



**HAL**  
open science

## **Bilan des gaz à effet de serre d'origine agricole: oxyde nitreux et méthane**

Josette Garnier, Guillaume Vilain, Stefan Jehanno, Marie Silvestre, Gilles Billen, Anun Martinez, Benjamin Mercier, Olivier Tronquard, Gwenaël Abril, Dominique Poirier, et al.

► **To cite this version:**

Josette Garnier, Guillaume Vilain, Stefan Jehanno, Marie Silvestre, Gilles Billen, et al.. Bilan des gaz à effet de serre d'origine agricole: oxyde nitreux et méthane. 2011, 18 p. hal-01192371

**HAL Id: hal-01192371**

**<https://hal.science/hal-01192371>**

Submitted on 6 Jun 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## Bilan des gaz à effet de serre d'origine agricole:

### Oxyde nitreux et méthane

Josette Garnier<sup>1,2\*</sup>, Guillaume Vilain<sup>1,2</sup>, Stefan Jehanno<sup>1,2</sup>, Marie Silvestre<sup>1,2</sup>, Gilles Billen<sup>1,2</sup>,  
Anun Martinez<sup>1</sup>, Benjamin Mercier<sup>1</sup>, Olivier Tronquard<sup>1</sup>  
Gwenaël Abril<sup>3</sup>, Dominique Poirier<sup>3</sup>  
Pierre Cellier<sup>4</sup>, Céline Decuq<sup>4</sup>

\**Josette.Garnier@upmc.fr*

<sup>1</sup> UPMC, UMR 7619 Sisyphe, boîte 123, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

<sup>2</sup> CNRS, UMR 7619 Sisyphe, boîte 123, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

<sup>3</sup> CNRS UMR 5805 EPOC, OASU - Université Bordeaux 1, Avenue des Facultés - 33405 Talence CEDEX, France

<sup>4</sup> INRA Unité Mixte de Recherche INRA / AgroParisTech "Environnement et Grandes Cultures" 78850 Thiverval – Grignon, France

## Sommaire

### Résumé

<b>1. Introduction .....</b>	<b>2</b>
<b>2. Site d'étude, stratégie d'échantillonnage et analyses .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Prélèvements et mesures sur le terrain</b>	
<b>2.2. Analyses en laboratoire</b>	
<b>2.2.1. Les mesures de CH<sub>4</sub> et de N<sub>2</sub>O dans les échantillons gazeux</b>	
<b>2.2.2. Les mesures de CH<sub>4</sub> et de N<sub>2</sub>O dans l'eau</b>	
<b>3. Résultats .....</b>	<b>7</b>
<b>3.1. Concentrations de N<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub> dans les rivières</b>	
<b>3.2. Emissions N<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub> par les rivières</b>	
<b>3.3. Emissions de N<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub> par les sols</b>	
<b>3.4. Emission de CH<sub>4</sub> par le cheptel</b>	
<b>3.5. Emissions de N<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub> par les zones humides</b>	
<b>4. Discussion et conclusion.....</b>	<b>14</b>
<b>5. Références bibliographiques.....</b>	<b>16</b>

## Résumé

*Les bilans agricoles d'émissions de méthane (CH<sub>4</sub>) et de l'oxyde nitreux (N<sub>2</sub>O) ont été réalisés à l'échelle du bassin de la Seine, sur la base de mesures acquises sur les sols et dans le réseau hydrographique.*

