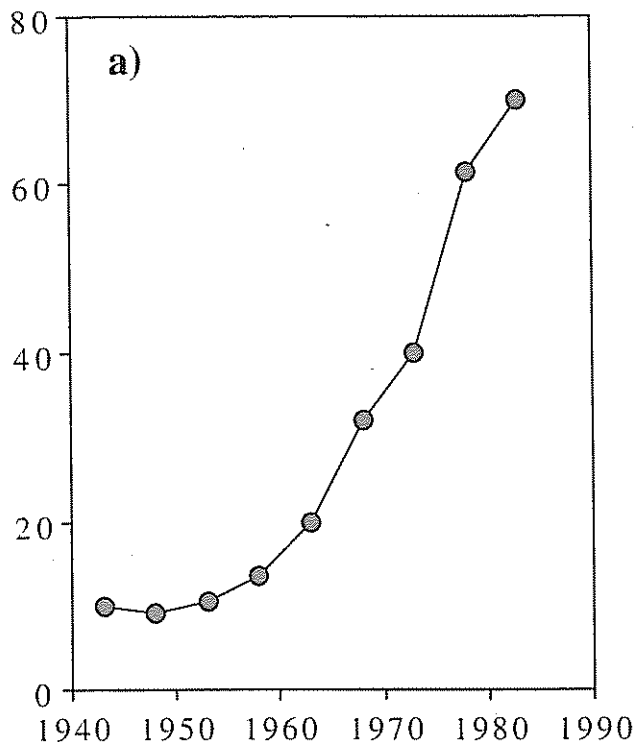
Le tableau 1 classe les principaux composés nitrés inorganiques selon leur chiffre d'oxydation.

Trois degrés d'oxydation sont très stables dans les conditions de l'envi-

ronnement: l'acide nitrique totalement oxydé,  $\text{HNO}_3$ , la molécule d'azote avec sa liaison triple extrêmement stable ( $\text{N}=\text{N}$ ) et le composé réduit ammoniac,  $\text{NH}_3$ . Dans les eaux et le sol, les ions correspondants nitrate,  $\text{NO}_3^-$ , et ammonium,  $\text{NH}_4^+$ , jouent un rôle déterminant. Outre ces degrés d'oxydation connus (V pour  $\text{HNO}_3$ , 0 pour  $\text{N}_2$  et -III pour  $\text{NH}_3$ ), divers produits intermédiaires font leur apparition lors de réactions de transformation; on peut facilement les confondre; les deux gaz oxydes d'azote  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  sont souvent désignés par le terme commun  $\text{NO}_x$ . Ils se manifestent surtout lors de processus de combustion par l'oxydation d'azote atmosphérique par l'oxygène. L'oxyde azoteux ou hémioxyde  $\text{N}_2\text{O}$ , en revanche, se dégage lors de processus microbiologique. Ce gaz non réactif ne se dégrade pas dans les couches basses de l'atmosphère; il catalyse seulement

### CONSUMMATION D'ENGRAIS AZOTÉS EN SUISSE

kt N/ an



### ÉMISSION DE POLLUANTS AZOTÉS EN SUISSE

kt N/ an

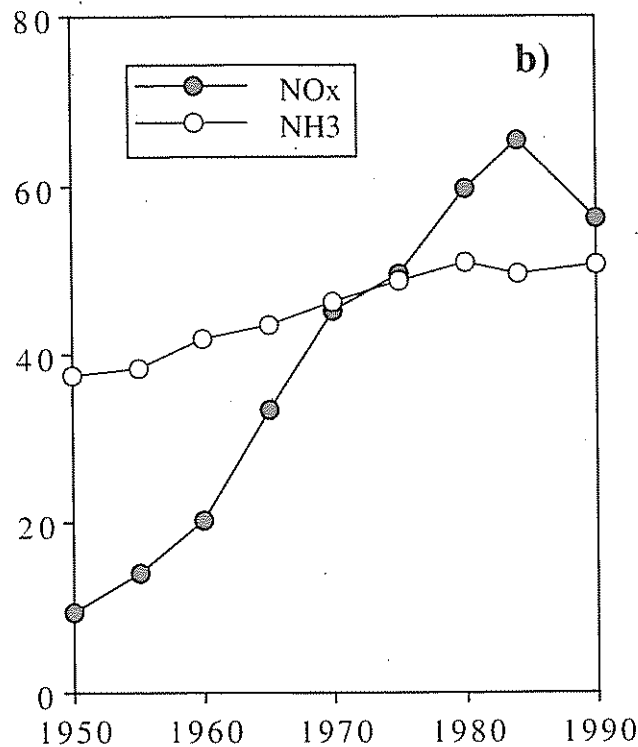


Fig. 2

Augmentation exponentielle des intrants azotés dans l'environnement

a) Consommation d'engrais azotés selon Furrer et Stauffer, 1986 [3]

la destruction de la couche d'ozone dans la stratosphère. Contrairement à ces substances à problèmes atmosphériques ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$ ), le nitrite ( $\text{NO}_2^-$ , toxique pour les poissons, entraîne des problèmes écologiques dans les eaux. Le nitrite est également un produit intermédiaire de transformations microbiologiques, surtout lors de la nitrification.

### PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS NITRÉS

Le comportement de substances dans l'environnement est déterminé par des équilibres chimiques tels que la répartition entre les phases gazeuse et aqueuse, les réactions base-acide ou l'adsorption sur des particules.

Les "caractères individuels" de nos protagonistes peuvent donc le mieux se décrire à l'aide de constantes d'équilibre thermodynamiques.

Chez l'ammoniac, par exemple, la répartition entre les phases obéit à la simple équation chimique



$$K_h = \frac{[\text{NH}_3(\text{aq})]}{p_{\text{NH}_3}} = 58 \text{ M atm}^{-1} \quad (2)$$

où (g) représente l'ammoniac gazeux et (aq)  $\text{NH}_3$  en solution aqueuse ; [...] désigne la concentration molaire dissoute et p la pression partielle en atm de gaz ammoniac. La constante d'Henry,  $K_h$ , pour  $\text{NH}_3$  est très élevée : un mélange gazeux

b) Emission d'oxyde d'azote et d'ammoniac selon BUS, 1987 [4]

Environ 70% de l'émission de  $\text{NO}_x$  est imputable aux transports. La majeure partie des émissions d'ammoniac provient de l'agriculture (stockage et épandage d'engrais).

avec 1% d'ammoniac en équilibre avec l'eau entraîne une solution très concentrée de 0,58 M d'ammoniac. En comparaison avec d'autres composés nitrés du tableau 1, l'acide nitrique et l'ammoniac présentent de loin la constante la plus élevée. Il n'est donc pas étonnant que ces deux composés jouent les rôles principaux dans la phase aqueuse.

Le comportement de substances dans l'environnement aquatique est défini notamment par les équilibres acide-base. La réaction la plus simple pour l'ammonium et l'ammoniac en solution aqueuse est



$$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{-9.3} \quad (4)$$

En fonction de l'équation (4), la valeur pK (=  $-\log K$ ) indique pour quelle valeur pH (=  $-\log [\text{H}^+]$ ) les mêmes concentrations d'ammonium et d'ammoniac sont dissoutes : pour pH = 9.3,  $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3]$ . Comme, pour les poissons, seul  $\text{NH}_3$  dissous est toxique, la situation devient critique surtout en cas de valeurs élevées de pH. La concentration libre de protons,  $[\text{H}^+]$ , devient donc le principal agent de toxicité de l'ammoniac. Si pH = 7.3, p. ex., seul 1% du total d'ammonium se présente comme  $\text{NH}_3$ . De la même manière, l'acide nitreux,  $\text{HNO}_2$ , ne joue un rôle important que dans des conditions acides (pK = 3.3). Au-delà de pH 5.3, le nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) re-

Tab. 1

## Composés d'azote dans l'environnement

Nom	Formule	OZ	KH	pK	Processus Microbiologie				Industrie
Acide nitrique/Nitrate	HNO <sub>3</sub> / NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	V	3·10 <sup>6</sup>	~ -1	▼	●			▼
Dioxyde d'azote	NO <sub>2</sub>	IV	Reaktion.						○
Acide nitreux/Nitrite	HNO <sub>2</sub> / NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	III		3.3	○	○			
Monoxyde d'azote	NO	II	0.002		Min	Nit	Den	Fix	○
Hémioxyde d'azote	N <sub>2</sub> O	I	0.025		○	○			HB Ver
Azote (moléculaire)	N <sub>2</sub>	0	0.0006				▼	●	● ●
Ammoniac/Ammonium	NH <sub>3</sub> / NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-III	58	9.3	▼	●		▼	▼
N organique, (p.ex. glycine)	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH			9.6	●				

1) OZ = Nombre d'oxydation 2) KH = Constante Henry (M/atm) 3) pK = - log constante d'acidité 4) ● Substance de départ, ▼ produit final, ○ produit intermédiaire important; **Min** = Minéralisation, **Nit** = Nitrification, **Den** = Dénitrification, **Fix** = Fixation de l'azote, **HB** = Procédé de Haber et Bosch, **Ver** = Transport et combustion

présente plus de 99%. Le puissant acide nitrique (pK<sup>a</sup>-1) se dissout totalement en nitrate et H<sup>+</sup> dans les eaux naturelles.

Les réactions d'adsorption influent fortement sur la mobilité des substances dissoutes. Les minéraux argileux présentent dans leurs couches des charges superficielles négatives, normalement neutralisées par des ions tels que Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, etc. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se trouve dans un équilibre d'échange d'ions avec ces cations adsorbés, par exemple



Ici, =S-O- désigne un groupe superficiel à charge négative et les accolades indiquent un complexe superficiel déterminé par des forces électrostatiques. Comme l'ion nitrate est négatif, il ne s'adsorbe pas sur les minéraux argileux du sol et, contrairement à l'ion ammonium, est facilement soumis à la lixiviation.

## LA CHORÉGRAPHIE DES PROCESSUS DE TRANSFORMATION

Le cycle de l'azote dans ses différents états d'oxydation est maintenu en mouvement dans la nature par des microorganismes. Avec leurs systèmes d'enzymes, des bactéries catalysent les réactions d'oxydoréduction de l'azote, d'une lenteur chronique, et tirent profit de l'énergie libérée. Au cours des 40 dernières années, la civilisation s'est livrée à des interventions massives dans cette chorégraphie équilibrée. Les fig. 2a et 2b montrent que la consommation d'engrais azotés et les émissions de NO<sub>x</sub> ont pratiquement septuplé en Suisse. Les quelque 70 000 tonnes d'engrais azotés sont sciemment utilisées dans l'agriculture pour accroître les rendements. La même quantité est produite involontairement par le trafic routier sous forme d'oxyde d'azote. Ces deux sources de fertilisants ont sensiblement accru l'apport d'azote dans l'environnement.

Les engrais du commerce sont tous produits selon le procédé Haber-Bosch. La réduction correspondante de la molécule d'azote avec de l'hydrogène



figure parmi les processus chimiques les mieux étudiés.

Aujourd'hui, l'hydrogène s'obtient en général à partir du gaz naturel et de la vapeur d'eau, tandis que N<sub>2</sub> provient de la distillation de l'air liquide [5]. Les ingénieurs chimistes responsables font face à un dilemme : l'azote atmosphérique ne réagit suffisamment vite avec l'hydrogène qu'à haute température, mais au fur et à mesure que monte la température, la quantité d'ammoniac diminue. Pour préserver la rentabilité du processus, on travaille à des pressions élevées de 100 à 1000 atm et à des températures de l'ordre de 500°C. Cela requiert une grande consommation d'énergie, qui correspond à environ 2 l de fuel par kg d'azote transformé. Dans le classement de production des matières premières inorganiques, l'ammoniac fig. actuellement au 5ème rang aux Etats-Unis avec 17 millions de tonnes par an. A l'échelle mondiale, la capacité de production d'ammoniac a doublé de 60 à 120 millions de t entre 1970 et 1984 [5].

Dans le sol, les bactéries fixatrices d'azote n'ont pas besoin de fours à haute pression. Elles effectuent la réduction de l'azote atmosphérique à 15°C et sous une pression normale. Comme le montre la fig. 1, ces bactéries apportent une contribution importante au bilan de l'azote dans le sol. L'appréciation de leur rôle dans le cycle global de l'azote est difficile. Beaucoup d'éléments [6,7] indiquent toutefois que les microorganismes ont perdu leur rôle vedette dans le „ballet de l'azote“ au profit de l'industrie des engrais. Aujourd'hui, dans le monde, autant d'azote est fixé selon le procédé Haber-Bosch et par des émissions de NO<sub>x</sub> résultant des processus de combustion que par les bactéries du sol (tableau 2).

Tableau 2  
Evaluation de la fixation globale d'azote [Données de 5 à 7]

Procédé	Millions t
Fixation microbienne	100-200
Haber et Bosch (1984)	120
NO <sub>x</sub> provenant de combustion	25

Ainsi que le révèle la fig.1, l'apport des engrais artificiels dans l'agriculture en Suisse se situe dans le même ordre de

kg N/ha et an

## PERTE D'INFILTRATION DES NITRATES

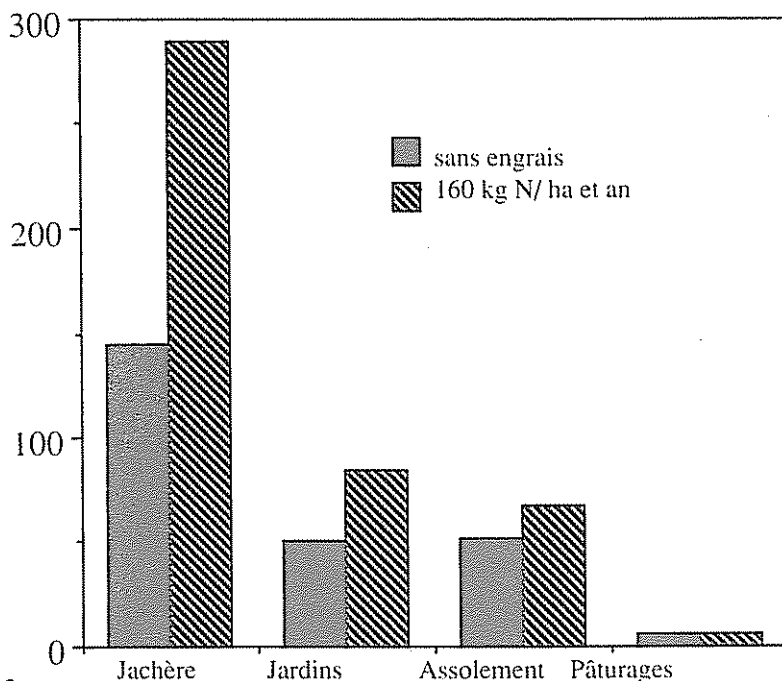


Fig. 3

Influence de l'exploitation du sol et de l'emploi d'engrais sur la lixiviation des nitrates. D'après Stadelmann [1]

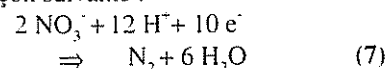
grandeur que l'activité des bactéries fixatrices d'azote.

Cette intervention massive dans le cycle de l'azote a des conséquences mesurables: charges accrues d'azote dans les eaux, concentrations élevées d'ammonium et d'acide nitrique dans la pluie et le brouillard, indications d'un accroissement des concentrations d'hémioxyde d'azote dans l'atmosphère (cf. les articles de MM. Zobrist, Stumm et Kerr).

En plus de l'apport en engrais artificiels, les plantes cultivées sont aussi indirectement fertilisées par les dépôts atmosphériques de composés nitrés. Comme le révèle la fig. 2b, 50'000 t d'azote sont émises chaque année en Suisse sous forme d'ammoniac et environ 70'000 t sous forme  $\text{NO}_x$ . La fabrication diffuse de fertilisants par le trafic routier et ses émissions d'oxyde d'azote s'ajoute au procédé Haber-Bosch. Dans l'atmosphère, les oxydes d'azote se transforment en acide nitrique, ce qui entraîne directement la formation de pluies et brouillards acides. L'acide nitrique contribue certes à l'acidification du sol, mais les plantes, lorsqu'elles absorbent un ion  $\text{NO}_3^-$ , produisent par leurs racines un équivalent base (p.ex.  $\text{HCO}_3^-$ ). La plus grande

partie des émissions d'ammoniac surviennent en agriculture lors du stockage et de l'épandage des engrais de ferme. Dans l'évaluation des émissions de  $\text{NH}_3$ , l'aspect économique des pertes d'engrais figurait autrefois au premier plan. Aujourd'hui, on a aussi reconnu leur portée écologique: l'ammoniac joue un rôle clé dans la chimie atmosphérique, dans la mesure où il accroît la solubilité dans l'eau du dioxyde de soufre et accélère ainsi l'oxydation de  $\text{SO}_2$  en acide sulfurique. Les dépôts d'ammonium entraînent en outre un surcroît d'acidification du sol de deux manières différentes: lors de l'absorption de  $\text{NH}_4^+$ , les plantes cèdent un proton ( $\text{H}^+$ ); lors de la transformation en nitrate par oxydation, deux protons sont même libérés. La fertilisation diffuse d'écosystèmes forestiers par l'acide nitrique et l'ammonium a peut-être déjà franchi un seuil critique en Europe centrale et en Scandinavie: les travaux de Likens et al. [8] ont montré qu'un écosystème forestier tolère un apport d'azote de 5-10 kg par ha et par an. Aujourd'hui, des taux supérieurs à 50 kg sont enregistrés [9]. Nous ne savons pas si de telles immisions nuisent à nos forêts, car il est difficile de quantifier les émissions gazeuses d'azote d'écosystèmes. Ainsi que

le révèle la fig. 1, la dénitrification, en tant que processus „d'auto-nettoyage“, peut occasionner des pertes substantielles d'azote au profit de l'atmosphère. Cette réaction peut se formuler de la façon suivante:



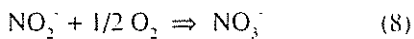
Dans des conditions pauvres en oxygène, les microorganismes sont en mesure d'utiliser le nitrate comme agent d'oxydation. A l'aide d'agents de réduction (donneurs d'électrons), tels que la biomasse morte, le nitrate est réduit en azote moléculaire.

M. Höhener [10] a analysé en détail le bilan en azote du lac de Sempach. La concentration moyenne de nitrate à l'entrée du lac ( $5.1 \text{ mg N l}^{-1}$ ) contraste avec la moyenne annuelle au niveau de l'émissaire ( $0.67 \text{ mg N l}^{-1}$ ). Les travaux de Höhener ont montré que la dénitrification était responsable de la différence et qu'un séjour prolongé de l'eau dans les lacs favorisait l'efficacité de la réduction du nitrate. Des études suédoises [11] recommandent donc la création de zones humides, pour diminuer la charge de N déversée dans la mer du Nord. En Allemagne, par contre, l'aménagement de phases de dénitrification dans les stations d'épuration est à l'ordre du jour (cf. l'article de M. Schweizer).

Malheureusement, la dénitrification passe par des produits intermédiaires à problèmes, comme le nitrite, l'oxyde et l'hémioxyde d'azote. D'un point de vue global, la part élevée d'hémioxyde d'azote en tant que produit secondaire est préoccupante. M. Focht [12] démontre que l'hémioxyde d'azote constitue même le produit principal de la dénitrification, si le processus se déroule dans un sol acide au pH inférieur à 5.5. Dans son bilan de l'azote [1], M. Stadelmann estime que la dénitrification provoque en agriculture un dégagement de  $\text{N}_2\text{O}$  à 20% et de  $\text{N}_2$  à 80%.

Les pertes d'azote par lixiviation en agriculture résultent de deux processus: la nitrification de l'ammonium et la minéralisation de l'azote organique. Le problème de produits intermédiaires indésirables est souvent critique lors de la nitrification. Cette oxydation de l'ammonium avec de l'oxygène dissous se déroule en deux étapes:

$$\text{NH}_4^+ + 3/2 \text{O}_2 \Rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$$



Des bactéries nitreuses *Nitrosomonas* effectuent la première phase de la transformation en nitrite. Ensuite, le nitrite est totalement oxydé par les bactéries nitriques *Nitrobacter*. Ce processus n'est pas souhaitable dans les sols, car il libère deux protons et transforme en nitrate mobile l'ammonium adsorbé par les minéraux argileux. Dans les eaux, la nitrification entraîne l'élimination de l'ammonium, qui est en équilibre avec l'ammoniac toxique. Mais si des stations d'épuration fournissent à un cours d'eau de fortes charges d'ammonium, le nitrite peut facilement atteindre des concentrations toxiques pour les poissons (cf. les articles de *MM. Berg, Reichert, Müller et Gujer*).

L'importance de la minéralisation pour un bilan en azote régional apparaît lorsque nous comparons la réserve d'azote des sols agricoles (env. 10'000 kg N ha<sup>-1</sup>) et l'enrichissement annuel d'environ 180 kg N par ha et par an : seul 2% de l'azote fixé dans le sol est transformé, en moyenne annuelle. La fig. 3 illustre l'influence de la culture sur les pertes de nitrate. Dans les sols en jachère, l'azote fixé à des matières organiques est minéralisé et nitrifié. Des expériences réalisées en Angleterre ont

révélé que d'importantes pertes de nitrate sont observables après quelques décennies dans des jachères labourées [13], car la réserve d'azote du sol ne s'appauvrit que d'un faible pourcentage chaque année. Un apport élevé en fumure dans les jachères est pratiquement lessivé. Dans les pâturages, en revanche, interviennent activement les processus de dénitrification et les barrières où l'azote s'accumule en réserves organiques. Ainsi, en dépit d'un apport d'engrais important, le lessivage de l'azote est empêché, tant que la terre n'est pas labourée...

### FINAL

A partir du bilan de l'azote dans l'agriculture suisse (fig. 1), il est facile d'évaluer la nature des produits secondaires accompagnant l'obtention d'un produit agricole comme, par exemple, l'escalope de porc, étant donné les grandes sources de perte (tableau 3).

Pour chaque gramme d'azote consommé, environ 0,35 g N apparaît sous forme d'hémioxyde d'azote, qui menace la couche d'ozone dans la stratosphère, 0,8 g N fertilise les forêts sous forme d'ammoniac et acidifie les sols par nitrification, 0,35 g N pollue les eaux souterraines et la mer du Nord sous

**Tableau 3**

**Sous-produits par g N dans les produits agricoles**

Substance	Source de déperdition	g N/ g/N dans produits agricoles
N <sub>2</sub>	Dénitrification	1,3
N <sub>2</sub> O	Dénitrification	0,35
NH <sub>3</sub>	Engrais de ferme	0,8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Lixiviation	0,35
TOTAL		2,8

(Les chiffres résultent d'évaluations approximatives [1])

forme de nitrate et 1,3 g disparaît dans le réservoir d'azote de l'atmosphère. Au prix d'une énorme quantité d'énergie, on s'efforce de remplacer l'azote perdu via le procédé Haber-Bosch. Les tentatives visant à endiguer les immenses pertes d'azote semblent donc non seulement nécessaires du point de vue écologique mais aussi prometteuses sur le plan économique. Si nous parvenons à infléchir la courbe de croissance exponentielle de la consommation d'engrais et des émissions d'oxyde d'azote (fig. 2a et 2b), nous aurons résolu d'un seul coup plusieurs problèmes liés à l'azote dans l'environnement.

- [1] Stadelmann, F. X., 1988. N in der Landwirtschaft: Kreislauf, Probleme, Verluste, Synthese, Schlussfolgerungen. Bericht FAC- Okto- bertagung, Liebfeld.
- [2] Zobrist, J., 1983. Die Belastung der Gewässer mit Schadstoffen aus Abwässern und Niederschlägen. Gas-Wasser-Abwasser 63, 123.
- [3] Furrer, O. J. und Stauffer, W., 1986. Stickstoff in der Landwirtschaft. Gas-Wasser-Abwasser 66, 460.
- [4] BUS, 1987. Vom Menschen verursachte Schadstoff-Emissionen in der Schweiz 1950-2010. Schriftenreihe Umweltschutz No. 76. Bern. (mit Nachtrag 1988).
- [5] Büchner, W. et al. 1986. Industrielle anorganische Chemie. VCH. Weinheim. p. 31-48.
- [6] Söderlund, R., und Svensson, B.H., 1976. The global nitrogen cycle. In: Svensson, R. und Söderlund, B.H. (Eds.) Nitrogen, Phosphorus and Sulphur - Global Cycles. SCOPE Report 7. Stockholm p. 23-73.
- [7] Rosswall, T., 1981. The biogeochemical nitrogen cycle. In: Likens, G. E., (Ed.) Some Perspectives on the Major Biogeochemical Cycles. SCOPE Report 17. Wiley, New York.
- [8] Likens, G. E., et al. 1977. Biogeochemistry of a Forested Ecosystem. Springer, New York
- [9] Hertz, J. : Siehe Baccini [ 7 ]
- [10] Höhener, P. 1990. Der Stickstoffhaushalt von Seen, illustriert am Beispiel des Sempachersees. Diss. ETH Nr. 9157.
- [11] Fleischer, S., 1990. Wetlands - a nitrogen sink. Acid/Enviro. Magazine. No. 9. 26
- [12] Focht, D. D., 1974. The effect of temperature, pH and aeration on the production of nitrous oxide and gaseous nitrogen - a zero-order kinetic model. Soil Sci. 118, 173-179.
- [13] Addiscott, T., 1988. Farmers, fertilizers and the nitrate flood. New Scientist. No. 8. 50-54.

# BILAN DE L'AZOTE D'UNE RÉGION DU PLATEAU SUISSE SOURCES, PROCESSUS, FLUX ET RÉCEPTEURS

PETER BACCINI

## 1. INTRODUCTION

Sur le Plateau suisse, la répartition des surfaces entre les divers types d'utilisation du sol se présente comme suit : 55% agriculture, 30% exploitation forestière, 12% surfaces habitées. Le reste (3%) est constitué de surfaces improductives, y compris les eaux superficielles. La densité démographique avoisine 400 habitants au km<sup>2</sup>. A la lumière des connaissances actuelles sur les processus d'échanges de substances géogènes et anthropogènes, on peut évaluer le bilan annuel de l'azote d'une telle région (superficie: 2'500 km<sup>2</sup>; population: 1 million d'habitants). Les données utilisées à cet effet proviennent d'études régionales [1,2] et de bilans nationaux [3,4].

## 2. L'AZOTE DANS LES BILANS RÉGIONAUX DE L'EAU ET DE L'AIR

Le bilan annuel de l'eau et de l'air de la région choisie du Plateau suisse est d'abord décrit à cinq niveaux (couche limite planétaire de l'atmosphère, sol, eaux de surface, anthroposphère et eaux souterraines) (fig. 1 et 2). On constate, pour les deux substances, que le flux le plus important quantitativement dépasse la couche limite planétaire (CLP), épaisse d'environ 500 m.

A peu près la moitié de l'apport d'eau (précipitation moins évaporation) provient des précipitations, l'autre moitié des eaux de surface affluentes (fig. 1). Les besoins de l'anthroposphère s'élèvent à 0,37 unités. Le facteur de dilution des eaux de surface émissaires pour les eaux usées anthropogènes n'est donc que de 5. Le sol, les eaux de surface (un lac en fait partie) et les eaux souterraines possèdent des réservoirs analogues, à savoir 2 à 3 unités. Les eaux souterraines connaissent une durée de séjour moyenne de 7 ans. D'une manière générale, on peut dire que les flux d'eau géogènes internes à la région sont plus importants que les anthropogènes. Par rapport à l'eau, l'azote présente une autre image, très fragmentaire (fig. 2). L'azote moléculaire directement assimilé par la couche végétale produit un

flux annuel (8 unités) cinq à six fois inférieur à celui de la couche limite planétaire (CLP). On suppose que le processus de transformation dans le sol conduit à un reflux dans la CLP, analogue à l'assimilation, principalement sous forme de N<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub>O. Ainsi, le flux géogène annuel net entre la CLP et le sol est pratiquement nul. Cette hypothèse n'est certes pas assez étayée sur le plan expérimental [3], mais elle se révèle suffisante pour l'évaluation suivante. L'apport d'azote le plus volumineux (15 unités), d'origine anthropogène, s'effectue surtout par les engrais, le fourrage et les denrées alimentaires (13 unités) et mène d'abord à l'anthroposphère. La contribution géogène des eaux de surface affluentes est dix fois inférieure: on suppose que la région située en amont n'exporte aucun azote anthropogène via les cours d'eau. Le principal réservoir d'azote de la région se trouve dans le sol, qui contient cent fois plus d'azote que les eaux et l'anthroposphère. Il faut donc se demander comment l'apport anthropogène est redistribué vers les systèmes voisins via l'anthroposphère.

## 3. FLUX D'AZOTE DANS L'ANTHROPOSPHÈRE

Le flux d'azote le plus volumineux est tributaire de l'activité alimentaire [2] et couvre trois niveaux principaux (fig. 3). L'apport brut du premier niveau „agriculture“ s'élève à 18 unités, dont 5 environ résultent du recyclage. Seul 20% de l'azote initial, à savoir 3,7 unités, finissent par aboutir, via les aliments, au niveau terminal „consommation“. Ainsi, le recyclage de l'azote dans l'environnement et dans l'activité alimentaire dépend en premier lieu du traitement des sous-produits „déchets agricoles“ (p.ex. engrais de ferme) et „déchets de transformation“ (au total 80%).

Par la combustion de combustibles fossiles et renouvelables, l'anthroposphère est aussi la source de formes azotées oxydées, qui retour-

nent dans l'atmosphère par les gaz d'échappement [2]. Dans la fig. 4 (tableau de gauche), ces flux sont ajoutés à ceux issus de l'agriculture et de l'incinération des ordures ménagères, et comparés à des évaluations moyennes de dépôt dans les systèmes agricoles et forestiers. Il en résulte une exportation vers la région voisine via l'atmosphère d'environ 10 unités, soit la moitié des gaz d'échappement provenant de l'anthroposphère. Selon une première évaluation, les pertes d'azote anthropogènes issues de la production agricole sont donc compensées par l'ensemble des dépôts de composés N. Il en résulte un apport net de 9 unités dans le système sol (fig. 4). A partir de l'hypothèse selon laquelle le sol est cultivé de la même manière pendant plusieurs années et que sa teneur moyenne en humus ne varie pas, cet apport net annuel ne peut pas y être emmagasiné et se voit déversé dans les eaux. Un afflux supplémentaire dans les eaux provient des stations d'épuration, à savoir 3 unités. Ainsi, dans cette région, environ trois quarts de l'azote d'origine anthropogène introduit dans les eaux vient du sol.

## 4. BILAN DE L'AZOTE DANS LES EAUX

Si l'on suppose que l'azote introduit dans les eaux (essentiellement sous forme de nitrate) se comporte comme un paramètre conservateur, c'est-à-dire se répartit dans l'eau de façon homogène (fig. 1), 2 des 13 unités parviennent donc dans les eaux souterraines et 11 sont exportées via les eaux de surface (fig. 4). Il en découle un accroissement moyen de la concentration d'azote de 5 mg/l, à savoir 1 mg/l à l'entrée et 6 mg/l à la sortie. Une telle augmentation de la concentration s'observe effectivement dans ces régions [1]. L'ordonnance sur le déversement des eaux usées fixe un objectif de qualité maximal de 6 mg/l N-NO<sub>3</sub> (5,65 mg/l N-NO<sub>3</sub> = 25 mg/l NO<sub>3</sub> d'après col. I de l'ordonnance). Comme les affluents sont, dans la plupart des cas, déjà chargés d'azote d'origine anthropogène, ces normes sont nettement dépassées. Les eaux souterraines, où la durée de séjour est prolongée, deviennent un récepteur d'azote. Si la répartition était

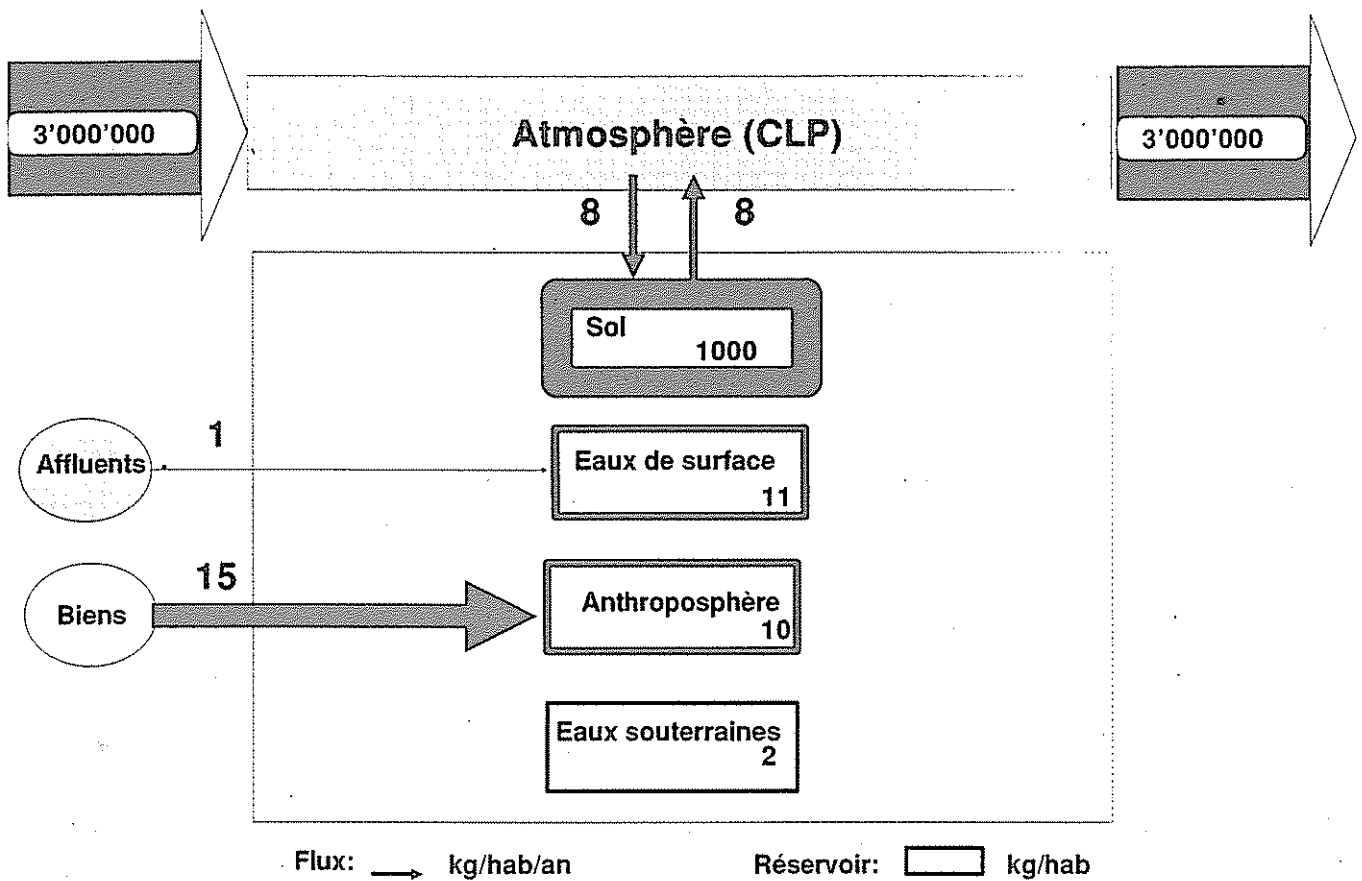


Fig. 1 Bilan de l'eau régional

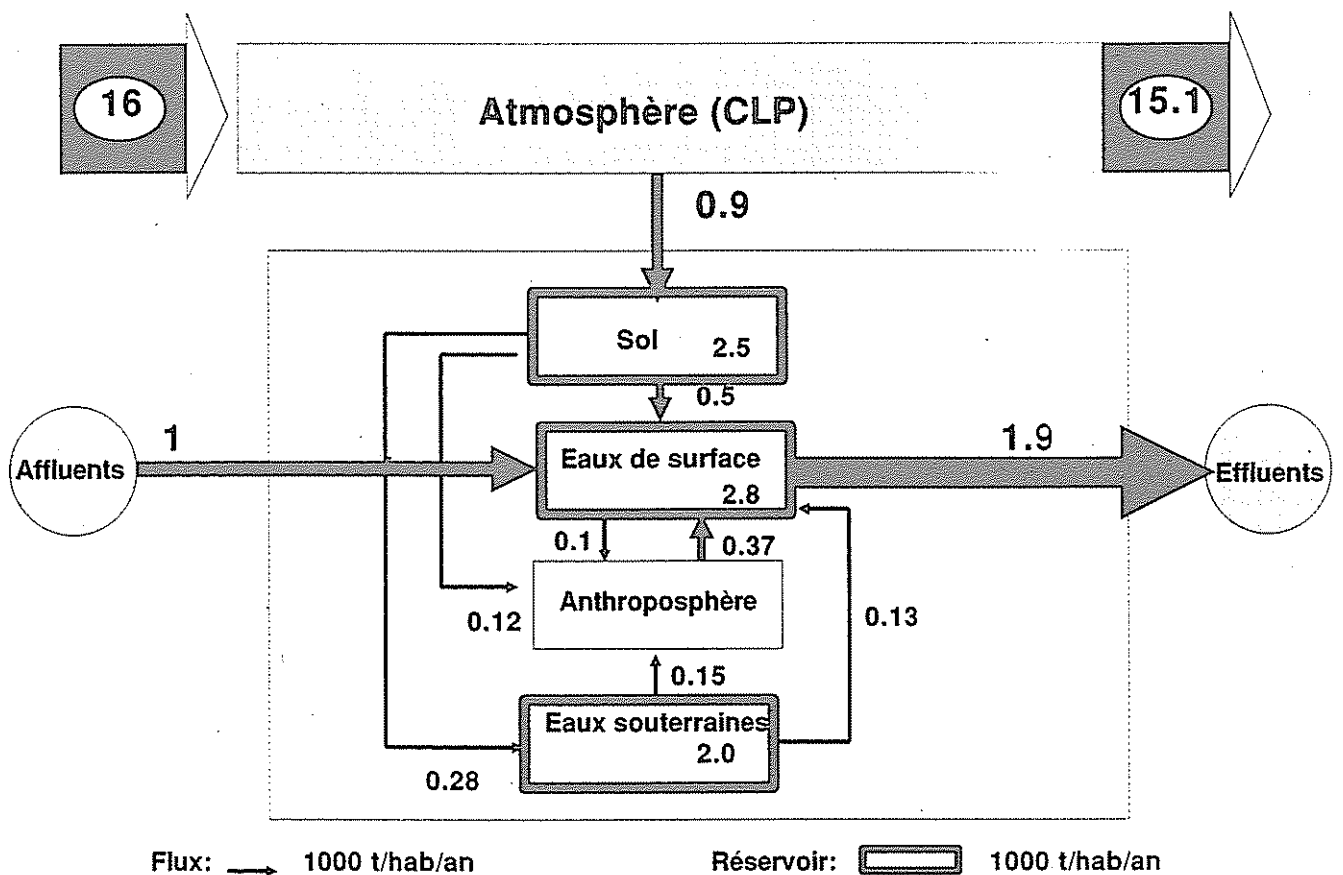


Fig. 2 Flux d'azote régionaux

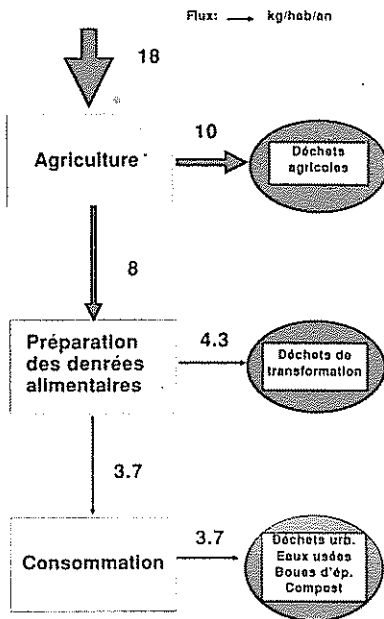


Fig. 3 Flux d'azote dans l'activité alimentaire

homogène, ce qui n'est sûrement pas le cas en réalité, la concentration d'azote augmenterait, dans le cas présent, d'1 mg/l chaque année. En fait, des observations effectuées sur plusieurs années dans les eaux de surface suisses révèlent une concentration croissante d'azote (cf. l'article de M. Zobrist). La plus récente enquête sur la qualité de l'eau potable en Suisse [5] confirme cette tendance : augmentation de 3 mg/l à 4 mg/l N-NO<sub>3</sub> en l'espace de 25 ans. En d'autres termes, les variations de la concentration d'azote dans les eaux du Plateau suisse ne constituent pas des événements locaux et sporadiques, mais la suite logique du bilan régional de l'azote, qui se répercute sur une grande échelle.

L'analyse des flux de matières montre aussi toutefois que les réserves d'azote dans le sol revêtent une grande importance. De petites variations que

l'analyse ne peut déceler (1% de 1 000 unités par an, p.ex.) peuvent modifier sensiblement (p. ex. doubler ou diviser par quatre ou cinq) le flux saisonnier ou annuel d'azote dans les eaux. Les changements de teneur peuvent résulter d'une modification de la couche végétale (p. ex. mode d'exploitation) ou de variations climatiques (hausse de la température et, partant, de l'activité microbienne dans le sol). On peut donc conclure de cette estimation que l'eau représente le meilleur indicateur du bilan régional de l'azote.

## 5. SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS

Dans la fig. 5, quelques lacunes du diagramme des flux de matières de la fig. 2 ont été comblées, à l'aide des estimations présentées dans les fig. 3 et 4. Le tableau du bilan régional de l'azote permet de tirer les conclusions suivantes:

- 1) Dans les régions densément peuplées du Plateau suisse, le flux d'azote anthropogène (formes oxydées et réduites) est plusieurs fois supérieur à celui d'origine géogène.
- 2) L'accroissement du flux d'azote anthropogène n'entraîne aucune diminution marquante des réserves d'azote régionales et globales. Cette évolution est préoccupante sur le plan écologique, en raison du recyclage de l'azote depuis l'anthroposphère vers l'air et l'eau, sous forme oxydée ou réduite.
- 3) L'apport d'azote anthropogène relativement le plus élevé provient de l'activité alimentaire.
- 4) Les flux les plus importants en valeur relative dans l'air et l'eau viennent de l'agriculture, suivie par les processus de combustion.
- 5) La dynamique d'échange entre sol/végétation et atmosphère est trop mal connue pour permettre une quantification fiable. On peut toutefois affirmer que l'atmosphère constitue un véhicule d'exportation important et une source significative (dépôt).
- 6) En valeur relative, le sol est le principal réservoir d'azote (surtout sous forme réduite). De petites variations de teneur non mesurables contribuent à accroître les sources et les rétentions.
- 7) L'eau est aujourd'hui le meilleur indicateur de la dynamique régionale de l'azote. Les eaux de surface sont un véhicule d'exportation important. L'eau souterraine fonctionne comme récepteur.

Le contrôle du bilan régional de l'azote doit reposer sur les thèses suivantes:

- 1) La mesure de réduction de NO<sub>x</sub> dans les processus de combustion (suppression ou réduction de N<sub>2</sub> à l'aide de catalyseurs) n'est pas seulement nécessaire à la protection de l'air mais aussi à celle de l'eau et du sol. Un apport d'ammoniac comme agent de réduction en excédent est absurde du point de vue écologique, car ainsi, globalement, les flux critiques d'azote ne sont pas réduits.
- 2) La stratégie adoptée jusqu'à présent pour la réduction des émissions et immissions de composés azotés ne suffit pas pour éviter un nouveau „remplissage“ des eaux superficielles et souterraines. Des normes régionales doivent être fixées à partir d'un état de référence géogène qu'il s'agit de redéfinir.
- 3) L'amélioration la plus sensible en valeur relative doit porter sur la production agricole, qui présente des pertes d'azote situées entre 50 et 80% [1] et exerce une influence déterminante sur le bilan d'azote du sol.

- [1] P. H. Brunner, B. Beer, H. Daxbeck, G. Henseler, B. von Steiger und P. Baccini. RESUB: Der Regionale Stoffhaushalt im Unteren Bünzental, EAWAG-Bericht, 6.9.90, 8600-Dübendorf
- [2] P. Baccini, P.H. Brunner, Metabolism of the Anthroposphere, Springer Verlag, Heidelberg 1991
- [3] FAC Liebefeld (Hrsg.), Stickstoff in Landwirtschaft, Luft und Umwelt, Schriftenreihe der FAC Liebefeld, Nr.7, 1988, 3097 Liebefeld-Bern
- [4] H. Fleckseder (Hrsg.), Stickstoffbilanz für Österreich, Interdisziplin. Projekt TUSCH 89/90, Institut für Wassergüte und Landschaftswasserbau, Technische Universität Wien, 1040 Wien
- [5] BUWAL, Situation der Trinkwasserversorgung, Zwischenbericht (1990), 3003 Bern
- [6] W. Flückiger, Stickstoff und Stickstoffverbindungen in der Luft und ihre ökophysiologische Bedeutung, Chimia 42(2), 41-56 (1988)
- [7] J. Hertz, P. Bucher, G. Furrer, L. Keller, L. Thöni, Chemische Untersuchungen der atmosphärischen Deposition, Chimia 42(2), 57-67 (1988)

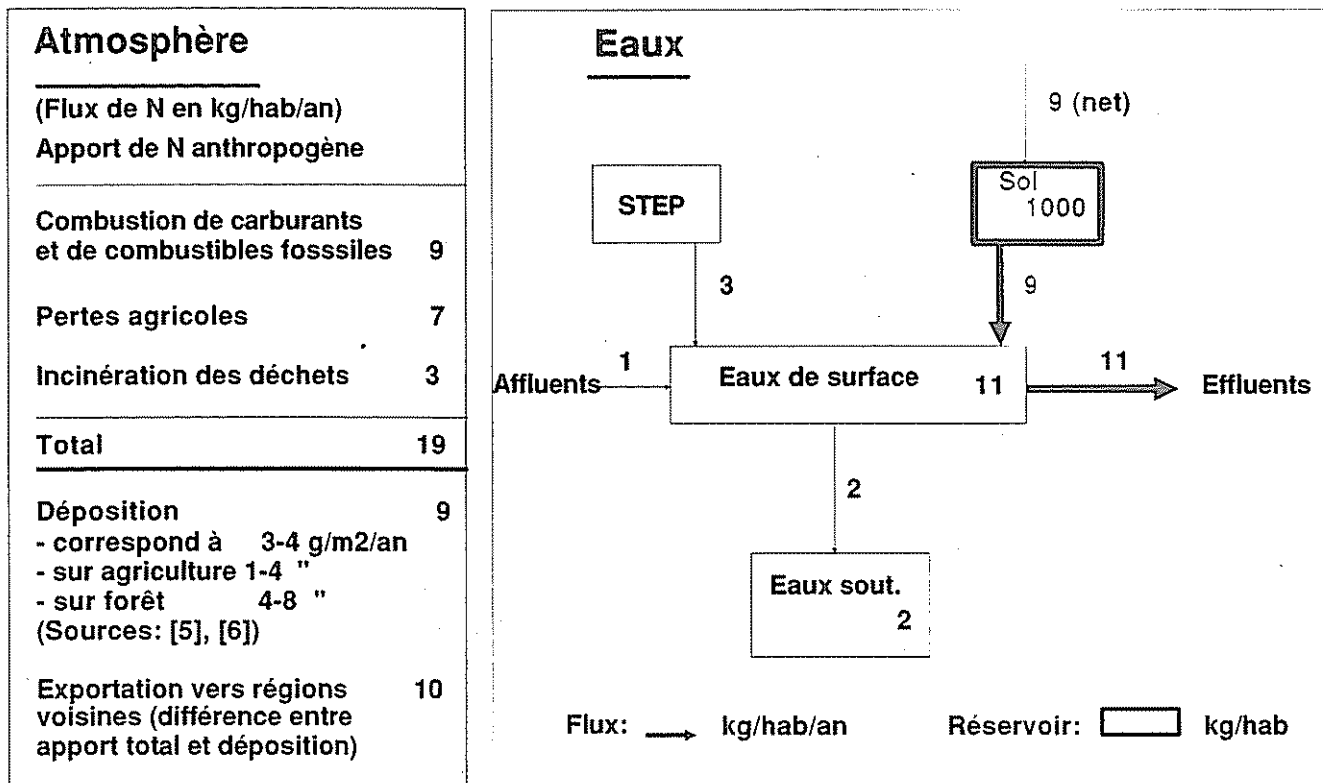


Fig. 4  
Échange d'azote anthropogène avec l'atmosphère et bilan d'azote dans les eaux régionales (STEP= Station d'épuration)

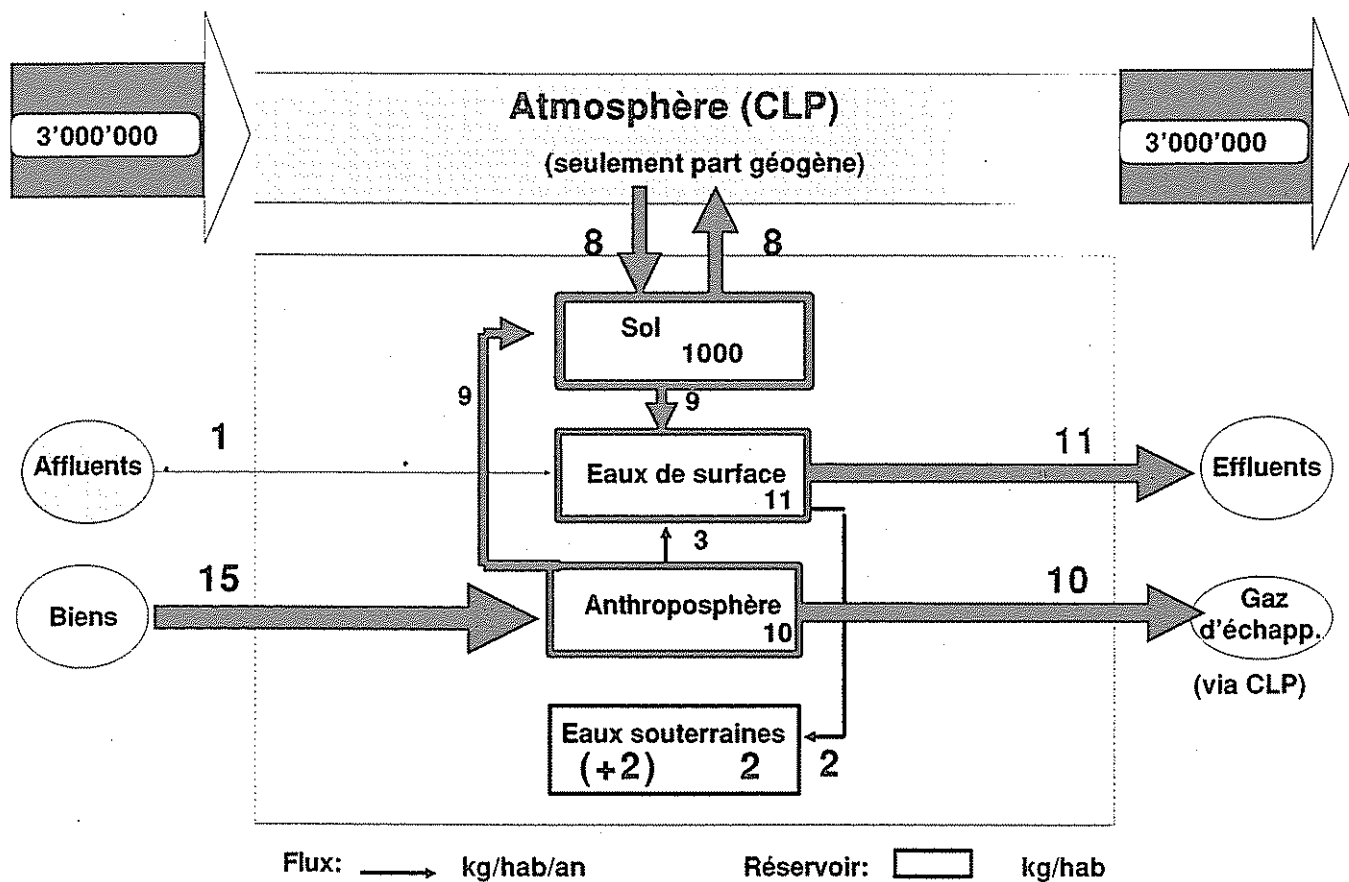


Fig. 5  
Bilan régional de l'azote

# EVOLUTION DE L'AZOTE DANS LES EAUX SUISSES

JÜRIG ZOBRI, HEINRICH BÜHRER ET JOAN S. DAVIS

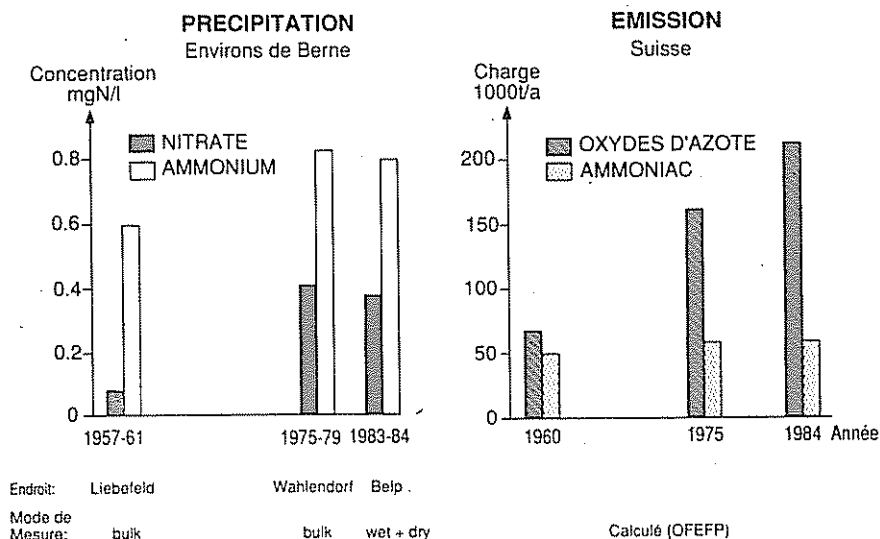


Fig. 1

L'évolution des concentrations de nitrate et d'ammonium dans les précipitations correspond à peu près à l'augmentation des émissions d'oxydes d'azote et d'ammoniac en Suisse.