*Le réseau hydrographique émet environ 140 10<sup>3</sup> kg N-N<sub>2</sub>O et 170 10<sup>3</sup> kg C-CH<sub>4</sub> auxquelles s'ajoutent les émissions par les zones humides estimées à 500 – 800 10<sup>3</sup> kg N-N<sub>2</sub>O et 400 - 4000 10<sup>3</sup> kg C-CH<sub>4</sub>. Ces émissions indirectes représentent environ 10% et 1% des émissions directes par les sols agricoles pour le N<sub>2</sub>O et le CH<sub>4</sub> respectivement. Les émissions directes sont en majorité celles des sols arables 10400 10<sup>3</sup> kg N-N<sub>2</sub>O pour le N<sub>2</sub>O, alors que les émissions directes du CH<sub>4</sub> sont essentiellement liées à la digestion entéro-gastrique du cheptel, et en particulier des bovins, soit 194660 10<sup>3</sup> kg C-CH<sub>4</sub>. Les sols sont un puits pour le CH<sub>4</sub> : - 10000 10<sup>3</sup> kg C-CH<sub>4</sub>. Les émissions de N- N<sub>2</sub>O et de C-CH<sub>4</sub> représentent 12.3 10<sup>6</sup> tonnes CO<sub>2</sub> équivalent an<sup>-1</sup>. A ces émissions, il faut ajouter celles émises par le fuel pour les activités agricoles et celles liées à la fabrication des engrais synthétiques qui représentent respectivement 0.1% et 10%.*

## 1 Introduction

Le méthane (CH<sub>4</sub>) et l'oxyde nitreux (N<sub>2</sub>O) sont des gaz à effet de serre (GES) importants au côté du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), de la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O) et de l'ozone (O<sub>3</sub>). Le CH<sub>4</sub> et le N<sub>2</sub>O sont reconnus pour avoir un réel effet sur le réchauffement climatique en raison de leur pouvoir de réchauffement global (PRG), respectivement d'environ 25 et 300 fois plus puissant que le CO<sub>2</sub> sur une même période de 100 ans (Cicerone and Oremland 1988; Rasmussen and Khalil 1984; IPCC 2000). 20 % des gaz à effet de serre proviennent de l'agriculture, et en France 56 % sont liés au N<sub>2</sub>O contre 11 % et 33 % pour le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub> respectivement.

Plus de 70% des émissions de CH<sub>4</sub> sont d'origine anthropique (71%) en considérant les émissions par la production d'énergie, l'élevage du bétail, les rizières, les décharges, les eaux usées, et le défrichement des forêts (Wuebbles et Hayhoe 2002). Cependant, le méthane peut être issu de sources naturelles à partir du gaz naturel, des sols humides et des pergélisols, des milieux aquatiques (océans et eaux douces), (Nirmal, et al., 2009). Les microorganismes méthanogènes produisent du CH<sub>4</sub> par la dégradation des matières organiques en l'absence d'oxygène (zones humides, sédiments de rivières et zones estuariennes, mais surtout dans les rizières). Une importante source de méthane est également la fermentation gastrique par les ruminants. Les termites, sont à l'origine du CH<sub>4</sub> en quantité non négligeables dans certaines régions.

Le N<sub>2</sub>O est issu essentiellement de l'agriculture (> 80%), via les deux processus de dénitrification et de nitrification (la nitrification dénitrifiante en particulier). Le N<sub>2</sub>O est un composé intermédiaire de la dénitrification quand l'anaérobiose est incomplète, en raison de conditions non optimales empêchant alors une dénitrification complète jusqu'au stade N<sub>2</sub>. De même, une nitrification incomplète, quand l'oxygène vient à manquer, ne permet pas une oxydation complète de l'ammonium en nitrate, et donne lieu à une production intermédiaire de N<sub>2</sub>O. Ces émissions de N<sub>2</sub>O sont particulièrement importantes après une pluie de printemps sur les terres fertilisées, mais aussi après celles de l'automne, ainsi qu'au moment du dégel des sols.

Au cours de cette phase 5 du programme PIREN-Seine, l'objectif était d'établir un bilan des émissions de N<sub>2</sub>O et de CH<sub>4</sub> en provenance des activités agricoles du bassin de la Seine en distinguant les émissions directes et les émissions indirectes.