## INTRODUCTION

Durant les dernières années, la protection des eaux en Suisse a nettement concentré l'attention et les mesures relatives aux nutriments sur le phosphore. L'azote n'a suscité que depuis peu un intérêt croissant.

Le présent article répondra aux questions suivantes : quelles concentrations se trouvent dans les eaux suisses et comment ont-elles évolué au cours des dernières décennies ?

## FORMES ET INVENTAIRE

L'azote se présente dans les eaux naturelles sous les formes suivantes :

- Nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) et ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), également ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) en cas de valeurs de pH plus élevées ; ces espèces inorganiques se présentent presque exclusivement sous forme dissoute.
- Une multitude de composés organiques ; cet azote organique existe sous forme dissoute ou particulaire.
- Azote moléculaire ( $\text{N}_2$ ) et oxydes d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ) ; dissous dans l'eau, ces gaz ont été peu examinés et rarement mesurés jusqu'à ce jour. Habituellement, en matière de protection des eaux, l'azote moléculaire et les oxydes d'azote ne sont pas associés à l'azote inorganique et à l'azote total.

Lors d'analyses des eaux, les concentrations des composés azotés inorganiques sont en général déterminées séparément, tandis que l'azote organique est recueillie avec l'ammonium sous forme d'azote de Kjeldahl dans le filtrat ou dans l'échantillon brut. Depuis peu d'années, on applique aussi des méthodes déterminant la somme de l'azote organique et de l'azote inorganique, c'est-à-dire l'azote total.

Dans l'évaluation des concentrations d'azote, il ne faut pas oublier qu'en Suisse, on utilise autant les unités mg N/l que

mg  $\text{NO}_3^-/\text{l}$ , mg  $\text{NO}_2^-/\text{l}$  et mg  $\text{NH}_4^+/\text{l}$ .

Ces dernières unités sont généralement employées pour l'eau potable et donc souvent aussi dans l'analyse des eaux souterraines.

## CONCENTRATION DANS LES PRÉCIPITATIONS

Nous trouvons aujourd'hui dans l'eau des précipitations sur le Plateau suisse des moyennes annuelles qui varient entre 0,5 et 1 mg N/l pour l'ammonium et entre 0,3 et 0,5 mg N/l pour le nitrate. En règle générale, les valeurs de l'ammonium sont nettement supérieures à celles du nitrate. Bien que nous ne disposions en Suisse que de peu de données résultant d'analyses des précipitations d'années antérieures [1,2,3], nous pou-

vons supposer que les moyennes annuelles concernant l'ammonium ont légèrement augmenté au cours des trente dernières années. En revanche, pendant la même période, les chiffres du nitrate se sont multipliés (fig. 1).

## NITRATE ET AZOTE TOTAL DANS LES COURS D'EAU

L'évolution des quantités de nitrate et d'azote total dans les principaux cours d'eau de Suisse est présentée sur la fig. 2 à partir de 3 exemples. Les moyennes annuelles de concentration de nitrate se sont sensiblement accrues au cours de la dernière décennie, même si de fortes variations y sont encore observées. Selon le cours d'eau, l'augmentation se situe entre 20% et 30% ; elle s'élève même à 100% dans la Reuss à Mellingen (absence de la fig. 2). Les stations du programme NADUF (Programme national pour l'étude analytique en continu des cours d'eau suisse) [4,5] sélectionnées sur la fig. 2 présentent également la gamme des concentrations moyennes de nitrate dans les cours d'eau de Suisse. Les variations de la charge se montrent plus influencées par le débit que par la concentration ; c'est pourquoi des minima très nets ont été observés lors des deux années à sécheresse 1976 et 1989.

La différence entre le nitrate et l'azote total réside essentiellement dans l'azote organique. La concentration d'ammonium se situe généralement entre 0,05 et 0,2 mg N/l en moyenne annuelle, celle du nitrite étant encore inférieure. Pour la plupart des grands cours d'eau suisses, de même que pour bon nombre de rivières plus petites, environ deux tiers de l'azote total reviennent donc au nitrate et un tiers à l'azote organique ; la part relative de l'ammonium est en général inférieure à 10%. Cependant, immédiatement en aval d'importants déversoirs d'eaux usées, la part relative de l'ammonium peut enregistrer une augmentation sensible. Il n'est donc pas surprenant que l'évolution dans le temps et les variations des moyennes annuelles soient analogues pour l'azote total et pour le nitrate.

La synthèse des données relatives aux moyennes annuelles n'englobe pas les

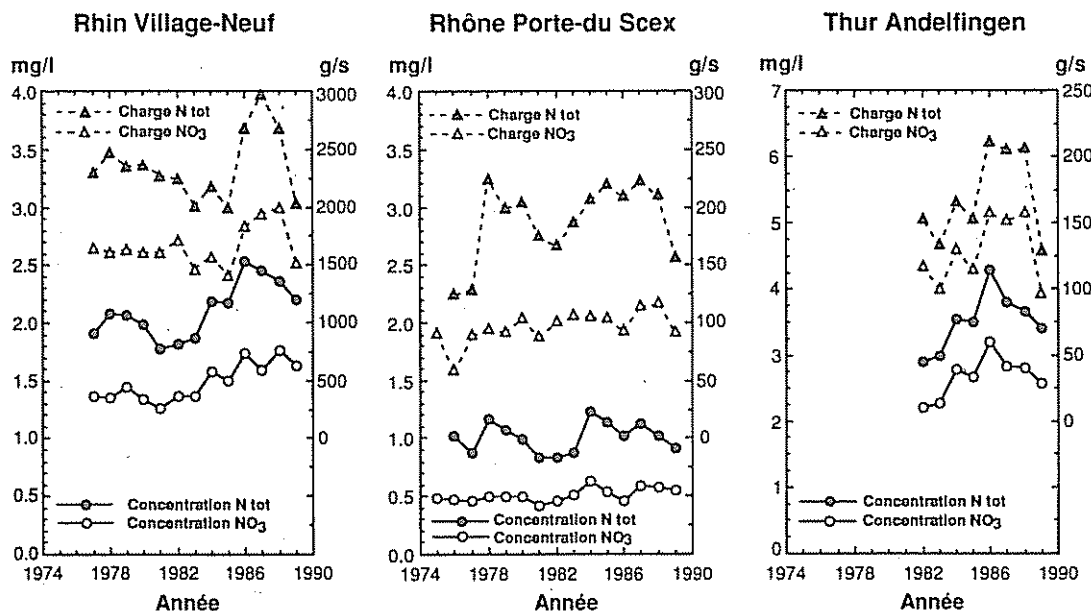


Fig. 2 Evolution de la valeur annuelle moyenne des concentrations et des charges de nitrate et d'azote total dans les principaux cours d'eau suisses. Sélection de 3 stations du programme NADUF [4,5] ; échantillonnages proportionnels au débit.

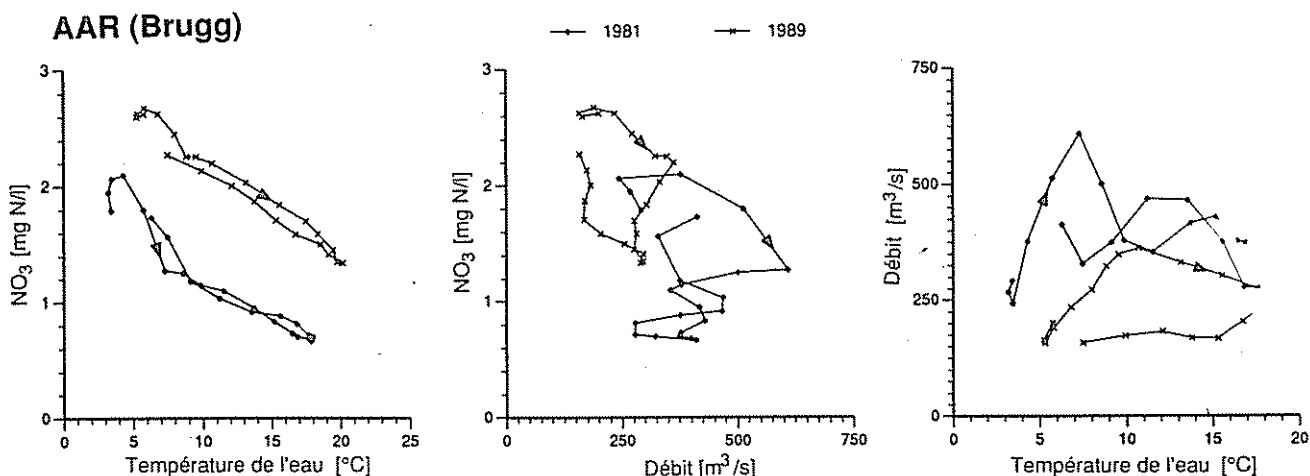


Fig. 3 Relations entre la concentration de nitrate, la température de l'eau et le débit dans l'Aar à Brugg.

Les points représentent des moyennes mobiles sur trois périodes de mesure (2 semaines). Ils sont reliés en une ligne du début à la fin de l'année. Le diagramme montre que la température exerce une influence déterminante sur la concentration, l'influence du débit est faible.

informations concernant le comportement des concentrations en fonction des saisons et des intempéries, de même que la relation entre la concentration et le débit des eaux. Dans la fig. 3, l'évolution de la concentration de nitrate est représentée en fonction de la température de l'eau et du débit : elle révèle la relation linéaire, typique du nitrate, entre concentration et température de l'eau, ainsi que l'absence de dépendance par rapport au régime des eaux. Cela signifie que la concentration du nitrate est déterminée par des processus biologiques internes au cours d'eau ou aux affluents et non par l'apport de nitrate provenant de sources ponctuelles.

### AZOTE INORGANIQUE DANS LES LACS

Dans les lacs, le nitrate est, en quantités moyennes, le composant principal de l'azote inorganique. Dans les eaux profondes anoxiques de lacs fortement eutrophes, une partie de l'azote se présente sous forme d'ammonium à la fin de la stagnation estivale, par suite de la dénitrification.

Comme l'illustre la fig. 4, la concentration d'azote inorganique a sensiblement augmenté dans tous les lacs. Si l'on relativise la hausse, on découvre que la teneur en azote inorganique a doublé au cours des 15 à 30 dernières années. La figure 4

Facteurs de conversion :  
 1 mg N/l correspond à  
 4.42 mg  $\text{NO}_3^-$ /l,  
 3.29 mg  $\text{NO}_2^-$ /l,  
 1.29 mg  $\text{NH}_4^+$ /l

fournit aussi la fourchette des concentrations d'azote inorganique observées dans les lacs suisses.

### APPORT D'AZOTE DANS LES EAUX

La complexité du cycle de l'azote (cf. les articles de MM. Wehrli et Baccini [6,7]) rend difficiles le calcul et la mesure de l'apport d'azote dans les eaux. A partir d'une charge hypothétique de 10 à 13 g N par habitant et par jour, la quantité provenant des stations d'épuration ne représente que 10 à 20% de la charge d'azote total mesurée dans les grands cours d'eau. Dans leur rapport sur la pollution du lac de Constance,

Wagner et Bühler [8] chiffrent l'apport résultant des activités agricoles à 73% de l'afflux d'azote total dans l'Obersee. 25% de l'azote total proviennent des déversements d'eaux usées, épurées ou non, et 3% des précipitations à la surface du lac.

### RAPPORT N/P

Par suite des mesures adoptées durant les dix dernières années pour réduire l'apport de phosphore dans les eaux, éliminer le phosphate dans les stations d'épuration et interdire le phosphate dans les détergents, la concentration de ce nutriment a sensiblement diminué. En même temps, les teneurs en azote se sont accrues. Par conséquent, le rapport entre phosphore et azote a dû également se modifier dans les eaux. Comme le révèle la figure 5, le rapport entre l'azote inorganique et le phosphore total a connu une forte augmentation aussi bien dans les lacs que dans les cours d'eau. Or le rapport N/P détermine le type de population d'algues dans les lacs. Si ce rapport est inférieur à 5, les conditions sont favorables à la croissance des cyanophycées, une situation que connaissent autrefois de temps en temps bon nombre des petits lacs du Plateau suisse. Si le rapport avoisine le chiffre idéal 7, une population d'algues diversifiée peut se développer dans le lac. Si le rapport excède 20, on est en présence d'un excédent indéniable d'azote. Il faut donc s'attendre à ce que, peu à peu, une seule espèce d'algues se développe. En d'autres termes, les lacs suisses sont soumis à une expérience dont nous ne connaissons guère aujourd'hui les impacts écologiques.

### ÉLIMINATION DE L'AZOTE DANS LES LACS

Jusqu'il y a peu de temps, la question du bilan de l'azote dans les lacs ne se posait pas. Si l'azote inorganique n'y était pas éliminé, sa concentration en pleine circulation dans le lac devrait être égale à la concentration moyenne au niveau de l'affluent, c'est-à-dire que les mesures effectuées dans les divers lacs (fig. 6) devraient se grouper le long de la ligne 1:1. Pourtant, ce n'est pas le cas; dans les lacs eutrophes, la concentration d'azote en pleine circulation est 2 à 6 fois inférieure aux valeurs moyennes mesurées à l'entrée. Une bonne partie de l'azote inorganique introduit

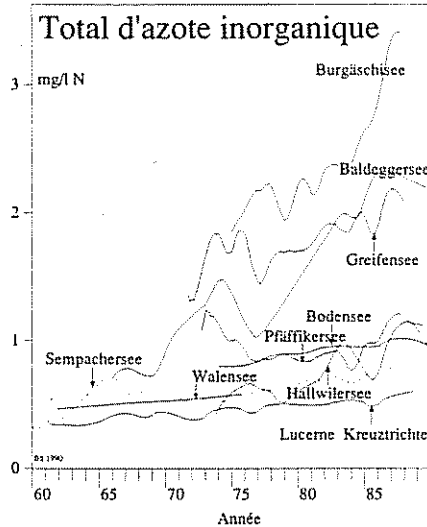


Fig. 4 Evolution du total d'azote inorganique dans les lacs suisses (moyenne de 6-12 profondeurs par an). Résultats d'analyses de l'EAWAG et des offices cantonaux.

dans le lac y est donc éliminé. Comme l'a montré M. Höhener dans sa récente thèse [9], cela est surtout dû à la dénitrification, la réduction microbienne du nitrate en azote moléculaire et en oxyde azoté, à l'interface eau-sédiment.

### LE NITRATE DANS LES EAUX SOUTERRAINES

Dans les eaux souterraines, l'azote se présente essentiellement sous forme de nitrate. Surtout dans les vallées fluviales, on préfère produire l'eau potable

des eaux souterraines. Au cours des dernières années, en raison de cette importance des eaux souterraines, la presse s'est largement faite l'écho de certains cas où la valeur tolérée fixée par l'ordonnance sur les substances étrangères et les composants dans les denrées alimentaires pour l'eau potable (40 mg  $\text{NO}_3^-/\text{l}$ ) avait été dépassée.

Selon le rapport de l'OFEFP (Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage) sur l'eau potable [10], en 1983, 12% de la population suisse était approvisionnée en eau contenant plus de 25 mg  $\text{NO}_3^-/\text{l}$  et 1% recevait de l'eau dont la teneur dépassait 40 mg. Bien que la concentration de nitrate dans l'eau potable, selon cette statistique, n'ait pas encore atteint un seuil critique, elle a doublé en de nombreux endroits dans les eaux souterraines durant les 30 à 50 dernières années. La figure 7 en donne un exemple. Dans le cours d'eau souterraine en aval d'Aarberg, la concentration de nitrate mesurée au niveau de la station de pompage de Worben de la Seeländer Wasserversorgung (SWG) est passée de 12 mg  $\text{NO}_3^-/\text{l}$  en 1951 à 26 mg  $\text{NO}_3^-/\text{l}$  en 1989.

Dans les zones de culture intensive où la nappe phréatique est surtout alimentée par l'infiltration des eaux de pluie, les teneurs en nitrate sont en général sensiblement supérieures à celles des régions couvertes de prairies et de forêts, ou dans lesquelles l'alimentation des eaux souterraines résulte surtout de l'infiltration des grandes rivières du

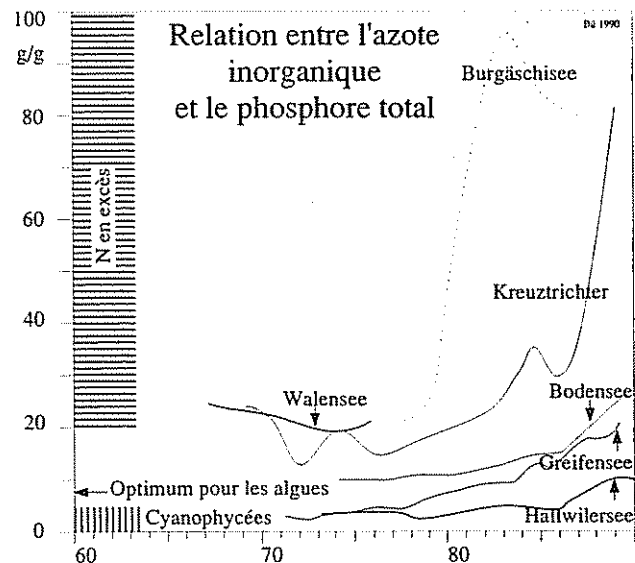


Fig. 5 Evolution du rapport entre l'azote inorganique et le phosphore total dans les lacs suisses.

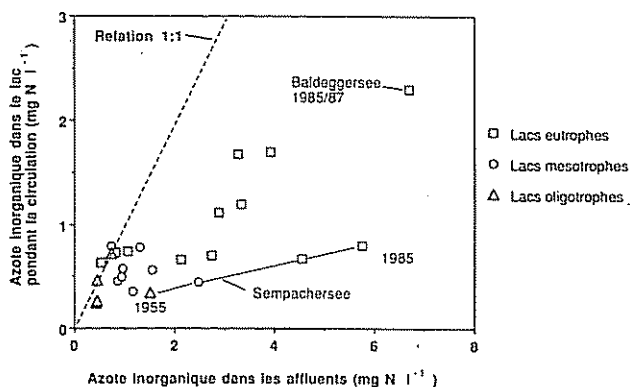


Fig. 6  
Relation entre les concentrations d'azote inorganique à l'entrée et pendant la circulation dans des lacs de diverses profondeurs d'Europe centrale. Particulièrement dans les lacs eutrophes, la concentration moyenne est plus réduite dans le lac qu'au niveau de l'affluent. Ce constat révèle l'élimination dans le lac de l'azote inorganique chimiquement lié. (Source : [9])

Plateau suisse (cf. aussi [10,12]). Les zones d'amendement constituent un cas particulier. Le drainage entraîne la dégradation de l'humus en plus grande quantité et la libération de nitrate.

Ainsi que l'a expliqué M. Baccini [7], une modification mineure des flux d'azote dans le sol peut causer un changement important de l'apport de nitrate dans les eaux souterraines. Dans certaines zones tests d'exploitation agricole intensive, la pratique a prouvé qu'il est possible d'abaisser la teneur en nitrate dans les eaux souterraines (cf. [12,13] et fig. 8). La réduction de l'apport du nitrate par lessivage dans les eaux souterraines peut être atteint par une limitation des engrais azotés au strict nécessaire et une diminution du temps de jachère sur les surfaces arables.

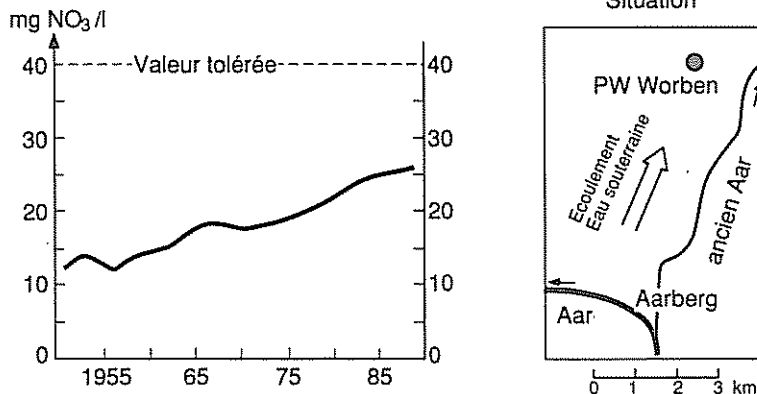


Fig. 7  
Evolution de la concentration de nitrate à la station de pompage de Worben de la SWG. (Source : [11])

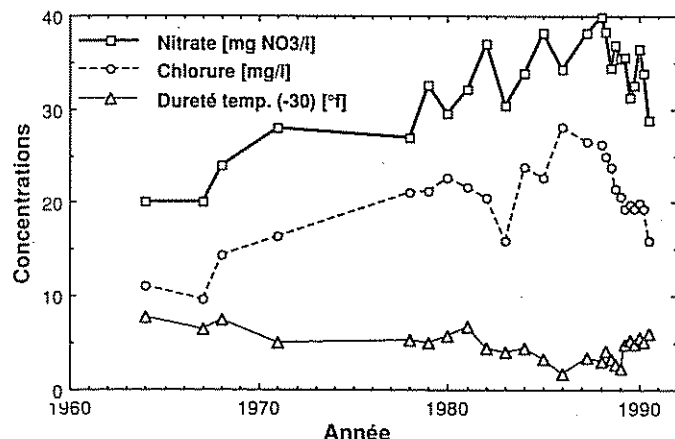


Fig. 8  
Evolution de la concentration de nitrate à la station de pompage de la commune d'Elgg (ZH). Les mesures de réduction de l'immission de nitrate dans les eaux souterraines ont commencé en 1988, non sans succès. Dans le cas présent, on a observé un comportement identique de la concentration de chlorure et un comportement inverse de la dureté temporaire de l'eau. (Source : Laboratoire cantonal de Zurich)

- [1] Zuber R. (1962). Pflanzennährstoffe aus der Atmosphäre. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg., 53, 499-507
- [2] Zobrist J. (1983). Die Belastung der schweizerischen Gewässer durch Niederschläge. VDI-Berichte Nr. 500, 159-164
- [3] Fuhrer J. (1987). Study of wet and dry atmospheric deposition at two altitudes in central Switzerland. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 150, 9-12
- [4] Hydrologisches Jahrbuch der Schweiz ab 1974, Herausgeber Landeshydrologie-geologie Bern
- [5] Davis J.S., Fahrni H.P., Liechi P., Spreafico M., Stadler K. und Zobrist J. (1985). Das nationale Programm für die analytische Daueruntersuchung der schweizerischen Fließgewässer - eine Standortbestimmung. Gas-Wasser-Abwasser, 65, 123-135
- [6] Wehrli B. (1990). Arten und Verhalten von Stickstoffverbindungen in der Umwelt, Mitteilungen der EAWAG Nr. 30 (1990)
- [7] Baccini P. (1990). Stickstoffhaushalt einer Mittellandregion: Darstellung der Quellen, Prozesse, Flüsse und Senken, Mitteilungen der EAWAG Nr. 30 (1990)
- [8] Int. Gewässerschutzkommission für den Bodensee (1989). Die Belastung des Bodensees mit Phosphor- und Stickstoffverbindungen, organisch gebundenem Kohlenstoff und Borat im Abflussjahr 1985/86, Bericht Nr 40
- [9] Höhener P. (1990). Der Stickstoffhaushalt von Seen, illustriert am Beispiel des Sempachersees. Diss. ETH, Nr. 9157
- [10] Basler und Partner AG (1990). Situation der Trinkwasserversorgung (Zwischenbericht), Herausgeber BUWAL Bern
- [11] Geotest Zollikofen (1986). Hydrogeologie Kappelen/Werdthof, Herausgeber Wasser- und Energiewirtschaftsamt des Kanton Bern (WEA), Bern
- [12] Leu D., Biedermann R., Dettwiler J., Hoigné J. und Stadelmann F.X. (1986). Bericht über Nitrate im Trinkwasser Standortbestimmung 1985, Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 77, 227-315
- [13] Stadelmann F.X. (1988). N in der Landwirtschaft: Kreislauf, Probleme, Verluste, Synthese, Schlussfolgerungen, FAC Tagung Stickstoff in Landwirtschaft, Luft und Umwelt

L'Office suédois de la protection de l'environnement (Swedish Environmental Protection Agency, S-17185 Solna, Sweden, tél. +46-8-799-1000/fax 28-3361) a publié, dans la série „Acid-enviro“, un numéro spécial en anglais sur l'azote en Europe, illustré de nombreuses photos en couleurs (Special Issue on Nitrogen, 9/1990, 32 pages).

## 2. DYNAMIQUE DE L'AZOTE DANS L'AIR ET L'EAU

# EMISSION D'AMMONIAC DANS L'ATMOSPHERE: L'AMMONIAC N'EST PAS INOFFENSIF!

WERNER STUMM\*

La figure 1 schématise les diverses émissions dans l'atmosphère et indique la composition approximative des principaux composants en acides et bases de l'atmosphère et leur transfert dans la phase aqueuse (nuages, brouillard et pluie). Les composants atmosphériques (gaz, particules) parviennent à la surface de la terre soit via les dépôts secs, soit via les dépôts humides sous forme de pluie acide.

Les principales formes d'émissions d'azote en Suisse sont reproduites à la fig. 2 (à partir des estimations de M. Stadelmann, FAC Liebefeld). De toute évidence,  $\text{NH}_3$  représente une part significative des gaz azotés importants pour l'environnement. Quoique dans une moindre mesure que les  $\text{NO}_x$ , les émissions d'ammoniac ont augmenté. Environ 90% de  $\text{NH}_3$  proviennent de l'agriculture (46,6 kt N par an), dont 74% du bétail et des engrais de ferme, et 13% des engrais minéraux (source : Stadelmann).

Bien que moins d'un millionième de la troposphère se compose d'eau, d'importants processus se déroulent dans cette phase et à sa surface. La figure 3 propose une synthèse des principaux processus observés dans une gouttelette d'eau atmosphérique. La figure 4 reproduit la solubilité de l'ammoniaque ( $=\text{NH}_3$  dans

Fig. 2

a) Emissions annuelles dans l'atmosphère de gaz azotés importants pour l'environnement en Suisse (total et agriculture) (estimation pour 1987). (Base : Stadelmann et Fuhrer, 1986)

b) Comparaison des émissions annuelles dans l'atmosphère de gaz azotés biologiquement importants provenant de sources agricoles et non agricoles en 1950 et en 1987.

(Base : BUS 1987 ; Stadelmann 1987) (Source : Stadelmann, 1988)

\* Rapporteur.

L'information se base avant tout sur des travaux de l'EAWAG menés par Philippe Behra, Laura Sigg et Jürg Zobrist.

Les données relatives aux émissions de  $\text{NH}_3$  ont été fournies par Franz X. Stadelmann de l'Institut fédéral de recherche de chimie agricole et d'hygiène de l'environnement, Liebefeld-Berne.

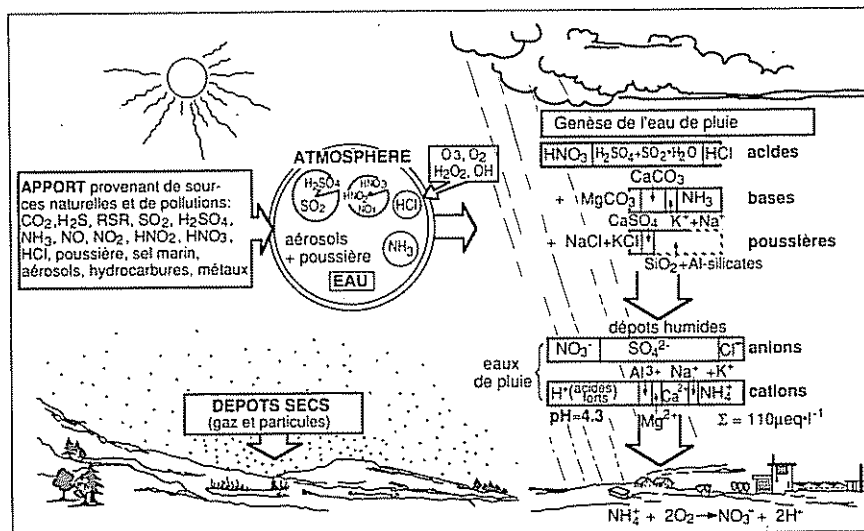
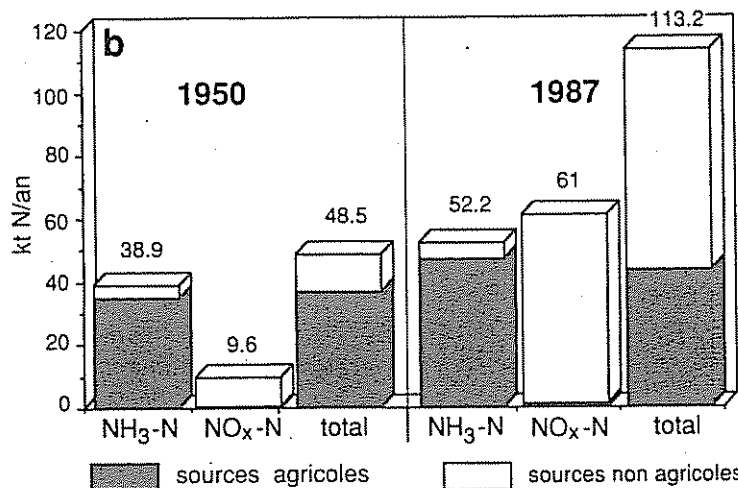
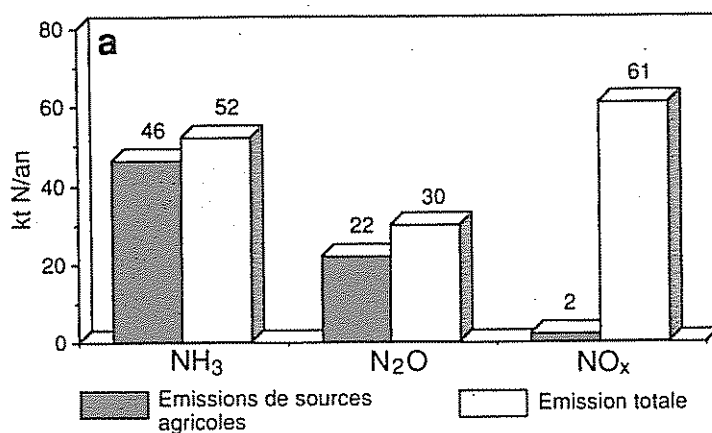


Fig. 1

Emission dans l'atmosphère, transformation en aérosols, dissolution dans l'eau atmosphérique et dépôt. (Source : Stumm, Sigg, Schnoor, 1987)



(Stadelmann/FAC, 1988)

gouttelette d'eau atmosphérique. La figure 4 reproduit la solubilité de l'ammoniac (=NH<sub>3</sub> dans l'eau) en fonction du pH; il se dissout essentiellement sous forme de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dans l'eau acide. Au delà de pH=6, la solubilité est faible, de sorte qu'il se manifeste avant tout dans la phase gazeuse.

Tel qu'il apparaît dans la partie droite de la figure 1, il se produit dans les gouttelettes d'eau atmosphériques un „titrage acide-base“ des acides (SO<sub>2</sub><sup>-</sup>→SO<sub>3</sub><sup>-</sup>→H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; NO<sup>-</sup>→NO<sub>2</sub><sup>-</sup>→HNO<sub>3</sub>; HCl) et des bases (NH<sub>3</sub> et bases contenues dans la poussière) parvenus dans l'atmosphère.

En moyenne, en Suisse, à peu près la moitié des acides est neutralisée par les bases. Comme l'illustrent les figures 1 et 5, la pluie moyenne présente un pH d'environ 4,3 (= 5 x 10<sup>-5</sup> Mol par litre d'acide fort). Le brouillard est 10 à 50 fois plus concentré.

### L'AMMONIAC N'EST PAS INOFFENSIF!

NH<sub>3</sub> neutralise certes les acides excédentaires, mais il présente des inconvénients non négligeables :

1. Au plus tard après s'être déposé dans le sol, chaque NH<sub>3</sub> provoque la transformation en acide nitrique HNO<sub>3</sub> – par suite de la nitrification.
2. NH<sub>3</sub> peut accélérer l'oxydation de SO<sub>2</sub> en acide sulfurique. Ce point sera traité plus en détail dans le prochain paragraphe.
3. Les dépôts secs et humides de NH<sub>3</sub> contribuent à la fertilisation des forêts et d'autres végétations. L'absorption du cation NH<sub>4</sub><sup>+</sup> entraîne le dégagement de H<sup>+</sup> (acides) par les racines – en raison du maintien de l'électroneutralité.
4. NH<sub>3</sub> contribue à la formation des aérosols ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) et réduit la visibilité en raison de l'apparition de brume.

### RÔLE INTERMÉDIAIRE DE NH<sub>3</sub> DANS L'OXYDATION DE SO<sub>2</sub>

Chaque SO<sub>2</sub> oxydé produit 2 protons dans la solution aqueuse:  
 SO<sub>2</sub> + „O“ + H<sub>2</sub>O → SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 2H<sup>+</sup>  
 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> peuvent intervenir comme agents d'oxydation.

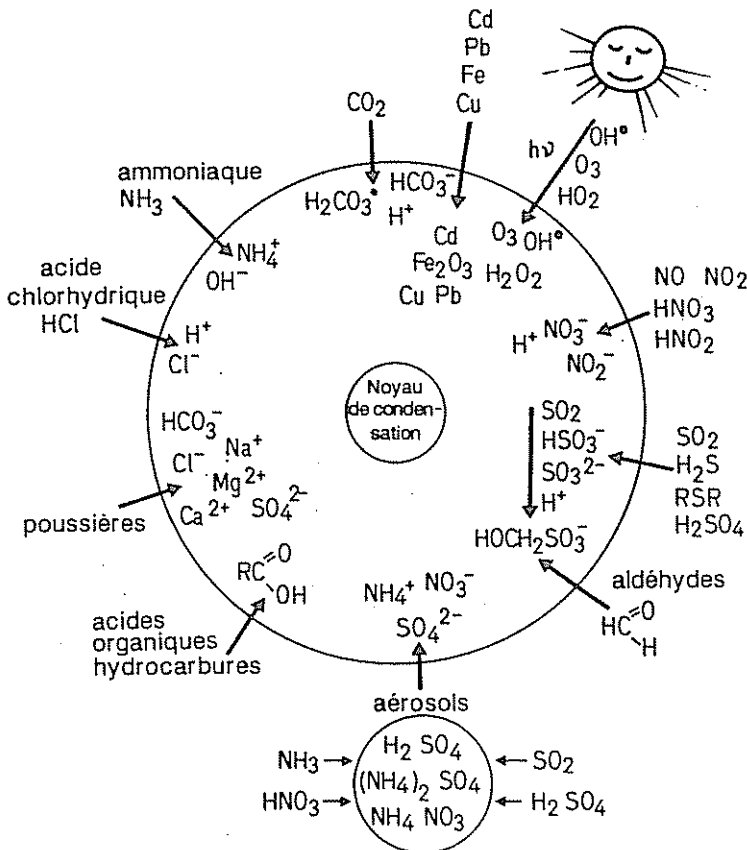


Fig. 3 Interactions diverses influençant la composition chimique d'une gouttelette d'eau dans l'atmosphère, p.ex. une gouttelette de brouillard. Des particules aérosols, composées en grande partie de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, constituent les noyaux de condensation de l'eau liquide. Divers gaz sont absorbés dans la phase aqueuse : celle-ci favorise différents processus d'oxydation, notamment l'oxydation de SO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; l'ammoniac neutralise les acides (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl et acides organiques) et contribue au tamponnage du pH. (Source : Sigg et Stumm, 1989)

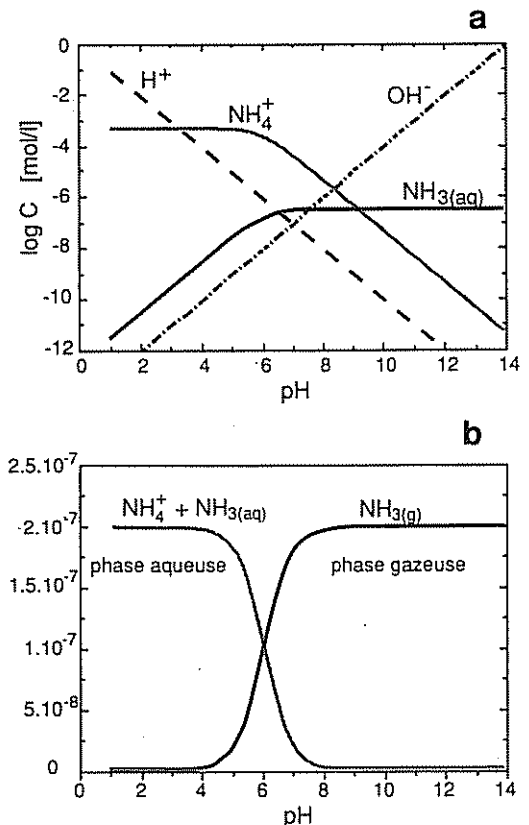


Fig. 4 Solubilité de l'ammoniac. Répartition entre phases gazeuse et aqueuse en tant que fonction du pH dans un système fermé et concentrations de NH<sub>3(aq)</sub> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en fonction du pH (température = 25°C). Hypothèses (a,b) : (NH<sub>3</sub>)<sub>total</sub> = 2 x 10<sup>-7</sup> mol m<sup>-3</sup>; teneur en eau liquide q = 5 x 10<sup>-4</sup> l m<sup>-3</sup>. Le système est supposé fermé (une quantité limitée de substance se répartit entre phases gazeuse et aqueuse). Lorsque les gouttelettes d'eau entrent en contact avec une quantité limitée de gaz dans des conditions atmosphériques stagnantes on peut utiliser ce système pour évaluer des équilibres dans le brouillard. On observe que, en deçà de pH=6, la plus grande partie de l'ammoniac est présente dans la phase gazeuse, alors que, au delà de pH=6, elle se manifeste sous forme de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dans la solution aqueuse.

Dans des conditions de brume hivernale, l'ozone est présumé être le seul oxydant de  $SO_2$ ; les autres possibilités d'oxydation en hiver et en automne (par  $H_2O_2$  ou  $O_2$ ) sont considérées comme négligeables [Hoigné, 1985].

La fig. 6 représente la vitesse d'oxydation de  $SO_2$  dissous en fonction du pH pour la condition  $p_{SO_2} = 2 \cdot 10^{-8}$  atm = constant (système ouvert). La courbe a été définie à l'aide des constantes de vitesse calculées par l'équipe de M. Hoigné. L'énorme dépendance du pH résulte du fait que la constante d'oxydation est fortement tributaire du pH, de même que la solubilité de  $SO_2$ . A chaque  $SO_4^{2-}$  constitué, la composition d'équilibre se décale en raison des protons formés par l'oxydation de  $SO_2$  (fig. 4).  $NH_3$  revête ici une importance capitale; son rôle d'intermédiaire consiste dans les fonctions suivantes:

1. Il assure la régulation du pH dans la phase aqueuse.
2. En phase gazeuse, il renforce la solution aqueuse contre la diminution rapide du pH (plus le pH est bas, plus la vitesse d'oxydation avec  $O_3$

est lente: à moins de pH=5, l'oxydation est si lente qu'elle ne se produit plus tant que le brouillard persiste).

3.  $NH_3(g)$  détermine la capacité de neutralisation des acides du système.
4. Les aérosols de sulfate d'ammonium et, dans une moindre mesure, de nitrate d'ammonium sont souvent en partie responsables de la formation de vapeur et de la diminution de la visibilité.

### MODÈLE DE CALCUL

Nous avons élaboré un modèle de calcul [Behra, 1989] qui quantifie le rôle d'intermédiaire de  $NH_3$  dans l'oxydation de  $SO_2$ . Les calculs prennent en considération les différents équilibres possibles, d'une part entre la phase aqueuse et la phase gazeuse (loi d'Henry), d'autre part dans la solution. La spécification est calculée dans l'équilibre: le programme d'équilibre a été combiné avec un autre programme qui intègre numériquement, à l'aide d'une itération variable

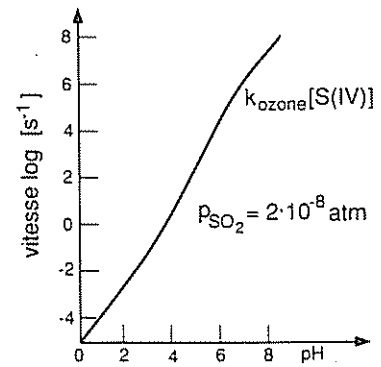


Fig. 6 Oxydation de  $SO_2$  par l'ozone pour  $p_{SO_2} = 2 \times 10^{-8}$  atm. La vitesse d'oxydation des sulfites par l'ozone est fournie par:

$$-\frac{d[S(IV)]}{dt} = k_{ozone} [S(IV)][O_3(aq)]$$

Sur le diagramme, le produit  $k_{ozone} [S(IV)]$  est indiqué comme fonction du pH.

en temps, les équations relatives à la cinétique d'oxydation. Dans une première phase de travail, on a d'une part considéré les équilibres thermodynamiques dans le cas d'un système fermé ou ouvert, pour les gaz  $SO_2$  et  $NH_3$ , en fonction d'une addition de base (ou d'acide), dans la situation simplifiée sans oxydation; d'autre part, on a analysé la sensibilité des différents paramètres - tels que pression partielle de  $O_3$ ,  $NH_3$  et  $SO_2$ , teneur en eau, addition d'un acide fort ou d'un aérosol dans le système - par rapport à la vitesse d'oxydation, les variations du pH et la consommation de  $SO_2$  ou la quantité dissoute de  $NH_3$ .

Il ressort des résultats qu'en présence d'une quantité suffisante d'ammoniac, pour maintenir le pH à une valeur relativement constante, et si l'ozone est en excédent,  $NH_3$  joue un rôle fondamental dans l'oxydation de  $SO_2$ .

Considérons maintenant les cas suivants (fig. 7):  $NH_3$  est dans le système fermé, tantôt en excédent, tantôt en faible concentration par rapport à celle de  $SO_2$ , dans les deux cas à la condition que  $O_3$  soit dans le système ouvert.

- En cas d'excédent, l'accroissement de l'acidité (provoqué par l'addition d'un acide fort, comme HCl ou  $HNO_3$ , ou l'oxydation de  $SO_2$ ) est neutralisé par la formation de  $NH_4^+$  (provenant de  $NH_3$  toujours présent dans la phase gazeuse). Comme le pH doit être maintenu relativement haut,  $SO_4^{2-}$  est produit jusqu'à consommation totale de  $SO_2$ .

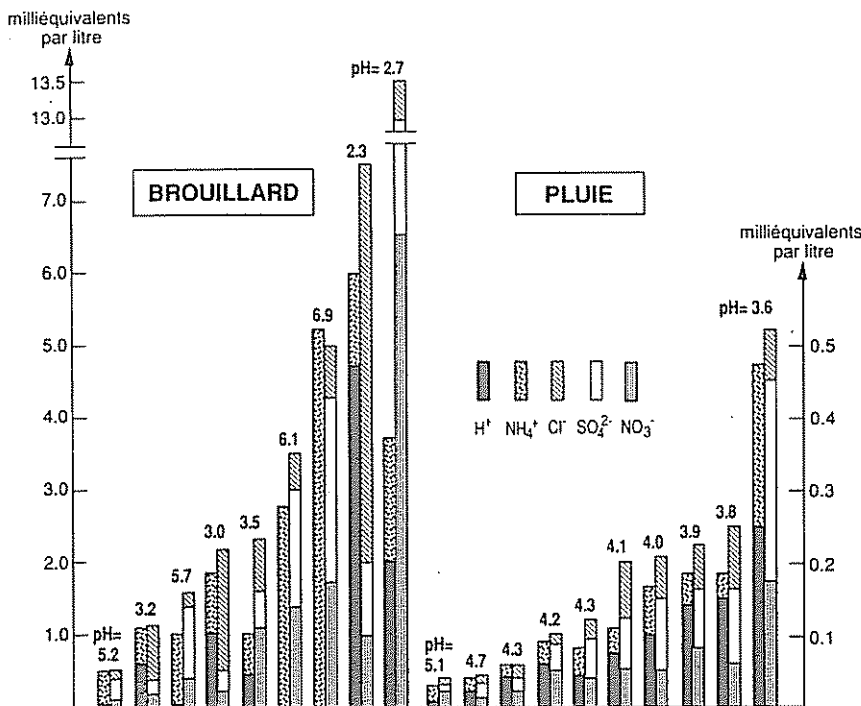


Fig. 5 Analyses comparatives de pluie et de brouillard. Les analyses de pluie viennent de Dubendorf. Les échantillons de brouillard ont été prélevés à Dubendorf et dans les environs de Zurich: D=Dubendorf, H=stratus, B=brouillard au sol. On remarque les différences entre l'échelle des ordonnées pour la pluie et le brouillard. Pour la pluie, la somme équivalente des ions s'élève à 0,05-0,5 milliéquivalents par litre, alors que, pour le brouillard, la concentration des polluants est une à deux fois supérieure.

- En cas de faible concentration de  $\text{NH}_3$  par rapport à  $\text{SO}_2$ , la capacité tampon offerte par  $\text{NH}_4^+$  est fortement réduite. Dès que cette réserve de  $\text{NH}_3(\text{g})$  s'épuise, c'est-à-dire quand le rapport  $[\text{NH}_4^+]/[\text{NH}_3]_{\text{total}}$  tend vers 1, tout

accroissement de la concentration d'anions est supprimé par une quantité équivalente de protons.

La concentration de  $\text{SO}_4^{2-}$  augmente d'abord rapidement, ce qui réduit le pH; puis, quand tout  $\text{NH}_3$  est dissous et devient  $\text{NH}_4^+$ , la réaction se ralentit: la constante de vitesse est en fait trop petite (fig. 6).

A l'aide de ce programme, les mesures effectuées sur le brouillard ont été comparées avec les valeurs calculées, obtenues à partir des conditions initiales correspondantes. La comparaison confirme les conclusions formulées plus haut. Comme le montrent les calculs, les rapports molaires  $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$  indiquent dans quelle mesure le sulfate provient de l'oxydation directe de  $\text{SO}_2$  dans l'eau du brouillard ou indirectement par l'absorption des aérosols (dans lesquels  $\text{SO}_2$  a été préalablement oxydé) (fig. 8). Si l'influence des aérosols est limitée face au  $\text{SO}_4^{2-}$  formé dans l'eau,  $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] \approx 2$ . Si, en revanche, l'influence des aérosols ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) est forte, le rapport  $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$  tend alors vers 4.

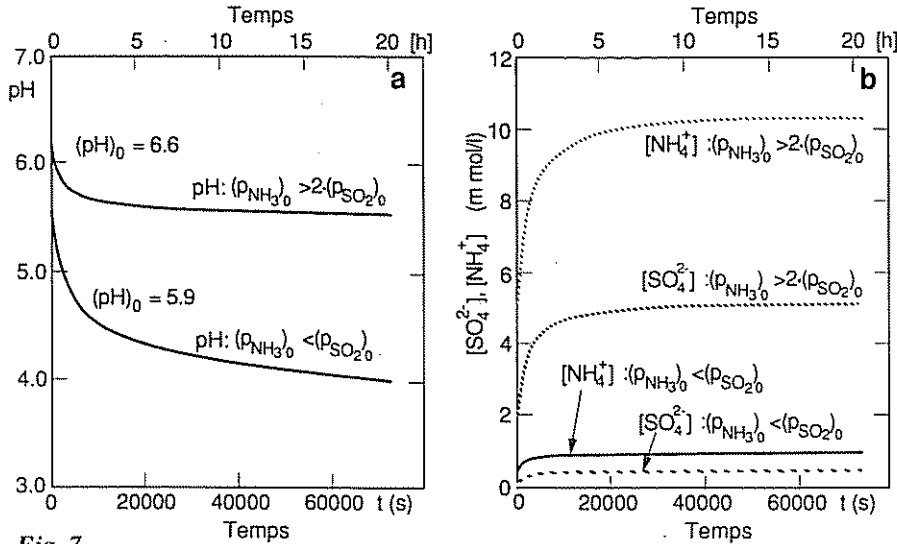


Fig. 7

Oxydation de  $\text{SO}_2$  en phase aqueuse: évolution de pH,  $[\text{NH}_4^+]$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  en fonction du temps

a)  $(p_{\text{NH}_3})_0 > 2(p_{\text{SO}_2})_0$ ;  $(p_{\text{NH}_3})_0 = 8,0 \cdot 10^{-8} \text{ atm}$  ( $[\text{NH}_3]_0 = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ );

b)  $(p_{\text{NH}_3})_0 < 2(p_{\text{SO}_2})_0$ ;  $(p_{\text{NH}_3})_0 = 4,3 \cdot 10^{-9} \text{ atm}$  ( $[\text{NH}_3]_0 = 9,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ).

Conditions initiales:

$(p_{\text{SO}_2})_0 = 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ atm}$  ( $[\text{SO}_2]_0 = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ );

$[\text{NH}_4\text{NO}_3]_{\text{aerosol}} = 10^{-8} \text{ mol m}^{-3}$  ( $[\text{NO}_3]_0 = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ );

$(p_{\text{O}_3})_0 = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ atm}$ ;

$(p_{\text{CO}_2})_0 = 10^{-3,5} \text{ atm}$ ;

Teneur en eau  $(q) = 1,84 \cdot 10^{-4} \text{ l m}^{-3}$ ;

$\text{NH}_3$  et  $\text{SO}_2$ : Système fermé;

$\text{O}_3$  et  $\text{CO}_2$ : Système ouvert.

(Behra et al., 1989)

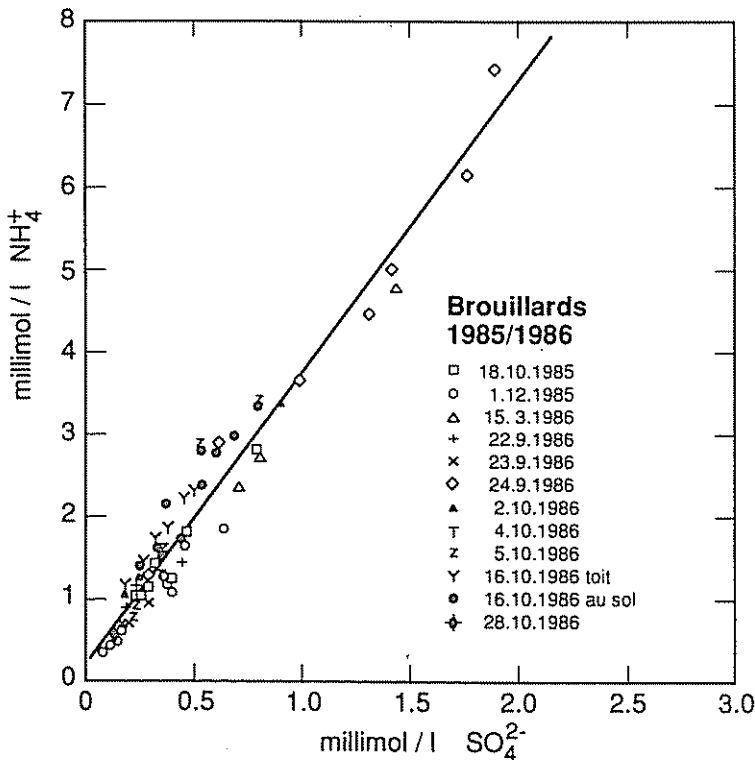


Fig. 8

Des proportions molaires d'une constance étonnante de  $\text{NH}_4^+$  dissous à  $\text{SO}_4^{2-}$  ont été mesurées dans des brouillards de 1985 et 1986. L'inclinaison de la courbe est 3,55. (Sigg, 1987)

Behra Ph., L. Sigg und W. Stumm, Dominating influence of  $\text{NH}_3$  on the oxidation of aqueous  $\text{SO}_2$ : The coupling of  $\text{NH}_3$  and  $\text{SO}_2$  in atmospheric water. Atmospheric Environment, 23/12, 2691-2707 (1989)

Hoigné J., H. Bader, W.R. Haag und J. Staehelin, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - III: Inorganic compounds and radicals. Water Res., 19, 993-1004 (1985)

Johnson C.A., L. Sigg und J. Zobrist, Case studies on the chemical composition of fogwater: The influence of local gaseous emissions. Atmospheric Environment 21/11, 2356-2374 (1987)

Ruprecht H. und L. Sigg, Interactions of aerosols (ammonium sulfate, ammonium nitrate and ammonium chloride) and of gases (HCl,  $\text{HNO}_3$ ) with fogwater. Atmospheric Environment 24A (3), 573-584 (1990)

Seinfeld J.H., Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. Wiley, New York (1986)

Sigg L., W. Stumm, J. Zobrist und F. Zürcher, The chemistry of fog: Factors regulating its composition. Chimia 41, 159-165 (1987)

Sigg L. und W. Stumm, Aquatische Chemie. vdf, Zürich und Teubner, Stuttgart (1989)

Stadelmann, F.X., Stickstoff in der Landwirtschaft; Luft und Umwelt, FAC Oktobertagung 1988, Schriftenreihe der FAC Nr. 7 (1990)

Stumm, W., L. Sigg und J.L. Schnoor, Aquatic chemistry of acid deposition, Env. Science and Technology 21, 123-128 (1987)

Zobrist, J., L. Sigg, W. Stumm und F. Zürcher, Der Nebel als Träger konzentrierter Schadstoffe. Gewässerschutz, Wasser, Abwasser 100, 371-393 (1988)

# CHIMIE TROPOSPHÉRIQUE DES COMPOSÉS D'AZOTE GAZEUX

ALISTAIR KERR

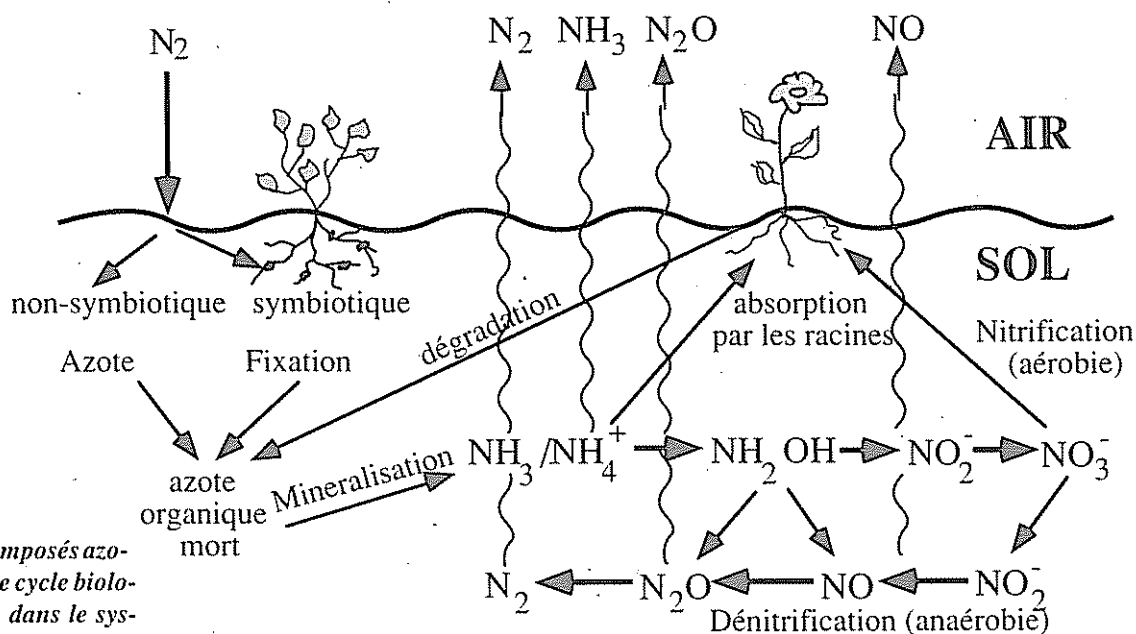


Fig. 1  
Production de composés azotés gazeux dans le cycle biologique de l'azote, dans le système atmosphère-sol.