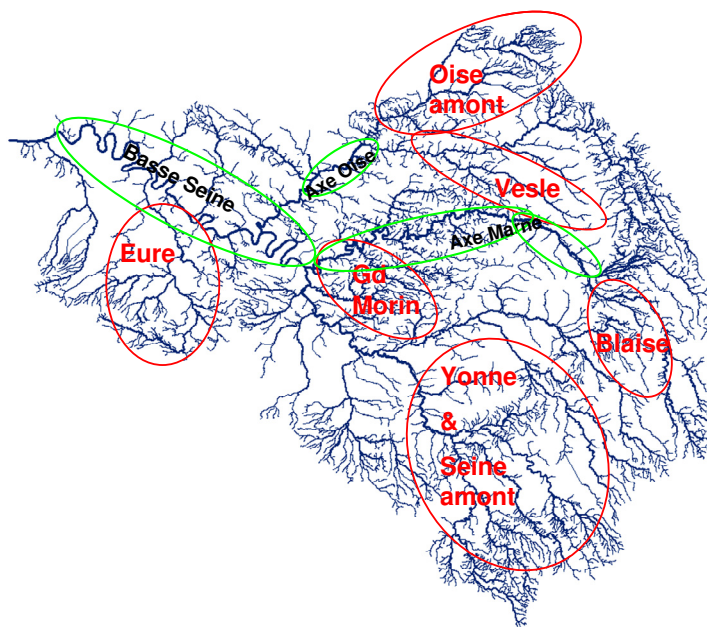
## 2 Site d'étude, stratégie d'échantillonnage et analyses

Pour appréhender les émissions indirectes, des prélèvements ont été effectués à l'échelle du bassin de la Seine en périodes hivernale et estivale en 2006 et 2007, en 70 à 80 stations représentatives de l'ensemble des ordres des rivières (de 1 à 7) et de l'occupation des sols, et en 2010 (mai, juillet, octobre) sur un profil longitudinal d'environ 700 km, du réservoir Marne à l'estuaire de Seine (**Figure 1**).

Ces stations sont donc réparties sur les bassins de la Marne, de l'Oise, de l'Eure, de l'Yonne et de Seine Amont, ainsi que sur les grands axes de ces rivières et sur la Basse Seine, de Paris à Poses (**Figure 1**).

Outre les prélèvements à des périodes clé à l'échelle du bassin, un échantillonnage mensuel a été réalisé sur le bassin du Grand Morin et à l'exutoire de la Marne pour appréhender les variations saisonnières de manière plus fine.

Pour déterminer les émissions directes, des mesures d'émission de N<sub>2</sub>O et de CH<sub>4</sub> ont été réalisées en chambres d'accumulation (Livingston & Hutchinson, 1993) sur des parcelles cultivées, ainsi qu'en prairie et forêt (Tableau 1 et cf. Vilain et al., 2010).



*Figure 1. Zone échantillonnées dans le réseau hydrographique de la Seine*

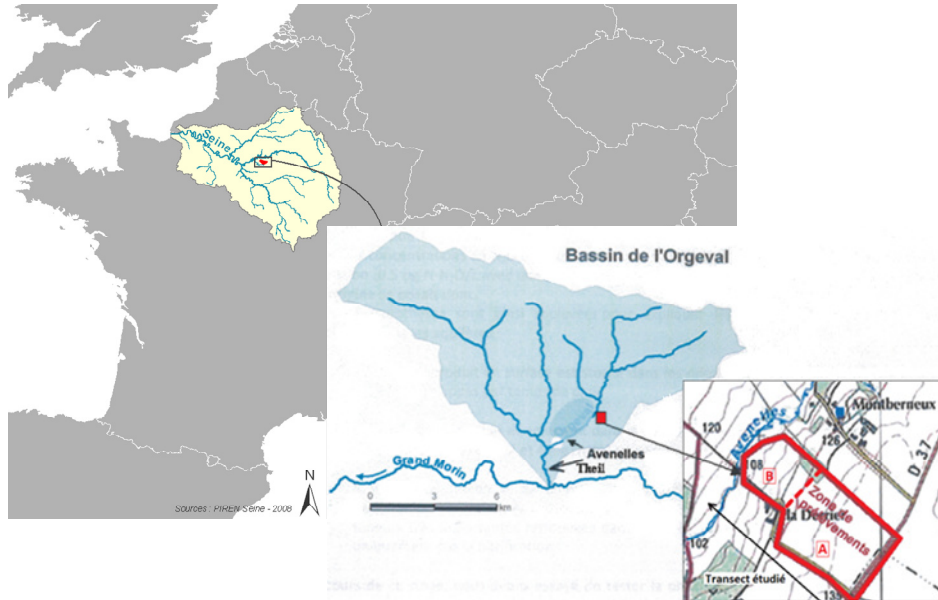
Le logiciel AI-Preshume (cf Silvestre et al., 2008 ; RA PIREN 2007) a été spécialement conçu pour décrire les bassins à l'amont de chacune des stations de prélèvement identifiées par leur coordonnées géographique.

### 2.1 Prélèvements et mesures sur le terrain

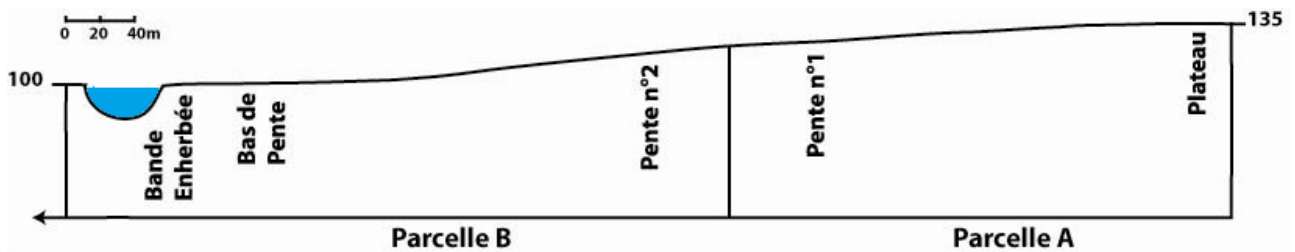
Pour chaque station, de l'eau (5 à 10 L) est ramenée au laboratoire pour la mesure des formes dissoutes inorganiques de l'azote (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), du carbone organique dissous et particulaire. Pour les gaz dissous, 100 mL d'eau sont stockés sur le terrain, sans bulle d'air, dans des flacons en verre (un flacon pour chacun des gaz, N<sub>2</sub>O et de CH<sub>4</sub> dissous). Pour stopper l'activité biologique, on ajoute du HgCl<sub>2</sub> (2%) et le flacon est scellé avec un bouchon et septum en évitant l'entrée du gaz.

La zone de mesures en chambres était représentée par deux parcelles agricoles (A et B) dans le bassin de l'Orgeval sur l'exploitation du Derrier (cf. Figure 2a). Ces parcelles ont été choisies le long d'une pente Nord-Ouest, rejoignant les Avenelles (cours d'eau) avec une déclivité moyenne de 6% du plateau jusqu'à la position de bas de pente, afin d'appréhender le rôle de la topographie (zones riveraines) sur les émissions de gaz (Figure 2b).

a)



b)



c)



**Figure 2 : a) Localisation de la zone de mesures de  $N_2O$  et  $CH_4$  en chambres dans le bassin de l'Orgeval ; b) Profil du transect étudié avec les positions de pente (cf. Vilain et al. 2010) ; c) photo des chambres d'accumulation**

**Tableau 1. Succession culturales dans les 5 points de prélèvements**

	Fév. à Juil. 08	Août. 08 à Mar. 09	Avr. à Août. 09
Position			
Plateau (parcelle A)	Blé	Avoine	Maïs
Pente n°1 (parcelle A)	Blé	Avoine	Maïs
Pente n°2 (parcelle B)	Orge	Avoine / féveroles	Maïs
Bas de Pente (parcelle B)	Orge	Avoine / féveroles	Maïs