## INTRODUCTION

Cet article se propose de fournir une synthèse du rôle joué par les composés azotés en phase gazeuse dans la chimie atmosphérique.

La figure 1 illustre les sources de composés azotés gazeux impliqués dans le cycle biologique de l'azote à l'intérieur du système atmosphère-sol. Il faut noter que l'azote ( $N_2$ ), l'ammoniac ( $NH_3$ ), l'hémioxyde d'azote ( $N_2O$ ) et l'oxyde azotique ( $NO$ ) sont produits à la fois par  $NH_3/NH_4^+$  et à partir de  $NO_3^-$ .

L'azote élémentaire ne joue aucun rôle dans la chimie atmosphérique. Comme l'implication de  $NH_3/NH_4^+$  dans la troposphère a été abordée précédemment, le présent exposé a été centré sur  $N_2O$  et  $NO$ .

## HÉMIOXYDE D'AZOTE OU OXYDE AZOTEUX ( $N_2O$ )

Il s'agit d'un gaz inodore, incolore, non réactive et non toxique. Il est encore largement utilisé comme anesthésique.  $N_2O$  apparaît en traces dans la troposphère ; il se révèle uniformément réparti, avec un dosage de  $310 \pm 10$  ppb. On constate un très léger accroissement annuel de cette concentration.

L'évaluation des sources de  $N_2O$  contribuant au flux global est présentée

Tableau 1  
Sources de  $N_2O$  dans la troposphère

Flux global 40 Mt N/an	Contribution approximative %
Sols	25
Océans	65
Rivières et estuaires	2
Combustion de la biomasse	5
Combustion de combustibles fossiles	3
Fertilisants artificiels	< 0.003

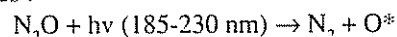
sur le tableau 1; il apparaît que les océans constituent la principale source, alors que le dégagement de  $N_2O$  provoqué par l'emploi de fumures artificielles ne représente qu'une minuscule fraction du total.

Il n'existe aucun récepteur chimique établi pour  $N_2O$  dans la troposphère, bien qu'il ait été suggéré que la photodissociation de  $N_2O$  adsorbé pourrait se dérouler sur des surfaces telles que le sable du désert. Le principal mécanisme de sortie de la troposphère consiste en la lente diffusion dans la stratosphère. A partir d'une évaluation du flux global de  $N_2O$  depuis la surface de la

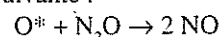
terre et d'une estimation de la vitesse de diffusion dans la stratosphère, la durée de séjour de  $N_2O$  dans la troposphère devrait se situer entre 85 et 150 ans.

Des inquiétudes ont été exprimées au sujet du rôle de  $N_2O$  comme gaz à effet de serre dans la troposphère. Le récent rapport de l'IPCC (International Panel on Climatic Change) a estimé, sur la base d'un modèle chimique et atmosphérique global, que la contribution de  $N_2O$  à l'effet de serre ne serait de l'ordre que de 4% d'ici à l'an 2000.

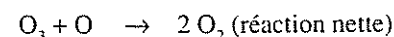
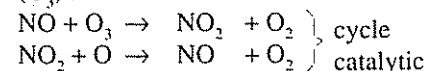
$N_2O$  joue un rôle prépondérant dans la chimie stratosphérique, car, à une altitude supérieure à 16 km, il peut subir une photodissociation directe par l'absorption de radiations UV à ondes courtes :



L'atome d'oxygène résultant ( $O^*$ ), électroniquement excité et extrêmement réactif, produit  $NO$  dans la réaction suivante :



L'oxyde d'azote est alors impliqué dans le cycle catalytique de l'ozone ( $O_3$ ) :



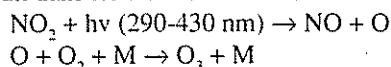
Ainsi,  $N_2O$  joue un rôle capital dans l'équilibre stratosphérique naturel de l'ozone en reconvertissant  $O_3$  en  $O_2$ .

Actuellement, rien n'indique que l'emploi d'engrais azotés cause une augmentation notable du niveau de  $NO$  dans la stratosphère, élevant ainsi le degré naturel de diminution de l'ozone. De même, les émissions directes de  $NO$  provenant d'avions volant à haute altitude ne semblent représenter aucune menace immédiate pour la couche d'ozone, mais cet aspect requiert une conscience permanente du problème potentiel.

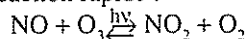
### OXYDE AZOTIQUE (NO) ET PÉROXDE D'AZOTE ( $NO_2$ )

L'oxyde azotique est un gaz incolore, relativement non toxique, mais il se transforme facilement en peroxyde d'azote, extrêmement toxique, chimiquement réactif et de couleur brune. L'ensemble des concentrations  $NO + NO_2$  est désigné par  $NO_x$ ; les sources et les contributions approximatives à la production de  $NO_2$  sont présentées dans le tableau 2.

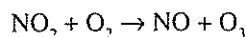
L'importance de  $NO_2$  dans la basse atmosphère réside dans l'aptitude de ces molécules à produire de l'ozone troposphérique ( $O_3$ ). Des concentrations d' $O_3$  supérieures à 0,12 ppm (norme américaine) dans la troposphère sont généralement considérées comme un indicateur d'une pollution atmosphérique photochimique. L'ozone est produit dans les réactions suivantes :



Et il est maintenu en équilibre par la réaction rapide :



Nous pouvons représenter cette situation chimique dynamique par l'état stable :



Cela engendre une concentration d' $O_3$  principalement contrôlée par le rapport  $NO_2/NO$ . Tout processus qui convertit  $NO$  en  $NO_2$  accroît donc la quantité ambiante de  $O_3$ .

Le dégagement de composés organiques volatils (VOC), constitués notamment d'hydrocarbures, dans la troposphère déclenche une série de réactions qui transforment  $NO$  en  $NO_2$  et augmentent donc les concentrations d'ozone.

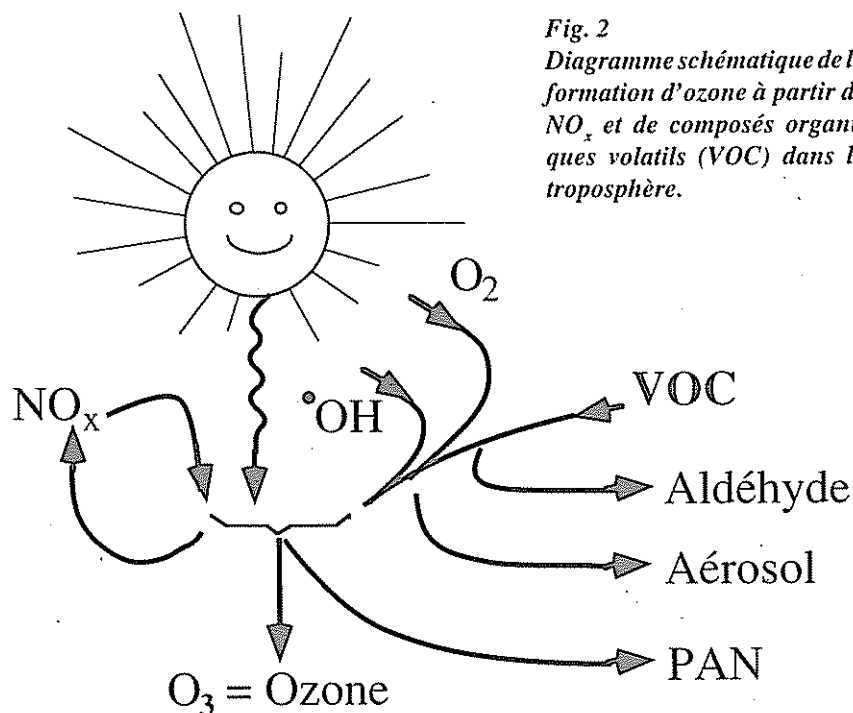


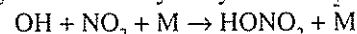
Fig. 2  
Diagramme schématisé de la formation d'ozone à partir de  $NO_x$  et de composés organiques volatils (VOC) dans la troposphère.

Ce mécanisme de photooxydation des VOC dans la troposphère polluée par les  $NO_x$  implique une série complexe de réactions radicales. Elle est engagée par le radical  $OH$  qui fonctionne comme le principal agent d'évacuation troposphérique dans l'élimination de la plupart des gaz en traces dégagés à la surface de la terre. Ce mécanisme est illustré par le diagramme schématisé de la figure 2.

Il est à noter que ce schéma de réactions implique aussi la formation de peroxyacétylnitrates (PAN), un composant du smog photochimique notamment irritant pour les yeux, que l'on utilise au même titre que l'ozone pour

mesurer la pollution photochimique de l'air.

Le cycle atmosphérique de l'azote s'achève par la formation d'acide nitrique à partir de la réaction en phase gazeuse entre hydroxydes et  $NO_2$  :



L'acide nitrique, stable dans l'atmosphère, est renvoyé à la surface de la terre, dissous dans les précipitations, surtout la pluie, mais aussi sous forme de nitrate d'ammonium via les aérosols atmosphériques.

### PROJET DE RECHERCHE EAWAG

Le groupe de travail sur la chimie atmosphérique en phase gazeuse poursuit un projet de recherche portant sur la cinétique et les mécanismes de formation des nitrates organiques ( $RONO_2$ ) dans la troposphère. Ces molécules constituent une catégorie réduite mais importante de composés azotés. Ils sont produits lors de la photooxydation des VOC dans la troposphère polluée par les  $NO_x$  et peuvent jouer un rôle capital dans le potentiel de production d'ozone de certains composés organiques volatils.

Tableau 2  
Sources de  $NO_x$  dans la troposphère

Flux global 40 Mt N/an	Contribution approximative %
Combustion de combustibles fossiles	35
Combustion de la biomasse	28
Dégagements du sol	14
Décharges de foudre	13
Oxydation de $NH_3$	8
Avions haute altitude	2

# MESURES ON-LINE DE $\text{NH}_4$ , $\text{NH}_3$ ET $\text{NO}_2$ DANS LES COURS D'EAU

MICHAEL BERG

En même temps que les eaux usées épurées, des quantités considérables de composés nitrés instables (ammonium, ammoniac et nitrite) parviennent dans nos eaux. Compte tenu de la toxicité aiguë de  $\text{NH}_3$  et  $\text{NO}_2^-$  pour les poissons, les concentrations de ces paramètres jouent un rôle important dans l'évaluation de la qualité de l'eau. Toutefois, la concentration de ces composés de N dans les eaux courantes subissent en cours de journée des variations souvent notables que l'on ne peut enregistrer ni par échantillonnage ni par collecte (cf. fig. 5). En outre, ces composés sont soumis dans l'eau à des processus biologiques et chimiques dont la quantification se révèle très complexe dans des conditions naturelles. Seules des mesures continues et directes (on-line) permettent donc d'inventorier les paramètres instables avec une précision suffisante. Un instrument de mesure spécialement conçu à cet effet sert en plus à identifier les principaux processus de transformation de l'azote dans des conditions naturelles à l'aide de calculs types et à procéder à une pondération quantitative de ces processus (cf. l'article de P. Reichert).

## 1. ANALYSE DE L'AZOTE ON-LINE

La difficulté de l'analyse de l'azote on-line dans les eaux courantes est due au fait que les paramètres, par manque de sensibilité, ne peuvent être déterminés simplement à l'aide de détecteurs chimiques. Ils requièrent au contraire une analyse relativement fastidieuse qui doit satisfaire aux exigences suivantes :

- Détermination automatique et simultanée de  $\text{NH}_4\text{-N}$  et de  $\text{NO}_2\text{-N}$  avec une durée de réaction maximale de deux minutes et une limite de déclenchement de respectivement  $1 \mu\text{g NO}_2\text{-N/l}$  et  $3 \mu\text{g NH}_4\text{-N/l}$ .
- Résolution de 6 déterminations par heure.
- Faible consommation de réactifs ( $<0,33 \text{ l/jour}$ ) et entretien réduit.
- Autocalibrage.
- Système souple de contrôle et de mesure, permettant l'évaluation graphique et le stockage sur disquette.
- Saisie simultanée de la température, du niveau, de la teneur en oxygène et du pH.

Au moyen d'une analyse par injection FIA, entièrement automatisée par couplage avec un ordinateur de contrôle et de mesure; il a été possible de mettre au point un moniteur on-line conforme aux exigences (cf. chapitre 2).

L'analyse FIA est une technique de microanalyse qui repose sur l'injection d'échantillons dans un courant de réactifs et sur la détection des produits de la réaction dans un détecteur à flux continu. En général, ni les processus chimiques ni les processus physiques n'atteignent, dans le système, l'état d'équilibre [6].

Principales caractéristiques de la FIA :

- Faibles volumes d'échantillons :  $20\text{-}200 \mu\text{l}$
- Consommation réduite de réactifs :  $0,3\text{-}1,0 \text{ ml/min}$
- Débit élevé des échantillons : jusqu'à  $200/\text{h}$
- Haute sensibilité : p. ex.  $\text{NO}_2 : 0,2 \mu\text{g N/l} = 0,2 \text{ ppb}$  !

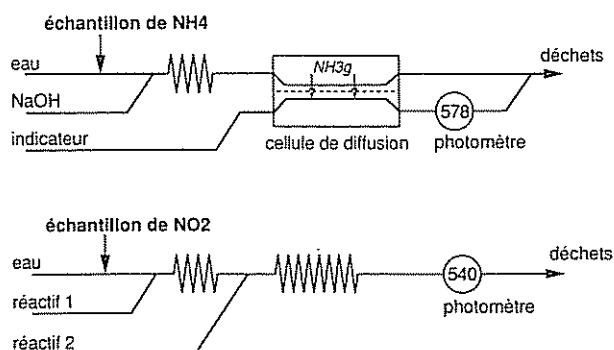


Fig. 1

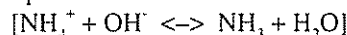
Schémas de la détermination photométrique par FIA de  $\text{NH}_4\text{-N}$  et de  $\text{NO}_2\text{-N}$ .

1a) Analyse de l'ammonium.

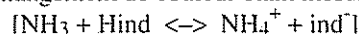
1b) Analyse du nitrite.

### Détermination de $\text{NH}_4\text{-N}$ par la FIA [2] (fig 1a)

Pour la détermination de  $\text{NH}_4\text{-N}$ , l'échantillon est injecté par une soupape dans un courant porteur (eau extra-pure). Celui-ci se mélange avec un courant d'hydroxyde de sodium, ce qui entraîne la formation de  $\text{NH}_3$  gazeux :

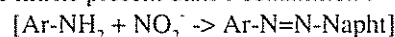


Dans la cellule de diffusion,  $\text{NH}_3$  traverse une membrane en téflon microporeuse et parvient dans un courant d'indicateur coloré. De par la réaction avec l'ammoniac, l'équilibre est transféré sur la forme anionique de l'indicateur, l'intensité du changement de couleur étant mesurée à  $578 \text{ nm}$  :

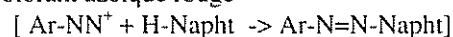


### Détermination de $\text{NO}_2\text{-N}$ par la FIA [3] (fig. 1b)

L'échantillon est injecté par une soupape dans un courant porteur, qui se mélange ensuite avec un courant de sulfamide (réactif 1). Le sulfamide se trouve, en cas de pH 2, diazoté par le nitrite présent dans l'échantillon :



Le composé diazoté obtenu est couplé, en même temps qu'un naphтол\* (réactif 2) activé par réaction nucléophile, au colorant azoïque rouge

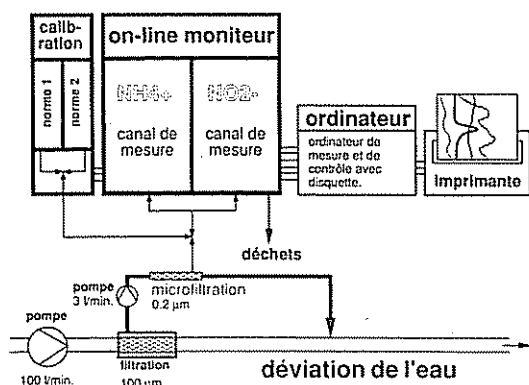


déterminé par photométrie à  $540 \text{ nm}$ .

## 2. APPAREILLAGE DE MESURE (FIG.2)

L'eau courante contient des matières en suspension et des microorganismes. L'analyse FIA exige toutefois que l'échantillon soit exempt de particules et donc que l'eau soit préalablement filtrée. Sinon, les tuyaux se couvrent d'une „végétation“, dont l'activité biologique très intense peut falsifier les

\* N-(1-naphthyle)-ethylendiamindihydrochlorure



**Fig. 2**  
Schéma d'analyse on-line : à l'issue de la microfiltration permanente, l'eau est analysée par le moniteur on-line. L'enregistrement des données est assuré par l'ordinateur de mesure et de contrôle, et les résultats peuvent être représentés graphiquement ou imprimés.

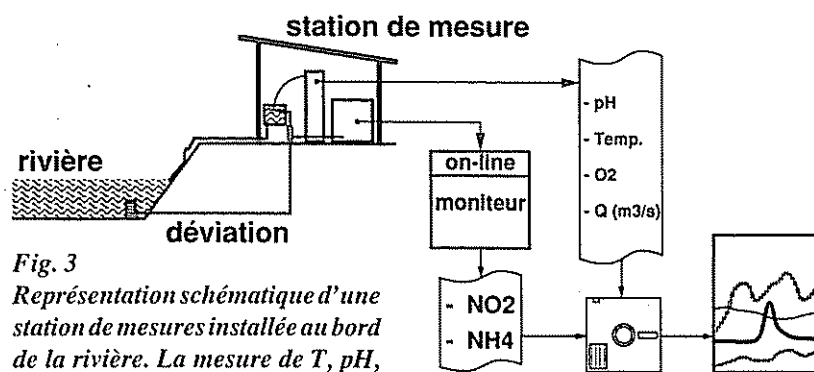
mesures de l'analyse FIA [4].

La microfiltration permanente de l'eau courante s'effectue par le biais de deux filtres tangentiuellement traversés, ce qui permet, grâce au débit élevé, un autonettoyage des surfaces des filtres. En outre, l'ouverture des pores du microfiltre (0,2 µm) laisse espérer une filtration stérile de l'eau courante [5].

Un microordinateur assure le contrôle du moniteur et mémorise en même temps toutes les mesures sur disquette. De plus, l'ensemble de ces mesures peuvent être représentées graphiquement au moyen d'une imprimante à quadrichromie intégrée et transmises à un autre ordinateur par une interface série (RS-232). Toutes les douze heures, le moniteur effectue un autocalibrage, consistant à analyser deux étalons aux concentrations différentes.

### 3. MISE SUR PIED D'UNE STATION DE MESURES (FIG. 3)

Par le biais d'une dérivation, l'eau est pompée vers la station de mesures (maison, caravane, etc.), où elle subit un filtrage permanent. A intervalles réguliers, le moniteur on-line analyse la teneur en ammonium et en nitrite. Parallèlement, la température de l'eau, la valeur du pH, la concentration en oxygène, ainsi que le débit de l'eau Q, sont mesurés et également enregistrés sur disquette. Ces informations sup-



**Fig. 3**  
Représentation schématique d'une station de mesures installée au bord de la rivière. La mesure de T, pH,  $\text{O}_2$  et Q s'effectue à l'aide d'électrodes et de sondes ; les mesures peuvent être demandées à tout moment.

plémentaires servent à l'interprétation des données et permettent en outre le calcul de la teneur en ammoniac (par l'intermédiaire de T, pH et  $\text{NH}_4\text{-N}$ ) [6].

### 4. COMPORTEMENT DE $\text{NH}_4$ , $\text{NH}_3$ ET $\text{NO}_2$ DANS LES EAUX COURANTES

Jusqu'à présent, la plupart des mesures ont été effectuées dans la Glatt, peu avant le confluent avec le Rhin. Des analyses ont aussi été faites dans la Thur, dont l'eau provient directement des Préalpes sans avoir traversé de lac tampon, peu avant qu'elle ne se jette dans le Rhin [7]. Sur sa courte distance d'écoulement, la Glatt traverse une zone densément peuplée et se voit ainsi fortement polluée par des eaux usées communales. Au niveau de la station de mesures de Rheinsfelden, la rivière entraîne, avec un débit moyen de  $5 \text{ m}^3/\text{s}$ , des eaux usées épurées d'une population équivalente d'environ 400'000 habitants. Elle constitue donc un objet d'étude à forte teneur en nitrite et en ammonium.

La figure 4 présente les résultats d'une série de mesures effectuées en une semaine de mai 1990 sur la Glatt à Rheinsfelden. Sur la fig. 4a figure l'évolution du pH, de la température et du débit pendant cette semaine. D'après la figure 4b, la Glatt présente des variations très marquées de  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_2^-$ . L'ammonium varie entre 50 et  $1300 \mu\text{g NH}_4\text{-N/l}$ , tandis que la concentration de nitrite fluctue entre 200 et  $500 \mu\text{g NO}_2^- \cdot \text{N/l}$ . La grimpe subite d'ammonium le mardi (de 150 à  $1300 \mu\text{g/l}$ ) en l'espace de trois heures va de pair avec un accroissement massif du débit, dû à de violentes précipitations. De même, les teneurs élevées en ammonium du mercredi et du vendredi résultent de fortes pluies.

Il en va tout à fait autrement des variations de l'ammoniac (fig. 4c). Bien que  $\text{NH}_3$  soit en équilibre avec  $\text{NH}_4^+$ , les concentrations maximales de  $\text{NH}_3$  ne sont pas imputables aux précipitations. La température et surtout le pH jouent ici un rôle beaucoup plus important. La „pointe“ de  $\text{NH}_3$  du mercredi a été en effet essentiellement provoquée par l'augmentation du pH de 7,7 à 8,4, tandis que la température montait simultanément et que les concentrations de  $\text{NH}_4$  dépassaient  $600 \mu\text{g NH}_4\text{-N/l}$ . La fig. 4 illustre la variabilité de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{NO}_2^-$  au printemps. Outre les courbes journalières analogues par temps sec (lundi, jeudi, dimanche), les répercussions des précipitations sont manifestes et la relation entre température, pH et  $\text{NH}_4\text{-N}$  ou  $\text{NH}_3\text{-N}$  peut être déterminée. Mais quelle est la situation à d'autres saisons ?

La fig. 5 représente les courbes hebdomadaires de  $\text{NH}_4$  et

$\text{NO}_2^-$  en hiver (janvier), au printemps (mai) et en été (juillet) de 1990. Elle met en évidence le rôle capital que joue la température moyenne sur la variation des concentrations. En hiver, l'ammonium atteint des concentrations qui dépassent largement l'objectif de qualité en vigueur aujourd'hui ( $500 \mu\text{g NH}_4\text{-N/l}$ ) [8]. L'accroissement de la température entraîne une diminution de  $\text{NH}_4\text{-N}$  et l'été, les valeurs descendent même au-dessous de la limite de déclassement ( $3 \mu\text{g NH}_4\text{-N/l}$ ). Le nitrite adopte un comportement inverse. Alors que les concentrations moyennes de  $\text{NO}_2^-$  ne connaissent pas de fortes variations en hiver et s'élèvent à environ  $150 \mu\text{g NO}_2^- \cdot \text{N/l}$ , le mois

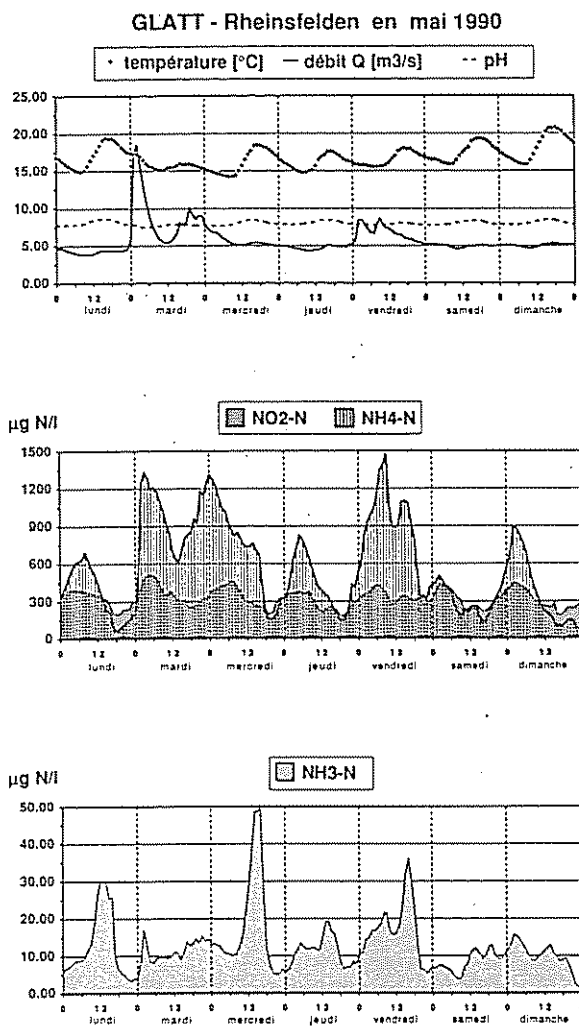


Fig. 4 Mesures on-line effectuées dans la Glatt à Rheinsfelden au cours d'une semaine de mai 1990.