## 2.2 Analyses en laboratoire

### 2.2.1 Les mesures de CH<sub>4</sub> et de N<sub>2</sub>O dans les échantillons gazeux

Les concentrations en N<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub> dans les échantillons de gaz ont été analysées au laboratoire EGC (Grignon, AgroParitech) à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (Varian 3800) couplé à un détecteur à capture d'électrons (ECD). La séparation des gaz s'effectue dans une pré-colonne et une colonne remplie au Hayesep Q 80/100 (Vilain et al., 2010). Les concentrations sont alors calculées en comparant les aires des pics avec ceux obtenus avec les étalons (CH<sub>4</sub> : 1.14 ; 2.14 et 4.11 ppm et N<sub>2</sub>O : (0.205, 0.540, and 3.30 ppm) ; les flux de CH<sub>4</sub> et de N<sub>2</sub>O sont déterminés en calculant la pente de la droite de régression linéaire des concentrations de CH<sub>4</sub> ou N<sub>2</sub>O en fonction du temps (Livingston & Hutchinson, 1995).

### 2.2.2 Les mesures de CH<sub>4</sub> et de N<sub>2</sub>O dans l'eau

Les mesures de N<sub>2</sub>O dissous ont été effectuées dans notre laboratoire Sisyphé ; les concentrations en CH<sub>4</sub> dissous dans les prélèvements ont été déterminées au laboratoire **EPOC (Environnements et Paléoenvironnements Océaniques, Université Bordeaux 1**, avec la collaboration de Dominique Poirier, et de Gwenaël Abril).

Pour la mesure du N<sub>2</sub>O dans l'eau, un aliquot de 20 ml d'eau est dégazé avec de l'argon, puis le N<sub>2</sub>O est piégé et concentré sur un tamis moléculaire. Après désorption, les concentrations en N<sub>2</sub>O sont alors déterminées en triplicats avec un chromatographe en phase gazeuse (Perichrom ST 200) équipé d'un détecteur à capture d'électron.

Pour la mesure du CH<sub>4</sub>, un headspace est créé dans chaque flacon en injectant 30 mL de diazote (N<sub>2</sub>). 5mL de l'headspace de chaque échantillon sont alors injectés dans le chromatographe (Abril et al., 2002 ; Abril et al. 2005)

Dans les deux cas, les chromatographes fournissent les aires de pics correspondant aux concentrations en N<sub>2</sub>O et en CH<sub>4</sub>. Des mesures d'aire de pic « étalon » avec des concentrations connues en N<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub> permettent de déterminer les concentrations des deux gaz analysés.

Le flux de N<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub> à l'interface eau-atmosphère peut-être calculé pour chaque ordre de rivière du réseau hydrographique de la Seine selon la relation suivante :

$$F = K_{CH_4, N_2O} ([CH_4, N_2O] - [CH_4, N_2O]_{eq})$$

Où:

F (µgC, N.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>): flux de N<sub>2</sub>O ou CH<sub>4</sub> de la colonne d'eau vers l'atmosphère

[CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O] (µgC ou N.L<sup>-1</sup>) : concentration effective de N<sub>2</sub>O ou CH<sub>4</sub> dans l'eau de la rivière

[CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O]<sub>eq</sub> (µgC ou N.L<sup>-1</sup>) : concentration à saturation par rapport à la concentration atmosphérique de N<sub>2</sub>O ou CH<sub>4</sub> (*cette concentration dépend de la température*).