- a) Evolution de la température, du débit et du pH
- b) Courbes de  $\text{NH}_4\text{-N}$  et de  $\text{NO}_2\text{-N}$  en  $\mu\text{g N/l}$  (=  $\text{mg N/m}^3$ )
- c) Courbe calculée des concentrations de  $\text{NH}_3\text{-N}$  en  $\mu\text{g N/l}$

de mai enregistre des fluctuations sensibles, les concentrations dépassant pour la plupart 300  $\mu\text{g/l}$ . En juillet, les valeurs du nitrite sont même supérieures à celles de l'ammonium et les variations sont très marquées entre le jour et la nuit. En hiver, les fluctuations journalières peuvent être imputées à la dynamique d'écoulement des diverses stations d'épuration situées dans la vallée de la Glatt. Au printemps, la hausse de température s'accompagne d'une augmentation de la nitrification et l'influence des divers déversoirs d'eaux usées se fait davantage sentir sur les courbes de l'azote.

Comme il a déjà été dit en introduction, la Glatt est un objet d'étude fortement pollué par l'azote d'origine communale. Des mesures effectuées sur d'autres cours d'eau ont toutefois révélé que la situation de la Glatt n'a rien d'unique [9]. D'autres mesures sur la Thur (fig. 6) font apparaître des concentrations de  $\text{NH}_4$  et de  $\text{NO}_2$  dans une rivière exposée à des charges de composés azotés moindres que celles de la Glatt.

Les graphiques on-line de la figure 6 datent tous deux de l'été 1989. La température de l'eau de la Glatt est de 2°C supérieure à celle de la Thur. A cette saison, la Thur présente

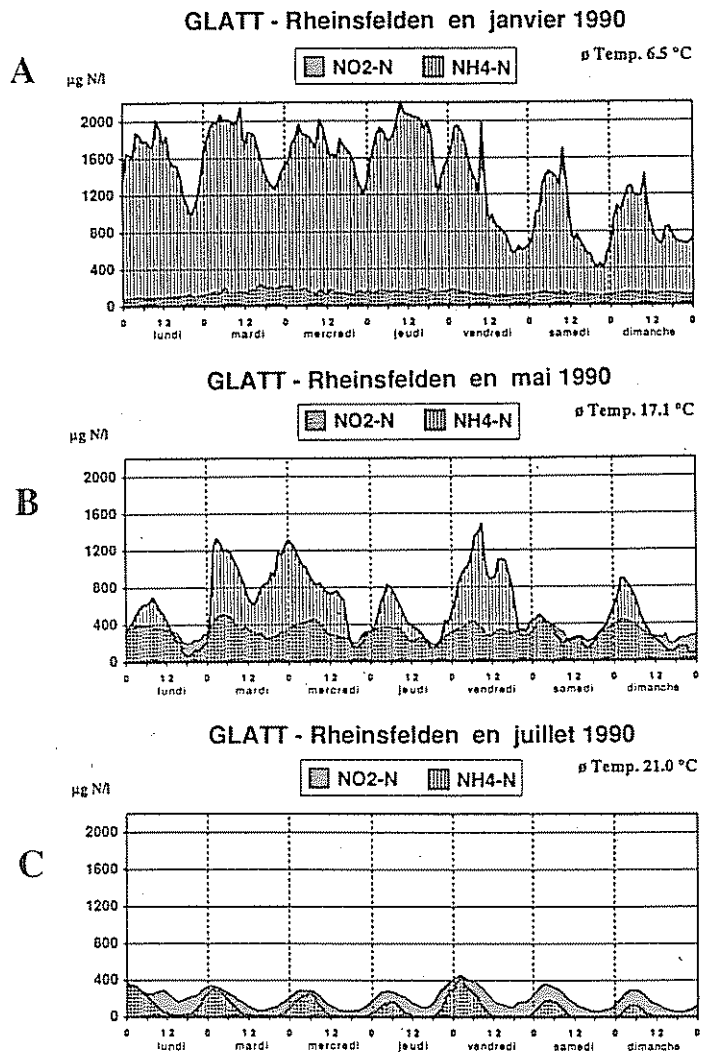


Fig. 5 Evolution hebdomadaire dans la Glatt à Rheinsfelden à diverses saisons. A titre comparatif, toutes les mesures sont indiquées à la même échelle (0 - 2'200  $\mu\text{g N/l}$ )

des concentrations dix fois inférieures. De plus, aucune variation de concentration ne se manifeste en fonction de l'heure de la journée. Les maxima enregistrés le lundi résultent également de fortes précipitations, tout comme dans la Glatt du vendredi au samedi. Quoique le nitrite apparaisse parfois dans la Thur en plus fortes concentrations que l'ammonium, les deux espèces se maintiennent plus ou moins en équilibre. Les concentrations enregistrées dans la Thur peuvent, dans le cas présent, être considérées comme tolérables, mais on ne peut en dire autant de la Glatt. Surtout les concentrations élevées de  $\text{NO}_2$ , mesurées dans la Glatt à cette saison, ont des répercussions très négatives sur la faune (cf. l'article de R. Müller).

## 5. DÉTERMINATION DU BILAN DE L'AZOTE DANS LES EAUX COURANTES

La mise au point d'une analyse on-line de l'azote était surtout motivée par la question du comportement des composés azotés instables après leur déversement dans nos cours d'eau avec les eaux usées épurées. Pour pouvoir suivre les concentrations d'azote dans une rivière, au moins deux stations de mesures doivent enregistrer les courbes le long d'un

secteur libre d'affluent. Ces analyses ont pour but d'identifier et de décrire les processus, les paramètres et les conditions ambiantes qui déterminent les concentrations de  $\text{NH}_4$ -N,  $\text{NH}_3$ -N et  $\text{NO}_2$ -N.

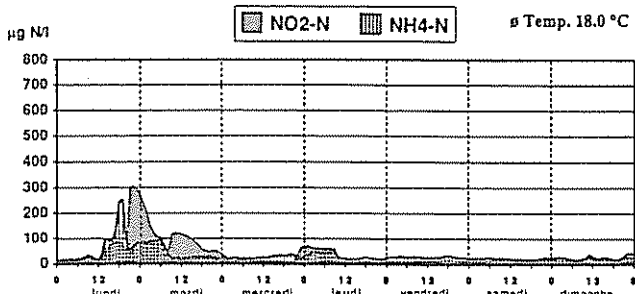
La campagne menée en été 1990 devait fournir des informations sur le sort réservé à l'ammonium, au nitrite et à

l'ammoniac en aval de la dernière station d'épuration importante de la vallée de la Glatt (Bülach). Grâce à l'aide spontanée de l'Office pour la protection et l'aménagement des eaux du canton de Zurich (AGW), trois stations de mesures ont même pu être installées sur les neuf derniers kilomètres de la Glatt et exploitées simultanément pendant plusieurs semaines (fig. 7).

Les résultats d'une semaine de mesures sont reproduits sur la figure 8. Le temps d'écoulement entre la première et la deuxième stations était à peu près aussi long qu'entre la deuxième et la troisième, à savoir deux à trois heures. La température moyenne de l'eau se situait à 20,5°C. Si l'on considère le comportement de l'ammonium (fig. 8a), on distingue une nette régression en l'espace de quelques heures. On remarque en outre qu'une plus grande quantité de  $\text{NH}_4^+$  est éliminée dans le premier tronçon (entre le km 26,0 et le km 30,3) que dans le deuxième (jusqu'au km 35,1). Souvent, les concentrations de  $\text{NH}_4^+$  sont déjà pratiquement nulles au km 30,3. On sait que  $\text{NH}_4$  est oxydé par les *Nitrosomas* et *Nitrobacter* en passant par les étapes intermédiaires  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}_3^-$ . L'activité biologique de la rivière détermine la rapidité des différents processus. Si la production de  $\text{NO}_2^-$  dépasse momentanément les capacités d'oxydation par les *Nitrobacter*, cela entraîne un accroissement provisoire de  $\text{NO}_2^-$  [10]. La figure 8b) présente cette situation. Les valeurs de nitrite sont souvent supérieures au km 30,3 qu'au km 26,0. Ce n'est qu'au niveau de la toute dernière station (km 35,1) que la Glatt présente, net, moins de nitrite qu'auparavant. Cet exemple révèle la complexité du bilan de l'azote dans un cours d'eau. Les facteurs d'influence revêtent parfois une importance locale et n'agissent pas systématiquement sur l'ensemble du cours d'eau.

Des calculs types basés sur les données fournies par cette campagne de mesures faciliteront la compréhension de ces processus et permettront la quantification des facteurs d'influence (cf. l'article de P. Reichert). D'autres campagnes de ce type à différentes saisons et sur différents cours d'eau contribueront à mieux comprendre le cycle de l'azote.

THUR - Andelfingen en août 1989



GLATT - Rheinsfelden en juin 1989

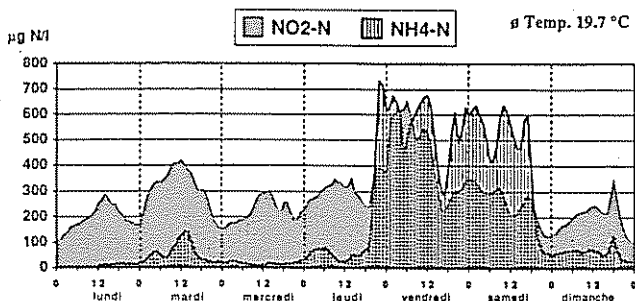


Fig. 6  
Comparaison des concentrations hebdomadaires dans la Glatt et la Thur en été 1989. Les mesures sont indiquées à la même échelle (0 - 800 µg N/l).

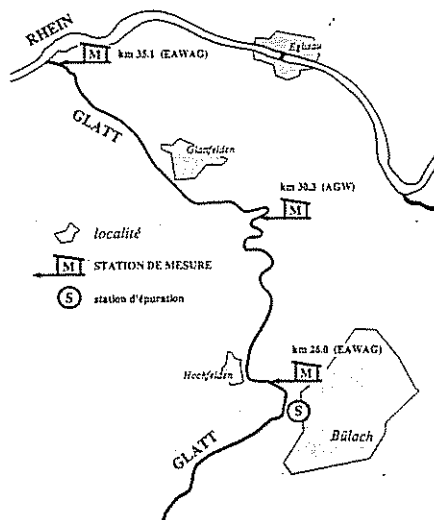


Fig. 7  
Cette carte simplifiée de la basse vallée de la Glatt indique la localisation des trois stations de mesures qui ont enregistré parallèlement au cours de l'été 1990 les paramètres instables ammonium et nitrite, ainsi que T, Q, pH et  $\text{O}_2$ .

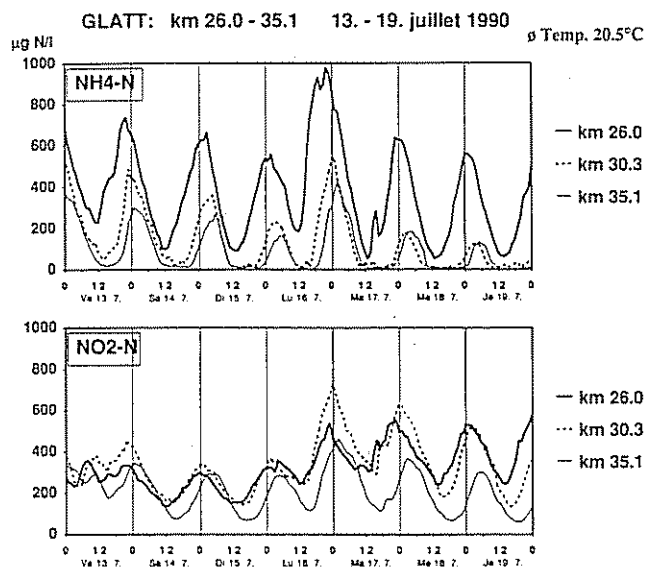


Fig. 8  
Evolution des concentrations d'ammonium et de nitrite entre le km 26,0 et le km 35,1 dans la basse vallée de la Glatt pendant une semaine de juillet 1990.

## 6. CHAMPS D'APPLICATION DE CETTE TECHNIQUE DE MESURE ON-LINE

- Surveillance des cours d'eau, des stations d'épuration et des eaux usées industrielles, etc.
- Contrôle des composés azotés inorganiques par des expériences en laboratoire à long terme.
- Campagnes de mesures au moyen de plusieurs stations installées le long d'un tronçon de cours d'eau afin de déterminer le bilan de l'azote du cours d'eau à partir de calculs types.
- Bilans de plusieurs semaines à diverses saisons afin d'évaluer la qualité de l'eau.

### Remarque

L'instrument de mesure peut aussi être utilisé pour déterminer on-line d'autres paramètres tels que nitrate, phosphate, chlorure, alcalinité, etc.

- [1] Ruzicka J., and Hansen E.H., Flow Injection Analysis, Chemical Analysis vol 62, Verlag Wiley New York.
- [2] Van Son M. et al., Determination of total ammoniacal nitrogen in water by flow injection analysis and gas-diffusion membrane. Anal. Chim. Acta 153, 271 (1983).
- [3] Nakashima S. et al., Spectrophotometric determination of nitrite in natural waters by flow injection analysis. Anal. Chim. Acta 155, 263 (1983).
- [4] Zürcher F., Kontinuierliche Flusswasserprobenahme: Veränderung der Zusammensetzung durch den "Bewuchs" im Verteilschlauch. Interner Bericht EAWAG (Dez. 1984).
- [5] Microgon Inc., Crossflow-Filter, Applications-Dokumentation. Microgon Inc., Laguna Hills, CA 92653 (USA).
- [6] Eidgenössisches Departement des Inneren. Richtlinien für die Untersuchung von Oberflächenwasser 30 (1983).
- [7] Berg M., On-line Messungen von Ammonium in der Thur. EAWAG Jahresbericht 1989, 4-39, ETH Zürich.
- [8] Verordnung über die Abwassereinleitungen vom 8. Dez. 1975. Sammlung des Bundesrechts Ziff. 814.225.21, Bern, Schweiz.
- [9] Pfister A., Nitritmessungen in der Reppisch. Wasser Energie Luft 79, 65-66 (1987).
- [10] Gujer W., Nitrit in Fließgewässern, ein erweitertes Nitrifikationsmodell. Schweiz. Z. Hydrol. 40/2, 211-230 (1978).

## SIMULATION DU BILAN DE L'AZOTE DANS LES COURS D'EAU PETER REICHERT ET OSKAR WANNER

### INTRODUCTION

Si l'on s'intéresse au sort des composés azotés dans un certain cours d'eau et dans des conditions données, on peut le déterminer à l'aide de mesures. Si l'on veut extrapoler ces résultats en fonction d'autres conditions et d'autres cours d'eau, une compréhension quantitative des processus qui se déroulent dans les eaux courantes est nécessaire. Comme beaucoup de processus qui s'influencent mutuellement s'y déroulent simultanément, il faut avoir recours à la simulation mathématique.

### MÉTHODE DE SIMULATION

La simulation présente deux aspects : d'une part, le calcul numérique des résultats de processus de transformation donnés ; d'autre part, la détermination et la formulation des processus environnementaux importants. Le calcul du résultat d'un problème donné peut être exigeant et fastidieux sur le plan numérique ; au prix d'un travail suffisant et en dépit d'une erreur négligeable, il est toutefois réalisable et ne présente aucun problème majeur. En revanche, la création d'un modèle constitue un problème beaucoup plus complexe. Il

faut trouver et formuler les processus pertinents. Il est très difficile de quantifier les erreurs lors de la formulation des processus. La figure 1 montre le processus de la création d'un modèle. D'abord, un modèle général est établi, qui englobe tous les processus connus. Ce modèle est généralement trop complexe pour l'application pratique. Il faut donc procéder à une analyse de l'importance des différents processus. En négligeant les processus secondaires, on obtient un modèle simplifié dont on essaie de déterminer les paramètres à l'aide des mesures. Puis vient l'analyse des résultats. On examine :

- les écarts systématiques entre calculs et mesures,
- la déterminabilité et l'indépendance des paramètres du modèle,
- la grandeur des paramètres (les valeurs sont-elles raisonnables par rapport à d'autres valeurs connues ?),
- l'applicabilité du modèle.

Une fois ces points discutés, on revérifie la démarche depuis le modèle général jusqu'au modèle simplifié. Il faut aplanir les discordances en corrigeant les processus considérés ou leur formulation. A l'aide du modèle révisé, on

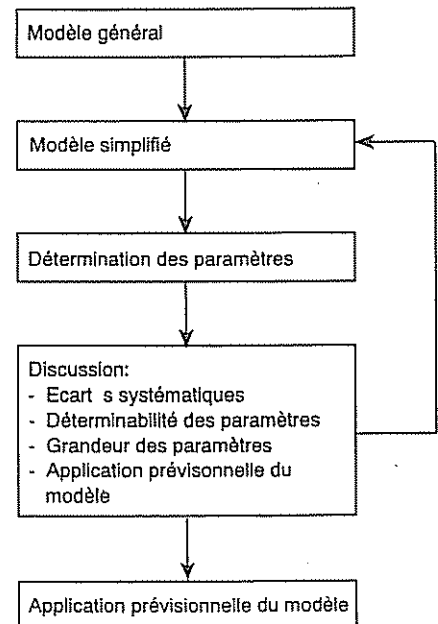


Fig. 1  
Création du modèle

effectue une nouvelle détermination des paramètres et on discute les résultats. Ce cycle doit être renouvelé jusqu'à ce que le modèle de calcul correspond à peu près aux valeurs mesurées.

Cette vérification itérative du modèle revêt une grande importance et devrait être effectuée avant toute nouvelle application. Si l'on atteint une stabilisation du modèle pour plusieurs applications, le modèle peut aussi être utilisé de façon prévisionnelle.

### DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES

Les variations de concentration dans les eaux courantes résultent des affluents, ainsi que des processus de transformation dans les stations d'épuration et dans les cours d'eau eux-mêmes. Pour déterminer les processus dans les cours d'eau, deux stations de mesures au moins doivent être installées le long d'un tronçon libre d'affluent. Comme l'illustre la figure 2, les mesures de la première station sont utilisées comme données d'entrée du modèle, tandis que les mesures de la deuxième station servent à la comparaison avec les calculs et à la détermination des paramètres du modèle.

### CONCEPTION DU MODELE

Pour effectuer les calculs, il a été fait appel au programme de simulation RIVERSIM, mis au point à l'EAWAG [1]. Comme les composés azotés transportés par les eaux courantes n'influencent pas l'écoulement de l'eau et comme, selon la démarche précédemment décrite, de nombreux calculs types sont requis pour l'évaluation d'une série de mesures, le calcul de l'écoulement est dissocié du calcul des processus de transport et de transformation. Le calcul de l'écoulement (équations de St. Venant) s'appuie sur la méthode des traceurs.

Lors du calcul des processus de trans-

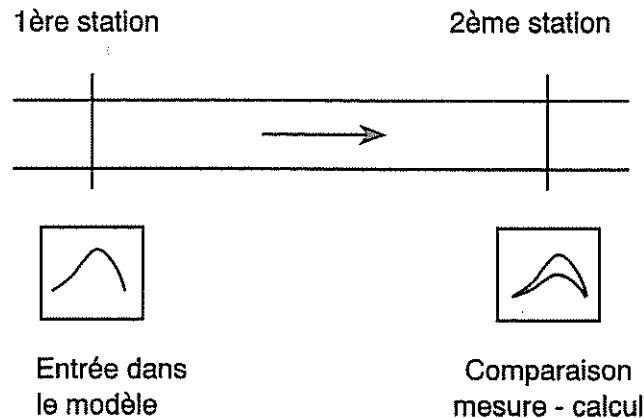


Fig. 2  
Détermination des paramètres

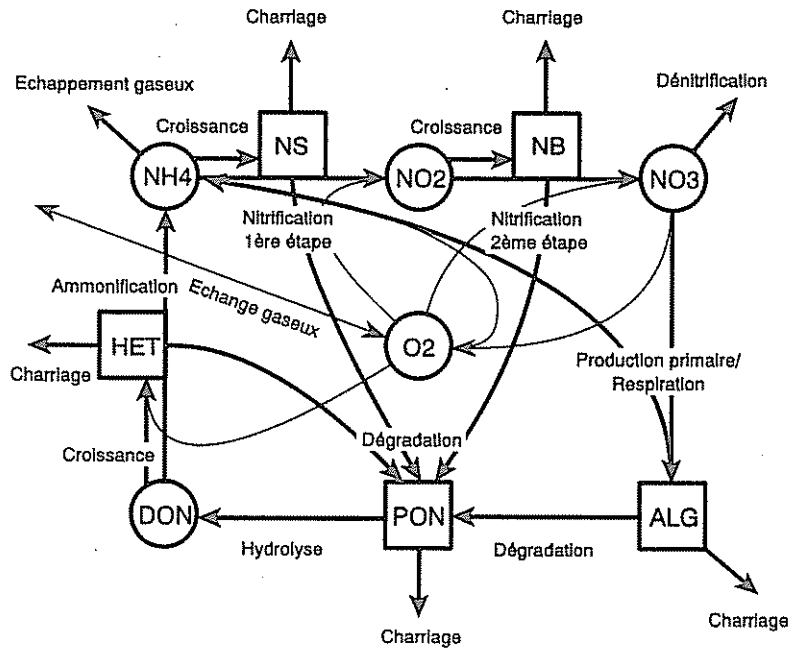


Fig. 3  
Modèle général du cycle de l'azote (flèches grasses) ; les flèches fines indiquent si de l'oxygène dissous est consommé ou produit au cours d'un processus  
ALG= plantes (vertes): algues et macrophytes

port et de transformation, le taux de croissance des bactéries en fonction du pH et de la température est prélevé dans la littérature [2]. La concentration des composés azotés et, selon le modèle, les concentrations de bactéries et l'oxygène dissous sont aussi simulés. On suppose que l'effet des bactéries sessiles dépasse sensiblement celui des bactéries en suspension [3].

Le cycle de l'azote se base sur le modèle général présenté à la fig. 3. Les flèches grasses représentent les flux d'azote: lors de la nitrification, l'ammonium est transformé en nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) par les bactéries Nitrosomas (NS) puis en nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) par les Nitrobacter (NB). Au cours des processus de transformation les bactéries non seulement

croissent, mais sont aussi entraînées par le courant. L'ammonium et le nitrate sont consommés par les algues et les macrophytes (ALG=plantes vertes) pendant la production primaire sous l'influence de la lumière. La dégradation des bactéries et des algues s'accompagne d'une production d'azote organique particulière (PON), qui peut à nouveau être dissous par hydrolyse. L'azote organique dissous (DON) est consommé lors de la croissance des bactéries hétérotrophes (HET) et également retransformé en partie en ammonium. Les flèches fines indiquent si, dans un processus, de l'oxygène dissous est consommé ou produit. L'oxygène ne vient pas seulement des composés azotés ( $\text{CO}_2$ ).

### EVALUATIONS

Les premières évaluations ont porté sur les mesures présentées au chapitre précédent, effectuées en juillet 1990 dans la Glatt. A cet effet, trois stations de mesures ont été exploitées (distance du Greifensee : à 26 km = Hochfelden, à 30,3 = Glattfelden et à 35,1 km = Rheinsfelden). Les mesures ont été effectuées pendant une période de temps sec, au cours de laquelle le débit a diminué d'environ  $9 \text{ m}^3/\text{s}$  à  $4 \text{ m}^3/\text{s}$ .

Comme les pointes de concentration d'ammonium apparaissaient toujours la nuit pendant la période de mesure, la

production primaire a pu être omise pour le modèle simplifié (cf. fig. 1). Moyennant d'autres simplifications, il en a résulté, pour les premiers calculs, le modèle 1 présenté à la figure 4. Il tient compte de la nitrosation par les Nitrosomonas et de la nitratisation par les Nitrobacter. Les concentrations benthiques (biomasse par mètre) des bactéries concernées sont les paramètres à déterminer.

La figure 5 montre les résultats d'un premier modèle de calcul pour l'ammonium et le nitrite. En raison d'une panne d'instrument de mesure, les valeurs calculées manquent pour la période du 21 au 23 juillet. Lors du modèle de calcul présenté sur cette figure, les concentrations de bactéries ont été considérées comme nulles, afin de mettre en évidence l'effet des processus de transformation comme différence entre les concentrations calculées et mesurées à la station inférieure de Rheinsfelden.

La comparaison des courbes de l'ammonium est très facile à interpréter : les concentrations, calculées sans tenir compte des processus de transformation, sont beaucoup trop élevées. Cela signifie qu'une part importante de l'ammonium est éliminée sur la distance d'écoulement. L'interprétation des courbes du nitrite est plus délicate car il s'agit d'un produit intermédiaire dans la chaîne de transformation. Il faut souligner en particulier que la concordance relativement bonne des premiers jours n'implique pas qu'aucun nitrite n'est transformé, mais seulement que la production de nitrite à partir de l'ammonium et la transformation du nitrite en nitrate se maintiennent en équilibre.

La figure 6 montre la comparaison correspondant à la figure 5 après adaptation des concentrations de Nitrosomonas et de Nitrobacter. La concordance presque parfaite entre le calcul et les mesures pendant toute la période signifie que la population bactérienne n'a pas subi de modification majeure durant le même temps. Un accroissement de cette population entraînerait en effet un épuration plus efficace du cours d'eau et donc une élimination plus rapide de l'ammonium.