K<sub>CH<sub>4</sub></sub> (m.h<sup>-1</sup>), K<sub>N<sub>2</sub>O</sub>, (m.h<sup>-1</sup>) : vitesse de transfert des gaz

**Pour le méthane**, la concentration à saturation, à une pression partielle de 1,7  $\mu\text{atm}$  (teneur actuelle selon Guérin et al., 2008) s'exprime par la relation suivante dépendant de la température (Weiss and Price, 1980) :

$$[\text{CH}_4]_{eq} (\mu\text{mol/L}) = 2.10^{-6}T^2 - 0.0002T + 0.006$$

**Pour le N<sub>2</sub>O**, la concentration à saturation, avec une concentration en N<sub>2</sub>O atmosphérique de 310 ppb, est de même fournie par la relation suivante à la température (Weiss and Price, 1980) :

$$[\text{N}_2\text{O}]_{eq}, (\mu\text{gN.L}^{-1}) = 0.0002 T^2 - 0.0167 T + 0.5038$$

T est la température en °C.

Selon les travaux de Wanninkhof (1992), et de Borges et al. (2004), la vitesse de transfert de N<sub>2</sub>O ou CH<sub>4</sub> ( $K_{\text{N}_2\text{O}}$  ou  $K_{\text{CH}_4}$  ( $\text{m.h}^{-1}$ ) dans les rivières, sous des conditions où la vitesse du vent peut-être négligée, peut être exprimée par :

$$K_{\text{N}_2\text{O}, \text{CH}_4} = 1\,719 [ ( 600/ S_{\text{CN}_2\text{O}} \text{ ou } S_{\text{CN}_2\text{O}} ) * ( v / d ) ]^{0.5}$$

v ( $\text{m.s}^{-1}$ ) : est la vitesse du courant

d (m) : est la profondeur de la colonne d'eau

$S_{\text{CN}_2\text{O}}$  ou  $S_{\text{CCH}_4}$  : est le nombre de Schmidt, nombre sans dimension qui représente le rapport entre la diffusivité de quantité de mouvement (appelée viscosité cinématique) et la diffusivité massique. Il est utilisé pour quantifier les écoulements de fluides dans lesquels interviennent simultanément viscosité et transfert de matière. Il est propre à chaque gaz, et s'exprime empiriquement en fonction de la température (en °C).

Le nombre de Schmidt pour le N<sub>2</sub>O et le CH<sub>4</sub> peut être exprimé ainsi :

$$S_{\text{CN}_2\text{O}} = 2056 - 137 * T + 4.317 * T^2 - 0.05435 * T^3$$

$$S_{\text{CCH}_4} = 1897.8 - 114.28T + 3.2902T^2 - 0.039061T^3$$

Les caractéristiques morphologiques et hydrologiques des rivières, pour chaque ordre du réseau hydrographique du bassin de la Seine, sous des conditions de débits faibles ou élevés, sont présentées dans le tableau 2 ci-dessous. Les vitesses de transfert correspondantes ont été calculées à l'aide des relations explicitées précédemment.

**Tableau 2. Caractéristiques morphologiques et hydrologiques des différents ordres de rivières du bassin de la Seine, et les vitesses de transfert correspondantes ( $K_{\text{CH}_4}$ ,  $K_{\text{N}_2\text{O}}$ ).**

orders	tributaries	SBV	slope	length	Width	surf. Area	high flow: 10 L/s/km <sup>2</sup> 5 °C					low flow: 3 L/s/km <sup>2</sup> 20 °C				
							Q	depth	v	KN2O	KCH4	Q	depth	v	KN2O	KCH4
							m <sup>3</sup> /s	m	m/s	m/h	m/h	m <sup>3</sup> /s	m	m/s	m/h	m/h
1	4692	6.1	0.0162	2	1.9	18.4	0.06	0.09	0.34	0.21	0.085	0.02	0.04	0.21	0.37	0.1
2	1114	32.4	0.0082	4.6	4.5	23	0.3	0.19	0.39	0.16	0.064	0.1	0.09	0.24	0.28	0.076
3	256	153.5	0.0041	12.5	9.8	31.4	1.5	0.36	0.43	0.12	0.055	0.46	0.18	0.27	0.21	0.066
4	54	742.5	0.0019	32.3	21.6	37.7	7.4	0.74	0.47	0.09	0.05	2.23	0.36	0.29	0.15	0.059
5	16	2893	0.0009	65.6	42.7	44.8	28.9	1.37	0.49	0.07	0.045	8.68	0.67	0.31	0.12	0.055
6	6	9170	0.0006	137	76.3	62.7	91.7	3	0.4	0.04	0.037	27.51	3	0.12	0.03	0.031
7	2	23884	0.0007	93	122.3	22.7	238.8	3.5	0.56	0.04	0.041	71.65	3.5	0.17	0.04	0.034
8	1	66454	0.0005	250	168.2	42.1	664.5	4.71	0.84	0.05	0.047	199.36	4	0.3	0.05	0.042