La discussion des résultats selon la figure 1 mène à la conclusion que pratiquement aucun écart systématique n'apparaît (les concentrations calculées à la station intermédiaire sont légèrement trop élevées), que les paramètres sont tout à fait déterminables et qu'ils se situent dans un ordre de grandeur raisonnable. Mais ce modèle est-il applicable à d'autres situations de pollution? En réalité, la concentration bactérienne résulte de la croissance et du charriage. Si la pollution se réduit, une population bactérienne moindre se formera. Comme la population bacté-

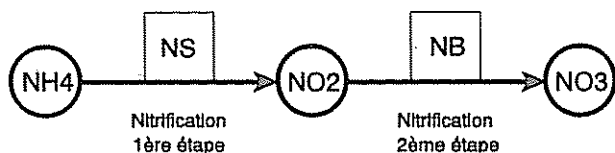


Fig. 4  
Modèle 1 simplifié : nitrification

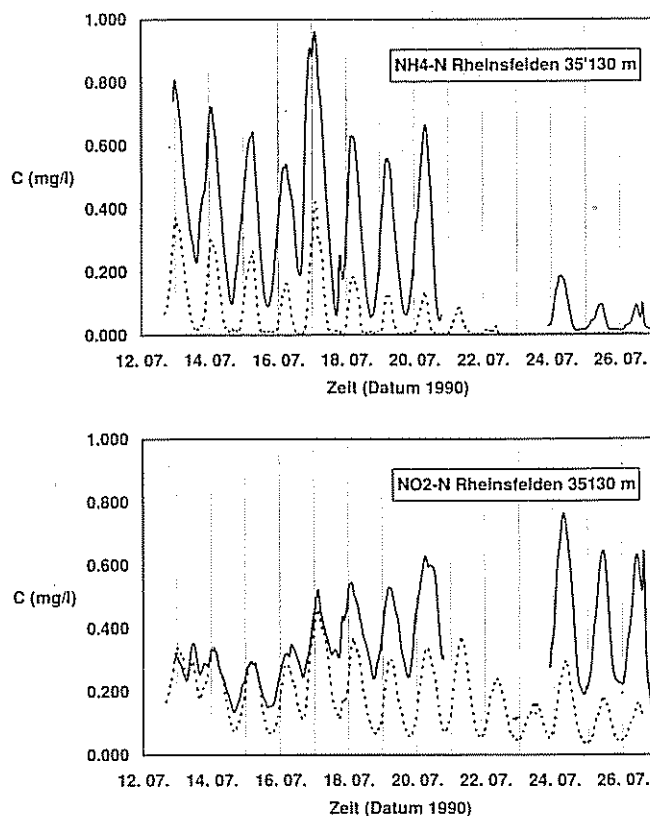
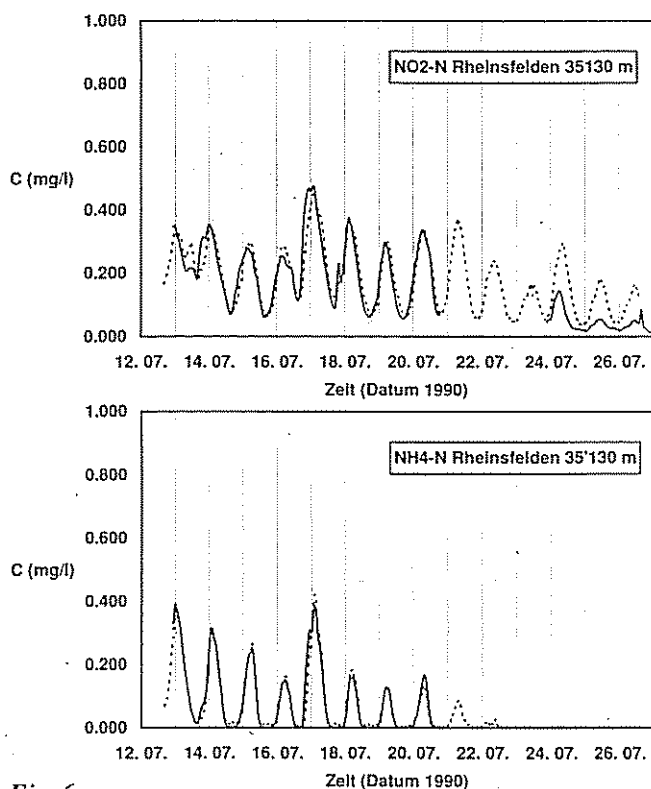


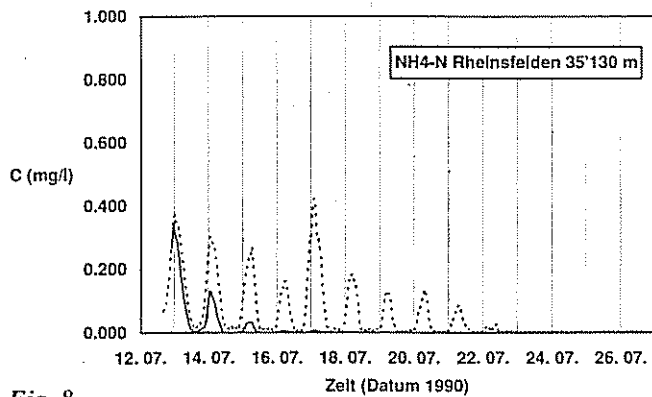
Fig. 5  
Comparaison des courbes de concentration calculées à l'aide du modèle 1 indépendamment des processus de transformation (trait continu) et des mesures effectuées à Rheinsfelden (pointillé) pour l'ammonium (en haut) et le nitrite (en bas).

rienne entre dans le modèle 1 en tant que paramètre type, elle ne peut être prédite pour une autre situation. Ce n'est possible que par un élargissement du modèle au processus mentionné plus haut. Le modèle présenté à la figure 7 remplit ces conditions.

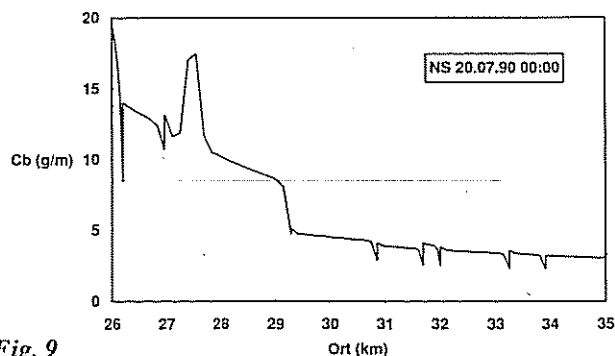
La figure 8 indique les courbes de l'ammonium calculées à partir du modèle 2 indépendamment du processus de charriage à Rheinsfelden. De toute évidence, la croissance des bactéries entraîne une élimination totale de l'ammonium au bout de quelques jours. Même par temps sec, le phénomène de charriage joue donc un rôle prépondérant. Après adaptation de ce processus et correction des taux de croissance des Nitrobacter, on obtient avec le modèle 2 pratiquement le même résultat que dans la figure 6 avec le modèle 1. Le modèle 2 fournit cependant les concentrations bactériennes benthiques. La figure 9 montre le calcul de la courbe longitudinale de concentration des Nitrosomonas. Il apparaît qu'une plus grande population de bactéries se développe dans la partie supérieure du tronçon considéré, en raison de concentrations d'ammonium plus élevées et d'une pente moins accentuée du lit de la rivière (réduction du charriage). Cela y provoque une plus forte élimination de l'ammonium et explique en partie les concentrations trop élevées calculées au niveau de la station intermédiaire à l'aide du modèle 1.



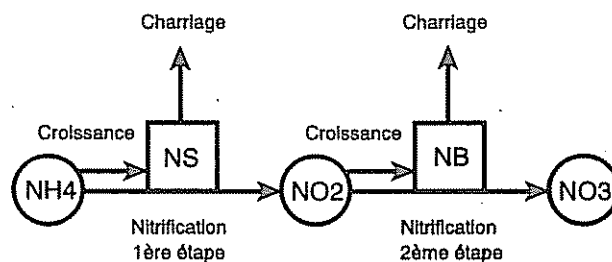
**Fig. 6**  
 Comparaison des courbes de concentration calculées à l'aide du modèle 1 avec 8,5 g de Nitrosomas et 3,7 g de Nitrobacter par mètre (trait continu) et des mesures effectuées à Rheinsfelden (pointillé) pour l'ammonium (en haut) et le nitrite (en bas).



**Fig. 8**  
 Comparaison d'une courbe de concentration calculée avec le modèle 2 sans tenir compte du charriage (trait continu) et des mesures de Rheinsfelden.



**Fig. 9**  
 Profil longitudinal de la concentration benthique de Nitrosomas calculé à l'aide du modèle 2 (trait gras) comparé avec la concentration constante du modèle 1 (trait fin).



**Fig. 7**  
 Modèle 2 simplifié : prise en considération du développement des bactéries.

## CONCLUSIONS

### Processus :

- La nitrification domine les processus de transformation de l'ammonium et du nitrite dans le cours inférieur de la Glatt pendant l'été.
- La nitrification est surtout le fait de bactéries benthiques (sessiles).

### Simulation :

- A partir de concentrations bactériennes constantes, il est déjà possible de réaliser une bonne simulation sur une période de temps sec de plusieurs semaines (modèle 1) : autrement dit, la masse bactérienne efficace ne se modifie que peu pendant ce temps. Ce modèle décrit relativement mal l'évolution longitudinale des concentrations et n'est pas utilisable à titre prévisionnel.
- Un élargissement du modèle aux processus de croissance et de charriage des bactéries (modèle 2) offre une meilleure concordance de l'évolution longitudinale, permet de prédire d'autres situations de pollution et est applicable, dans une certaine mesure, à d'autres saisons sur le même tronçon de rivière. La prévision de situations par temps de pluie, pour d'autres sections du cours d'eau et pour d'autres eaux courantes est encore trop aléatoire.
- Il est aussi possible d'élargir le modèle à la production primaire et au bilan de l'oxygène ; la détermination des paramètres reste toutefois trop aléatoire.
- D'autres analyses effectuées à d'autres saisons sur d'autres cours d'eau sont nécessaires à la consolidation du modèle.

### Remerciements

Ce travail n'aurait pas été possible sans les mesures effectuées par *Michael Berg* (cf. article précédent). Par ailleurs, de nombreux entretiens avec *Urs Uehlinger*, *Willi Gujer* et *Hansruedi Siegrist* (tous de l'EAWAG) ont facilité la simulation. Nous adressons un remerciement particulier à *A. Pfister*, de l'Office pour la protection et l'aménagement des eaux du canton de Zurich, pour sa participation active et spontanée.

- [1] Reichert, P. und Wanner, O., RIVERSIM - Modeling of Hydraulics, Transport and Transformation Processes in Rivers, User Manual, EAWAG 1989
- [2] Siegrist, H., Stofftransportprozesse in feststehender Biomasse, Diss. ETH 7726, 1985
- [3] Gujer, W., Nitrifikation in Fließgewässern - Fallstudie Glatt, Schweiz. Z. Hydrol. 38, 171-189, 1976

## LA TOXICITÉ DE COMPOSÉS D'AZOTE POUR LES POISSONS ET VALEURS LIMITES QUI EN DÉCOULENT.

RUDOLF MÜLLER

### 1. LA MÉTHODOLOGIE DES TESTS DE TOXICITÉ SUR LES POISSONS; DÉFINITIONS

Les méthodes pour la détermination de la toxicité de substances envers les poissons, dites „tests de toxicité“ sont déjà très développées et standardisées sur le plan international (p. ex. [1, 2]). Les paramètres les plus importants de tels tests sont le genre de test, sa durée et les organismes utilisés.

Pour le genre de test, il y a fondamentalement trois types à différencier:

- Les tests statiques en récipient, aquarium, etc., sans courant. Les poissons sont transvasés dans une nouvelle solution expérimentale 1x/24h. Poissons inactifs. Critère du test: temps de retournement (perte de l'équilibre) ou temps léthal.
- Test en écoulement continu de solution en récipient, aquarium etc., sans courant. La solution expérimentale sera continuellement renouvelée (temps de renouvellement < 6h). Poissons inactifs. Critère du test: temps de retournement (perte de l'équilibre) ou temps léthal.
- Test en eau à courant continu, dans un canal ou aquarium à vitesse de courant définie et constante. La solution expérimentale est renouvelée périodiquement ou continuellement. Les poissons nagent sur place contre le courant. Critère du test: temps de manifestation ou de retournement (incapacité de nager librement dans le courant).

Pour la durée du test, on différencie entre le temps d'exposition court, de 24, 48 ou 96 h, qui donne des renseignements sur la toxicité aiguë et l'exposition longue, qui dure plus de 4 jours et qui donne une notion de la toxicité chronique. Les tests de toxicité sont presque toujours faits avec des substances pures à concentration constante.

Le poisson d'épreuve le plus important est la truite arc-en-ciel, car

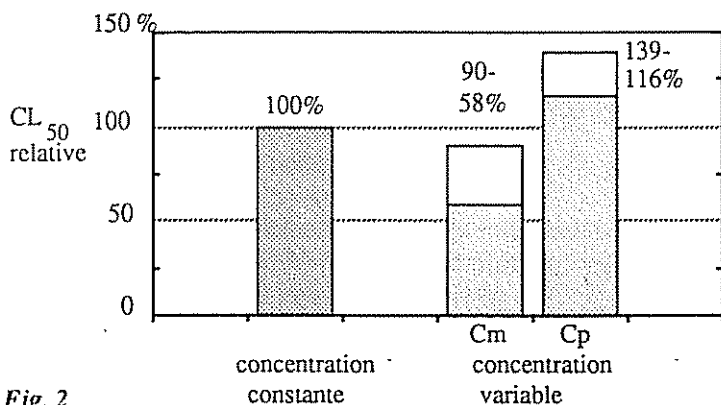


Fig. 2 Valeurs relatives des CL<sub>50</sub> résultant des tests à concentration d'ammoniaque constante (gauche) et variable (droite). C<sub>m</sub> et C<sub>p</sub> selon fig.1 (d'après [8]).

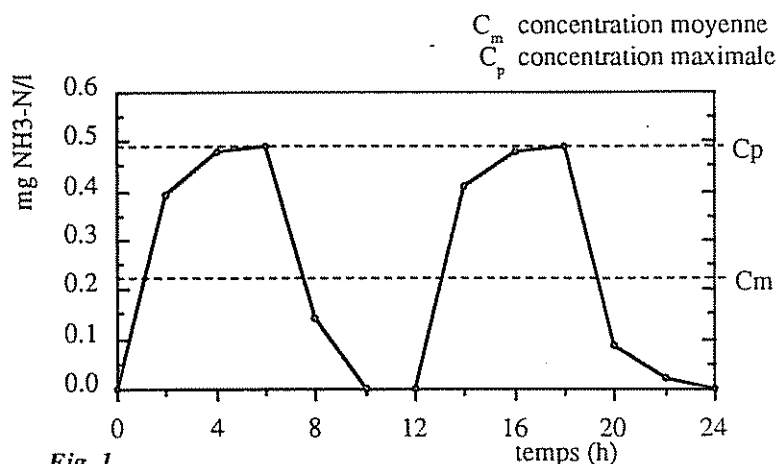


Fig. 1 Concentration d'ammoniaque dans les tests à concentration variable (d'après [8]).

elle est une des espèces les plus sensibles, on la trouve dans le monde entier et elle est facile à élever. En outre, on utilise aussi l'ide doré, le poisson rouge, le poisson-chat et autres espèces. L'examen de la toxicité envers les poissons de substances qui peuvent apparaître dans les eaux est légitime voire inévitable car les poissons sont exposés dans la nature directement aux substances en question. Il n'y a pas non plus d'autre alternative possible pour la détermination de la toxicité envers les poissons, qu'avec les poissons eux-mêmes, car différentes substances peuvent agir de très différentes façons sur les poissons, lesquels ne peuvent pas être simulés par d'autres systèmes (dommage aux membranes branchiales ou à la peau, effets sur le sang, le système nerveux (→ trouble du comportement, division des cellules dans les embryons, etc).

Les définitions de quelques expressions importantes en toxicologie sont données ci-après.

**CL<sub>50</sub>**: Concentration létale moyenne; concentration d'un poison qui suffit à tuer la moitié d'une population testée.

**Concentration-seuil**: Concentration minimale de poison qui provoque encore juste un effet déterminé.

**Limite de tolérance**: La plus forte concentration de poison permettant la survie indéfinie du poisson.

**Limite d'effet nul** (NOEC = No Observable Effect Concentration): Concentration de substance toxique maximale qui, pendant la durée du test, ne provoque pas d'effet visible. Attention: La limite d'effet nul ne correspond à la limite de tolérance que pour une durée d'exposition très longue!

**Valeur limite**: Limite de concentration fixée par la loi qui ne devrait pas être dépassée dans les eaux. S'oriente sur la limite de tolérance et correspond au critère de qualité des eaux.



#### 4. LE PROBLÈME DE L'EXPOSITION À DES CONCENTRATIONS VARIABLES.

Des recherches sur une des rivières les plus chargées de Suisse, la Glatt, montrent que parmi les substances contenues dans le tableau 1, seuls l'ammoniaque et le nitrite jouent un rôle toxique pour les poissons [4, 5]. Les commentaires suivants sont donc limités à ces deux substances.

L'effet de l'ammoniaque et du nitrite à concentration constante sur les poissons est bien connu (pour le résumé voir [6, 7]). Il n'en va pas de même pour les expositions à concentrations variables comme elles se produisent dans les eaux [5]. L'effet de concentrations variables d'ammoniaque sur la truite n'a été, d'après les connaissances actuelles, analysé qu'une seule fois [8]. Les truites ont été mises dans une solution d'ammoniaque dont la concentration oscillait une à deux fois en 24 h entre zéro et des valeurs maximales de 0.12 à 0.54 mg NH<sub>3</sub>-N/l (fig.1). Les tests ont donné les résultats suivants (fig.2):

- La concentration létale CL<sub>50</sub> (96h) se référant à la concentration moyenne C<sub>m</sub> de NH<sub>3</sub>, se situait 10-42% plus bas que la CL<sub>50</sub> (96h) à concentration constante.
- La concentration létale CL<sub>50</sub> (96h) se référant à la concentration maximale C<sub>p</sub> se situait 16-39% plus haut que la CL<sub>50</sub> (96h) à concentration constante.

De ces recherches, il ressort que les truites supportent mieux les concentrations d'ammoniaque constantes que celles qui oscillent avec la même concentration moyenne (même „dose exposure“). Dans la même série de recherches, une acclimatation de la truite à une concentration de NH<sub>3</sub> sublétales fluctuante pouvait être constatée. Par la suite, ces poissons supportaient mieux les augmentations subites d'ammoniaque que ceux qui n'étaient pas acclimatés. Les poissons d'épreuve supportaient entre autre de courtes poussées d'ammoniaque au-dessus de la CL<sub>50</sub> (96h) sans effets préjudiciables s'ils pouvaient se rétablir ensuite dans une plus faible concentration d'ammoniaque.

Pour le nitrite, il n'y a pas de recherches connues sur des expositions de poissons à des concentrations varia-

bles. Il est pourtant connu que les poissons peuvent s'acclimater également au nitrite, leur sang montrant un taux de méthémoglobine augmenté, sans dommages visibles [7].

#### 5. PROPOSITIONS DE VALEURS LIMITES DE L'AMMONIAQUE ET DU NITRITE

##### 5.1. Ammoniaque

D'après le chapitre 4, il serait préférable de ne pas avoir de fortes fluctuations et de hautes valeurs de pointe en ammoniaque dans les eaux. D'après les données sur la toxicité de l'ammoniaque envers les poissons et un coup d'oeil sur les valeurs limites à l'étranger (tableau 1) il apparaît judicieux de proposer une valeur limite (critère de qualité des eaux) de 0.02 mg NH<sub>3</sub>-N/l. Il serait à discuter si cette valeur devrait être traitée comme valeur moyenne qui, à terme de jours ou de semaines, ne devrait pas être dépassée, ou si cette valeur ne devrait même pas être dépassée par de courtes pointes de concentrations. La situation dans certaines eaux montre que des pointes à court terme (quelques heures) jusqu'à 0.3 mg NH<sub>3</sub>-N/l sont supportées par les truites (adaptées).

##### 5.2. Nitrite

Pour déterminer les valeurs limites du nitrite, il faut tenir compte de la forte influence du chlorure sur l'effet toxique du nitrite. En empruntant des valeurs de la littérature et des valeurs limites à l'étranger, les valeurs limites échelonnées suivantes sont proposées:

Concentration de chlorure mg Cl <sup>-</sup> /l	Valeur limite mg NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N/l
< 10	0.02
10-20	0.05
>20	0.10

Ici aussi les valeurs limites peuvent être définies comme valeurs de référence dont le respect serait lié à un certain percentile de fréquence.

En analysant la situation actuelle dans les eaux courantes fortement chargées [5] au point de vue des valeurs limites préconisées, il s'avère que la limitation du nitrite est la prescription la plus sévère. Il est évident que cette valeur limite

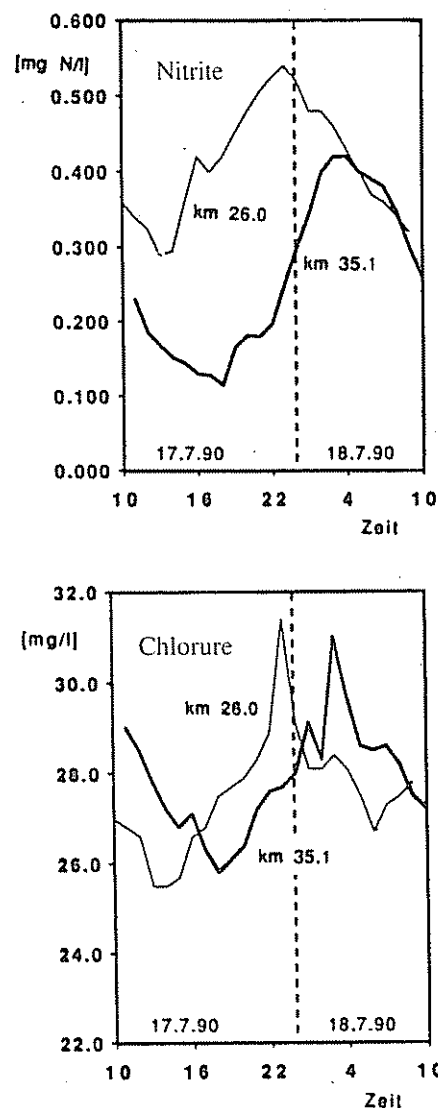


Fig. 3 Concentrations de nitrite et de chlorure dans la Glatt en juillet 1990 (Données de M. Berg, EAWAG, et A. Pfister, AGW, Canton de Zürich)

ne pourrait être atteinte que par une extension significative des stations d'épurations existantes. Trop souvent les eaux usées épurées doivent être déversées dans un cours d'eau trop petit, ce qui ne permet pas une dilution suffisante (1:10 ou mieux).

La recherche en littérature entreprise pour ce travail a révélé un manque d'informations au sujet de la toxicité des composés azotés pour les poissons, surtout du nitrite, sous des conditions naturelles (concentrations journalières et saisonnières oscillantes). Cette lacune devrait être comblée le plus vite possible. En même temps, nos connaissances sur la dynamique des différents composés d'azote dans les eaux doivent être augmentées d'urgence pour connaître l'envergure du problème dans notre

pays. Des inventaires piscicoles et des essais d'empoisonnement avec des truites, dans des eaux qui se sont montrées problématiques, pourront enfin contribuer à appliquer les valeurs limites proposées, d'une manière différenciée dans le cas où cela serait sensé. Ce procédé permettrait également de modifier ces valeurs limites dans tous les cas où elles se montrent trop sévères – ou pas assez – pour la situation dans les eaux. Il n'est pas à exclure que les valeurs limites établies en laboratoire ne soient utilisables dans les eaux naturelles qu'avec réserve, car elles ne prennent pas en considération l'acclimatation des poissons sauvages. En outre, les concentrations élevées de nitrite dans les eaux naturelles sont normalement accompagnées de concentrations élevées de chlorure (voire fig. 3), ce qui atténue le problème du nitrite.

- [1] OECD, 1982. Guideline for testing of chemicals. Fish, Acute Toxicity Test. Update Sept. 1982.
- [2] DIN, 1988. Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L). Bestimmung der akuten Fischgiftigkeit von Abwässern (L31). Deutsche Industrie-Norm 38412. Beuth Verlag, Berlin.
- [3] Perrone, S.J. & T.L. Meade, 1977. Protective effect of chloride on nitrite toxicity to coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*). J. Fish. Res. Board Can. 34: 486-492.
- [4] Gujer, W., 1978. Nitrit in Fließgewässern. Ein erweitertes Nitrifikationsmodell. Schweiz. Z. Hydrol. 40: 211-230.
- [5] Berg, M., 1991. Mesures on-line de  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{NO}_2$  dans les cours d'eau, Nouvelles de l'EAWAG 30F, 1991 (pages 24 à 28)
- [6] Alabaster, J.S. & R. Lloyd, 1980. Water quality criteria for freshwater fish. Chapter 4: Ammonia. Butterworths, London.
- [7] EIFAC, 1984. Water quality criteria for European freshwater fish. Report on nitrite. European Inland Fisheries Advisory Commission of FAO, EIFAC Tech. Pap. 46. Rome.
- [8] Thurston, R.V., C. Chakoumakos & R.C. Russo, 1981. Effect of fluctuating exposures on the acute toxicity of ammonia to rainbow trout (*Salmo gairdneri*) and cutthroat trout (*S. clarki*). Water Res. 15: 911-917.

## CRITÈRES INTERNATIONAUX POUR LA LIMITATION DE L'AZOTE DANS LES COURS D'EAU

HANS ULRICH SCHWEIZER ET UELI SIEBER,

Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage, Division Protection des eaux et pêche, 3003 Bern

### SYNTHÈSE

En Suisse, normalement, les concentrations de composés azotés déversés dans un collecteur avec les eaux usées ne doivent pas dépasser les objectifs de qualité fixés pour les cours d'eau et les eaux de retenue par l'ordonnance fédérale du 8 décembre 1975 sur les déversements d'eaux usées. La nitrification est exigée par la loi suisse dans des stations d'épuration communales situées sur de petits cours d'eau fortement pollués. Elle a pour objectif prioritaire d'éviter, dans le collecteur, de fortes concentrations d'ammonium, en partie présent sous forme d'ammoniaque, très toxique pour les poissons. Dans les cours d'eau, l'ammonium est relativement vite transformé en nitrate après l'étape intermédiaire du nitrite.

Pour l'écosystème de la mer du Nord, la teneur en nitrate et en azote total est déterminante. L'apport annuel d'azote total dans la mer du Nord par le biais des affluents a aujourd'hui atteint le quadruple des quantités naturelles. Une nitrification n'a donc un sens pour la mer du Nord que si elle est suivie par l'élimi-

nation totale de l'azote des eaux usées par dénitrification.

Tant la déclaration finale de la 3<sup>ème</sup> Conférence internationale sur la protection de la mer du Nord des 7 et 8 mars 1990 à La Haye que les propositions actuelles de la Commission de la CEE concernant les mesures de réduction des déversements d'azote dans les eaux requièrent des grandes stations d'épuration communales qu'elles introduisent des mesures supplémentaires visant à l'élimination de l'azote (fig. 1).

En raison des importants investissements de construction et des quantités d'énergie nécessaires à l'exploitation, la nitrification et la dénitrification ne constituent des mesures complémentaires acceptables que s'il est prouvé qu'elles peuvent contribuer efficacement à la réduction de la charge d'azote déversée dans la mer du Nord.

Selon des estimations provisoires établies dans le bassin suisse du Rhin en aval des lacs, seulement 20% de la charge d'azote total enregistrée dans le Rhin près de Bâle provient des stations d'épuration communales et les 80%

restants émanent des lacs et de sources diffuses (atmosphère, agriculture, environnement naturel) (fig. 2). En d'autres termes, les mesures adoptées au niveau de l'agriculture et de la protection de l'air se révèlent beaucoup plus efficaces pour diminuer l'apport total d'azote que des mesures supplémentaires dans les stations d'épuration, grâce auxquelles on ne pourrait réduire que d'environ 10% la charge d'azote à la hauteur de Bâle moyennant un investissement de plusieurs centaines de millions de francs selon des estimations provisoires.

A moyen terme, la Suisse pourra difficilement résister à la pression politique de l'étranger et mener une autre politique que celle des pays voisins, dans des conditions comparables, en ce qui concerne l'introduction de la dénitrification dans les grandes stations d'épuration. Il faut donc accorder, dans chaque cas particulier, une grande importance à l'analyse des coûts et de l'utilité avant de prendre une décision. Or bien souvent, il existe, au niveau des petites stations d'épuration,

des possibilités d'éliminer l'azote grâce aux processus de toute façon obligatoires d'épuration des eaux usées et de traitement des boues d'épuration ; ainsi, par exemple, il faudrait épuiser les possibilités de dénitrification partielle dans le cadre du processus de nitrification et dans la mesure où cela n'occasionne pas de coûts élevés.

DECISIONS/PROPOSITIONS AU NIVEAU INTERNATIONAL	Paramètres	Exigences minimales pour les rejets provenant de stations d'épuration
9ème CONFERENCE DES MINISTRES SUR LA PROTECTION DU RHIN (11 octobre 1990, Bonn)	Ammonium (*)	≤ 10 mg NH <sub>4</sub> -N/l 75% rendement à t° de sortie > 12° C  (pour STEP ≥ 5000 équiv.-habitants)
3ème CONFERENCE INTERNATIONALE SUR LA PROTECTION DE LA MER DU NORD (7 - 8 mars 1990, La Haye)	Azote total (**)	≤ 10-15 mg N/l  (pour STEP ≥ 20000 équiv.-habitants)
PROPOSITION DE LA COMMISSION CEE pour une DIRECTIVE sur des mesures de protection des eaux douces, côtières et de mer contre nitrate provenant de sources diffuses (5 janvier 1989)	Azote total	≤ 10 mg N/l  (pour STEP ≥ 5000 équiv.-habitants)
PROPOSITION DE LA COMMISSION CEE pour une DIRECTIVE sur le traitement des eaux usées communales (9 novembre 1989)	Azote total	≤ 10 mg N/l en moyenne annuelle ≤ 20 mg N/l en moyenne journalière  (pour STEP ≥ 2000 équiv.-habitants)

(\*) Réserve de la Suisse

(\*\*) Les pays ont toute latitude pour adopter des mesures dans les seules stations d'épuration communales ou bien en combinaison avec des mesures concernant l'agriculture et l'industrie.

Fig. 1

Critères internationaux minimaux relatifs à l'azote pour les déversements provenant des stations d'épuration communales.

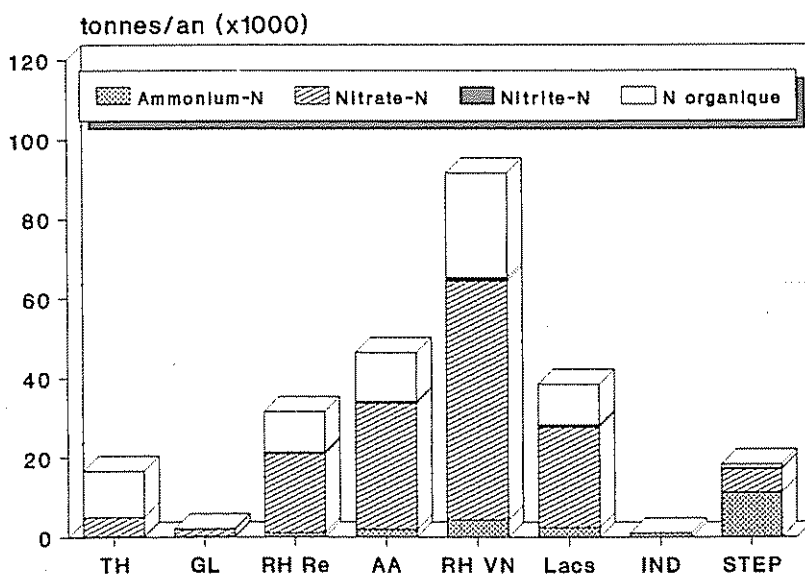


Fig. 2

Charge annuelle des composés azotés dans le bassin du Rhin en aval des lacs (1986/87)

TH = Thur/Andelfingen, GL = Glatt/Rheinsfelden, RH Re = Rhin/Rekingen, AA = Aare et confluent Limmat/Reuse, RHVN = Rhin/Village-Neuf, Lacs = Total lac de Constance, Greifensee, lac de Zurich, lac de Zoug, lac des Quatre-Cantons, lac de Biene, IND = Industries déversant directement, STEP = Stations d'épuration communales

Blackburn, T.H. and Sorensen, J. 1985 Nitrogen Cycling in Coastal Marine Environments. Proceedings from a Scope symposium held at the University of Aarhus, 3-7 June 1985. John Wiley and Sons Chichester.

Dritte Internationale Nordseeschutz-Konferenz in den Haag, 7-8. März 1990: Ministererklärung

EG-Kommission 1989: Vorschlag für eine Richtlinie des Rates über Massnahmen der Gemeinschaft zum Schutz von Süss-, Küsten- und Meerwasser vor der Verunreinigung durch Nitrate aus diffusen Quellen; KOM (88) 708 endg. Amtsblatt der Europ. Gemeinschaften Nr. C 54/4

EG-Kommission 1989: Vorschlag für eine Richtlinie des Rates über die Behandlung kommunaler Abwässer; KOM (89) 518 endg. Amtsblatt der Europ. Gemeinschaften Nr. C 300/8

Eidg. Verordnung über Abwassereinleitungen, 8. Dez. 1988

I. Rheinministerkonferenz in Bonn, 11. Okt. 1988: Communiqué

Newman, P.J. & AGG, A.R. 1988: Environmental Protection of the North Sea; Part Two: Nutrients. Heinemann Professional Publishing Oxford.

Salomons, W. et al. 1988: Pollution of the North Sea; An assessment. Springer Verlag.

# CONDITIONS À REMPLIR PAR L'ÉPURATION DES EAUX USÉES POUR L'OBSERVATION DES VALEURS LIMITES DE L'AZOTE

WILLI GUJER

Les conditions à remplir par l'épuration des eaux usées se répartissent en deux groupes :

1. Les conditions de déversement, qui indiquent dans quelle mesure l'eau usée doit être épurée. Elles découlent des valeurs limites et du comportement des différentes formes azotées dans l'eau, de même que de la pollution préalable du cours d'eau et des conditions locales de dilution.
2. L'aménagement et le dimensionnement (et l'exploitation) du procédé, grâce auxquels les conditions pourront être remplies.

## CONDITIONS DE DÉVERSEMENT

La simulation de l'évolution des concentrations d'ammonium et de nitrite dans un cours d'eau fictif (fig. 1) révèle qu'en été, à 23°C, la moitié de l'ammonium déversé se manifeste sous forme de nitrite, c'est-à-dire que le déversement d'ammonium ne doit pas être considéré indépendamment de la formation de nitrite. En hiver, à 8°C, l'apport de nitrite est plus vite éliminé que l'ammonium ; dans ce cas, les deux substances peuvent être considérées séparément.

Le tableau 1 présente la synthèse des normes proposées pour l'azote dans les eaux courantes. A 23°C et 8°C, les concentrations d'ammonium entrant dans la valeur limite d'ammoniac sont calculées pour des valeurs typiques du pH. En hiver, il est probable que la concentration maximale d'ammonium admise soit déterminante pour la protection de l'eau souterraine et potable (<0,4 mg/l N).

Le tableau 2 présente les concentrations admissibles en été et en hiver dans les eaux usées épurées. Il en ressort une situation paradoxale : en été, le cours d'eau faiblement pollué (dilution : 1:10, 0,4 et 0,2 mg/l N) fait l'objet de normes plus sévères que le

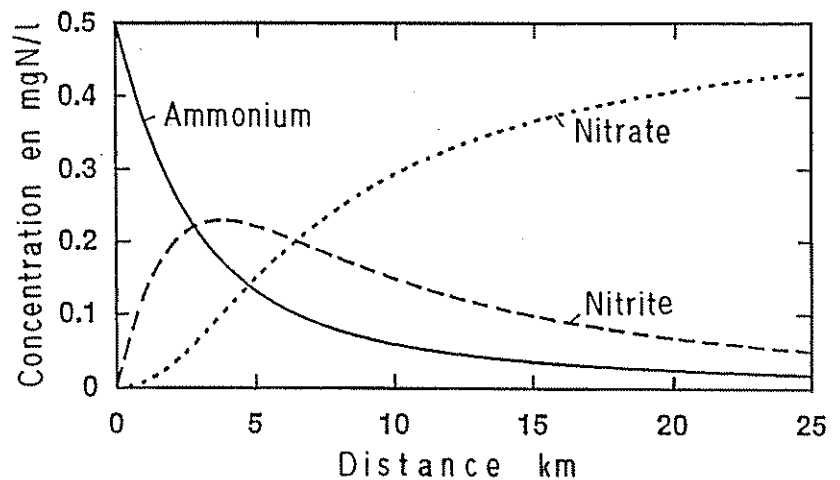


Fig. 1 Simulation des courbes de concentration longitudinales dans un cours d'eau fictif aux propriétés analogues à celles de la Glatt (canton de Zurich), dans une situation estivale, à 23°C. (Modèle et calcul : P. Reichert, EAWAG)

cours d'eau plus contaminé (dilution 1:4, 0,7 et 0,4 mg/l N). En ce qui concerne la Suisse, la valeur limite du nitrate peut être respectée sans mesures supplémentaires (dénitrification) (seules de rares eaux usées communales contiennent plus de 20 mg/l  $\text{NO}_3\text{-N}$ ). Les normes appliquées à l'ammonium et au nitrite sont extrêmement strictes et ne peuvent être garanties que par un dimensionnement généreux de la nitrification et une exploitation soignée et optimisée.

Tableau 2

Synthèse des conditions de déversement pour les stations d'épuration dans les eaux courantes, avec un rapport de dilution différent eau usée / eau courante. La concentration de chlorure est calculée pour 30 g par habitant et par jour.

Tableau 1

Normes proposées pour diverses formes azotées dans les eaux courantes (moyenne de 24 heures) (OFEFP, R. Müller, EAWAG)

VALEURS LIMITES DANS LES EAUX	
<b>Ammoniaque <math>\text{NH}_3\text{-N}</math> &lt; 0.02 mg/l</b>	
23°C, pH = 8.50:	$\text{NH}_4\text{-N}$ < 0.15 mg/l
8°C, pH = 8.25:	$\text{NH}_4\text{-N}$ < 0.75 mg/l, (<0.4 mg/l)
<b>Nitrite <math>\text{NO}_2\text{-N}</math></b>	
Cl <sup>-</sup> < 10 mg/l :	$\text{NO}_2\text{-N}$ < 0.02 mg/l
Cl <sup>-</sup> = 10 - 20 mg/l :	$\text{NO}_2\text{-N}$ < 0.05 mg/l
Cl <sup>-</sup> > 20 mg/l :	$\text{NO}_2\text{-N}$ < 0.10 mg/l
<b>Nitrate <math>\text{NO}_3\text{-N}</math></b>	
Problèmes locaux pratiquement inconnus, < 6 mg/l	

CONDITIONS DE DÉCHARGES			
Dilution	1:10	1:4	
Cl <sup>-</sup> dans le cours d'eau	10	20	mg/l
<b>Été (20°C)</b>			
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	1.8	0.7	mg/l
	0.4*		
$\text{NO}_2^-\text{-N}$	0.2	0.4	mg/l
$\text{NO}_3^-\text{-N}$	40	20	mg/l
<b>Hiver (10°C)</b>			
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	4.0	1.5	mg/l
$\text{NO}_2^-\text{-N}$	0.2	0.4	mg/l
$\text{NO}_3^-\text{-N}$	40	20	mg/l

\* Cette norme considère que l'eau est chargée d'un supplément de nitrite par suite du déversement d'ammonium.

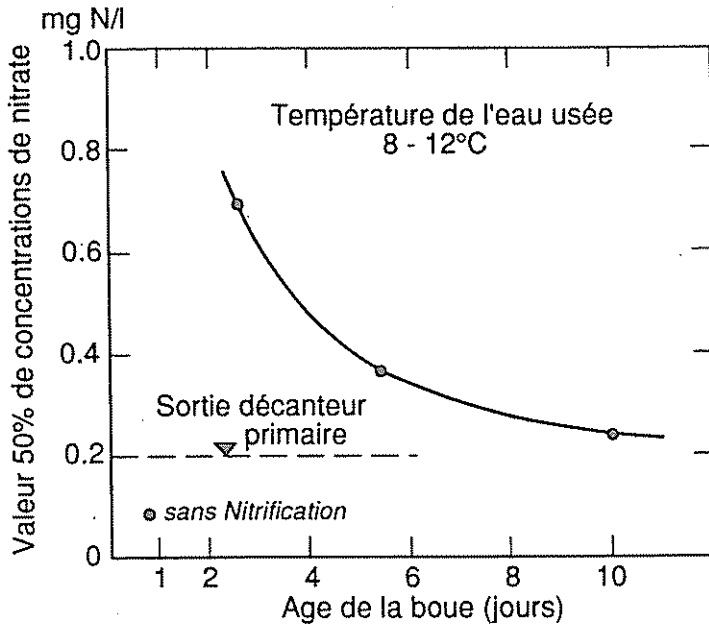


Fig. 2  
Valeur 50% des moyennes de concentrations de nitrite à la sortie d'installations à boues activées à mélange intégral en hiver (expériences pilotes de l'EAWAG pour l'extension de la station d'épuration de Werdhölzli, Zurich).

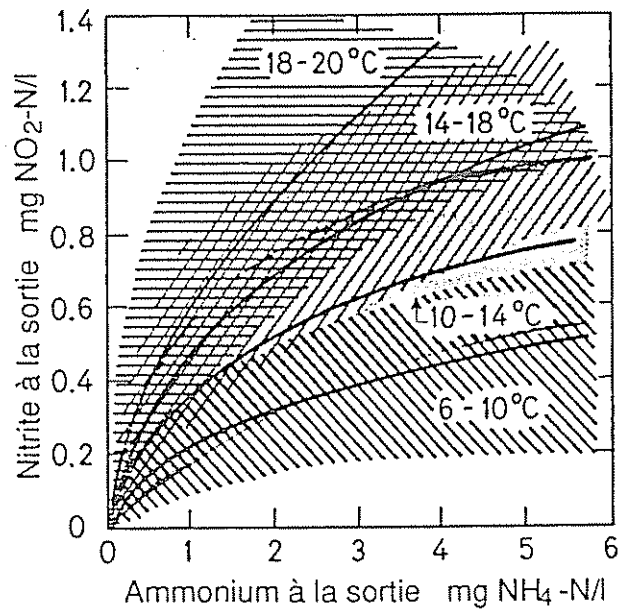


Fig. 3  
Relation entre la température, la concentration d'ammonium et de nitrite à la sortie d'un lit bactérien à nitrification intercalé (expériences pilotes EAWAG).

## LES EXPÉRIENCES DE LA NITRIFICATION ET DE LA DÉNITRIFICATION

Sur le plan de l'épuration des eaux usées, ce sont surtout la nitrification et la dénitrification biologiques qui se sont imposées pour réduire les concentrations d'azote. Ces deux processus agissent sur le nitrite ; il faut se demander quel processus peut maintenir une concentration restante mineure de nitrite.

La nitrification est un processus utilisé depuis des années en Suisse dans l'épuration des eaux usées. Des stations dimensionnées, aménagées et exploitées avec soin peuvent ainsi garantir de très faibles concentrations résiduelles d'ammonium. L'élément de dimensionnement le plus important des procédés d'épuration par installation à boues activées est l'âge de la boue ; plus la concentration résiduelle d'ammonium nécessaire est réduite, plus l'âge nécessaire de la boue et donc le volume requis du bassin sont élevés.

Le nitrite, tout comme l'ammonium, peut être éliminé par la réduction de la charge du procédé ; ici aussi, l'âge de la boue est déterminante (fig. 2).

La température exerce une forte influence sur la concentration restante de nitrite. A titre d'exemple, la figure 3 montre la situation à la sortie d'un lit bactérien nitrifiant, intercalé à la suite. Cette influence est également observée dans des installations à boues activées, mais des indications plus précises ne sont pas disponibles.

On sait que l'ammonium entrant dans une station d'épuration subit de fortes variations de concentration, qui se maintiennent jusqu'à la sortie d'une installation de nitrification selon les conditions d'exploitation (fig. 4).

Le nitrite est aussi soumis à de fortes fluctuations de concentration (fig. 5) ; toutefois, les valeurs maximales ne

coïncident pas avec les maxima de l'ammonium mais plutôt avec la charge organique maximale de l'installation. Cela indique que la concentration maximale de nitrite est déterminée par la dénitrification et non par la nitrification.

Des expériences menées dans les laboratoires de l'EAWAG, ainsi que d'autres études, révèlent que le nitrite peut être réduit à des concentrations résiduelles faibles de manière plus efficace et plus fiable au moyen de la nitrification qu'à l'aide de la dénitrification ; il en résulte que, vers la sortie du traitement, la nitrification doit l'emporter sur la dénitrification.

## RECOMMANDATIONS POUR L'AMÉNAGEMENT DES INSTALLATIONS

Les installations (p.ex. bassins à boues activées) traversées longitudinalement conviennent mieux que les procédés à mélange intégral pour obtenir de faibles concentrations résiduelles d'azote. Les résultats d'un modèle de calcul avec charge variable le montrent clairement au tableau 3.

Tableau 3

Comparaison des concentrations à la sortie de deux installations à boues activées à charge égale, équipées de bassins à traversée longitudinale et à mélange intégral (calcul de simulation, été, charge moyenne).

INSTALLATIONS À BOUES ACTIVÉES À 20°C			
Concentration mg/l	Moyenne	Min.	Max.
<b>à mélange intégral:</b>			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	0.55	0.23	1.65
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	0.38	0.22	0.88
<b>bassins à traversée longitudinale:</b>			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	0.09	0.07	0.23
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	0.11	0.08	0.24

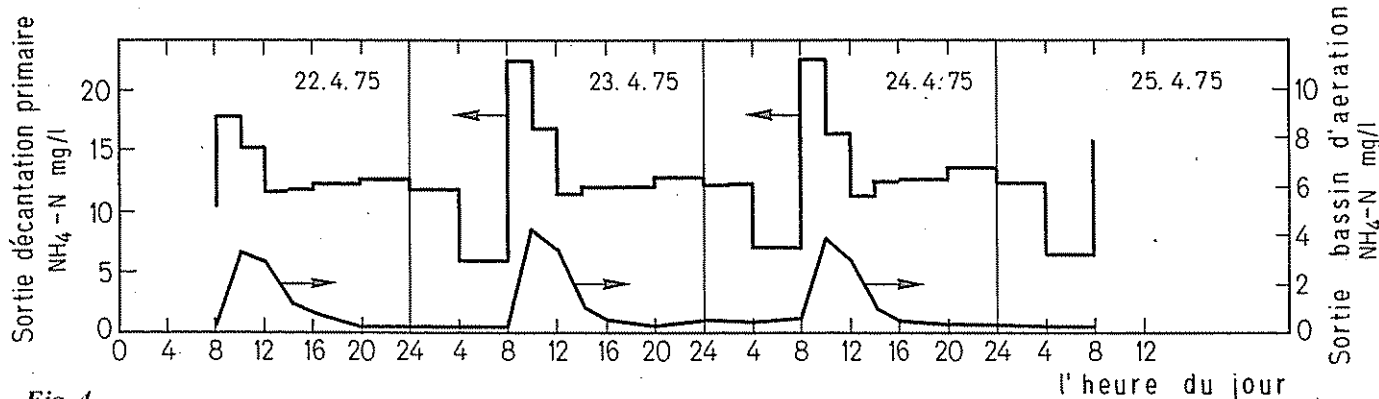


Fig. 4  
 Courbe de concentration d'ammonium à l'entrée et à la sortie d'un bassin nitrifiant à boues activées et à mélange intégral (expériences pilotes EAWAG).

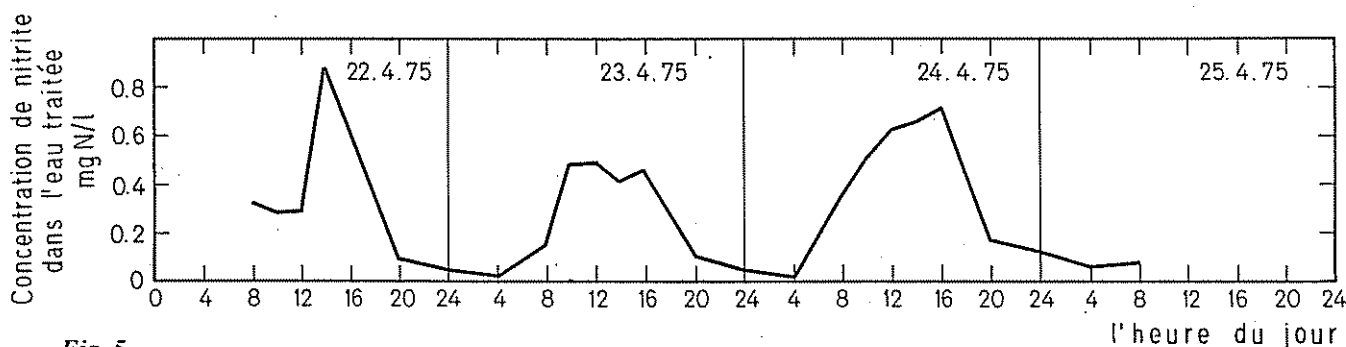


Fig. 5  
 Courbe de concentration de nitrite à la sortie d'un bassin nitrifiant à boues activées et à mélange intégral (expériences pilotes EAWAG).

Souvent, la nitrification complète de l'eau usée doit s'accompagner d'une filtration supplémentaire empêchant l'accumulation de boue dans les cours d'eau. Si, à l'entrée d'un filtre, une quantité suffisante d'oxygène est dissoute, l'eau usée peut encore être nitrifiée afin d'atteindre de faibles concentrations restantes (tableau 4). Mais la nitrification maximale reste limitée à environ 1-2 mg/l  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ .

## CONCLUSIONS

Une nitrification poussée est indispensable en Suisse, en été, à de très nombreux points de déversement, si l'on veut observer les normes de nitrite et d'ammoniac prévues dans les eaux courantes. En été, il faut veiller à la formation de nitrite dans les cours d'eau, car cela entraîne souvent une réduction supplémentaire de l'ammonium dans les eaux usées épurées.

Tant l'ammonium que le nitrite devraient être réduits à

l'aide de la nitrification, car la dénitrification peut mener à des concentrations de nitrite incontrôlables. Dans les installations à boues activées, il faut opter pour un âge de boue élevé.

La dénitrification ne peut guère être justifiée en Suisse par la surcharge locale des eaux ; des engagements internationaux sont déterminants à ce sujet.

Les installations d'épuration à nitrification devraient recevoir une charge aussi constante que possible. Les pointes et les changements d'exploitation peuvent occasionner des concentrations extrêmes de nitrite.

Surtout les installations à traversée longitudinale peuvent atteindre de faibles concentrations résiduelles.

La filtration et la nitrification peuvent se compléter ; l'emploi simultané des deux procédés est souvent nécessaire, la filtration peut améliorer la nitrification.

L'exploitation des installations sera soumise à des normes de plus en plus sévères, car l'organisation courante actuelle ne peut plus se conformer aux exigences.

La réduction des concentrations d'ammonium et de nitrite dans les eaux courantes, ainsi que les éventuelles conditions requises pour la dénitrification, coûteront à la Suisse environ 1 milliard de francs d'investissement. Compte tenu des incertitudes qui entourent la fixation des normes correspondantes, il faudrait étayer immédiatement les bases nécessaires à la prise de décision. Moyennant seulement 1% des investissements (10 millions de francs) et une planification rigoureuse, il serait possible d'élaborer des bases d'information fiables en peu de temps.

Tableau 4  
 Rendement de nitrification d'un filtre pilote intercalé après un lit bactérien nitrifiant (expériences pilotes EAWAG).

FILTRATION INTERCALÉE			
Substance	entrée	sortie	
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	1.08	0.25	mg/l
$\text{NO}_2^-\text{-N}$	0.27	0.07	mg/l
$\text{NO}_3^-\text{-N}$	16.8	17.6	mg/l
$\text{O}_2$	8.8	4.3	mg/l
TSS	17	2.4	mg/l

## PUBLICATIONS DE L'EAWAG

Les publications peuvent être obtenues sur demande par écrit, jusqu'à épuisement du stock, à la bibliothèque de l'EAWAG.

La liste des publications No. 1451-1511 a été publiée dans le numéro 30 (1990, allemand), 1512-1537 dans le numéro 31 (1991, allemand et français).

## PRIX OTTO-JAAG 1990

Le prix Otto-Jaag 1990 a été remis à *Paul Wersin*, doctorand de Prof. Werner Stumm, pour son excellente dissertation "The Fe(II)-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System in Anoxic Natural Waters: Equilibria and Surface Chemistry" (Nr. 9230).

### L'AZOTE DANS L'AIR ET L'EAU: IMPLICATIONS POUR LA PROTECTION DES EAUX

#### CONFÉRENCE DU 25 SEPTEMBRE 1990

	page
<b>Ueli Bundi:</b> L'azote dans l'air et l'eau: du ruisseau à la stratosphère	2
<b>Bernhard Wehrli:</b> Types et comportement des composés d'azote dans l'environnement	5
<b>Peter Baccini:</b> Bilan de l'azote d'une région du Plateau suisse; sources, processus, flux et récepteurs	10
<b>Jürg Zobrist, Heinrich Bühner, Joan Davis:</b> Évolution de l'azote dans les eaux suisses	14
<b>Werner Stumm:</b> Émission d'ammoniac dans l'atmosphère: l'ammoniac n'est pas inoffensif	19
<b>Alistair Kerr:</b> Chimie troposphérique des composés d'azote gazeux	23
<b>Michael Berg:</b> Mesures on-line de NH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> et NO <sub>2</sub> dans les cours d'eau	25
<b>Peter Reichert et Oskar Wanner:</b> Simulation du bilan de l'azote dans les cours d'eau	29
<b>Rudolf Müller:</b> La toxicité de composés d'azote pour les poissons et valeurs limites qui en découlent	33
<b>Hans Ulrich Schweizer et Ueli Sieber, OBEFP:</b> Critères internationaux pour la limitation de l'azote dans les cours d'eau	36
<b>Willi Gujer:</b> Conditions à remplir par l'épuration des eaux usées pour l'observation des valeurs limites de l'azote	38
<b>Impression, talon de commande</b>	40

#### Impression

Les Nouvelles de l'EAWAG sont le bulletin d'information de l'EAWAG.

Copyright: La reproduction des articles est autorisée à condition de mentionner expressément "tiré des Nouv. EAWAG 30 F(1991)" et d'informer les auteurs ainsi que la rédaction.

Imprimé: sur du papier récupéré et recyclé original (100% vieux papier), fabriqué en épargnant les eaux, les ressources, l'énergie, en circuit d'eau fermé, sans décoloration, sans blanchiment et sans coloration)

Rédaction: Diana Hornung (Tel.: 01- 823 5063)

#### Editeur

EAWAG

Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Gewässerschutz und Abwasserreinigung

Institut fédéral pour l'aménagement, l'épuration et la protection des eaux

Überlandstr. 133.  
CH- 8600 Dübendorf

#### Anmeldetalon für ein Abonnement:

NeuabonnentInnen willkommen! Zweimal jährlich erscheinen die Mitteilungen der EAWAG in deutsch und französisch und einmal jährlich in englisch.

#### Talon pour un abonnement:

Les nouveaux abonnés sont les bienvenus! Les Nouvelles de l'EAWAG paraissent deux fois par année en français et en allemand, et une fois par année en anglais.

AN DIE BIBLIOTHEK, EAWAG, CH - 8600 DÜBENDORF

Adresse:

Adressänderung  
Changement d'adresse

Bitte senden Sie mir die Mitteilungen der EAWAG an folgende Adresse.

Veuillez m'envoyer régulièrement les Nouvelles de l'EAWAG à l'adresse suivante.

Bitte schicken Sie mir folgende Publikationen:  
Veuillez m'envoyer les publications suivantes:

Name und Datum/ Nom et date:

Bevorzugte Ausgabe/Édition préférée:

deutsch/français

english