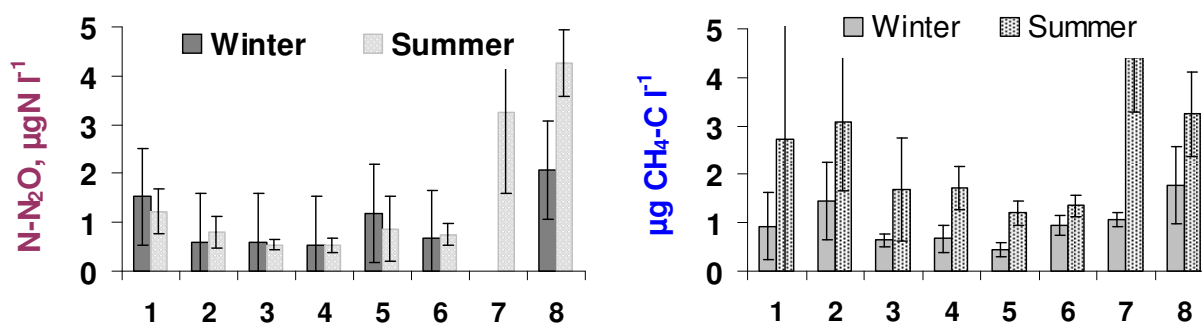
### 3 Résultats

#### 3.1 Concentrations de $N_2O$ et $CH_4$ dans les rivières

##### *En fonction de l'ordre.*

Les concentrations en  $N_2O$  et en  $CH_4$  dans l'eau, moyennées par saison en fonction des ordres de rivières du bassin de la Seine, montrent des concentrations relativement élevées en tête de bassin, qui diminuent aux ordres intermédiaires, et ré-augmentent aux plus grands ordres (Figure 3)

Les fortes concentrations des petits ordres peuvent s'expliquer tant par une production au fond des ruisseaux alimentés par la matière organique des sols et des zones riveraines et par le nitrate des fertilisants agricoles, dans des conditions critiques d'oxygénation et d'anoxie. Un apport par les eaux en provenance des zones ripariennes et/ou souterraines est également probable, si l'on se base sur les travaux de circulation et transfert menés sur le  $N_2O$  notamment dans un continuum longitudinal -du plateau à la zone riveraine- et vertical -de la surface des sols à l'aquifère.



**Figure 3. Concentrations en  $N_2O$  et  $CH_4$  observées sur les cours d'eau échantillonnés en été et en hiver en fonction de l'ordre (années 2006 et 2007).**

La diminution des concentrations aux ordres intermédiaires a été interprétée comme résultant du dégazage des concentrations apportées par les eaux souterraines, comme l'a montré le suivi de masse d'eau dans un petit ruisseau (Cf. Garnier et al. 2009). Les teneurs élevées au grands ordres de rivières sont clairement l'expression d'une production à l'interface eau-sédiment, surtout visibles aux ordres 7 et 8 de la Seine, dans les zones où la population est la plus dense, et où les rejets des stations d'épuration constituent encore, malgré l'amélioration de leurs traitements, une source de carbone susceptible d'alimenter à la fois la dénitrification et la méthanogénèse.

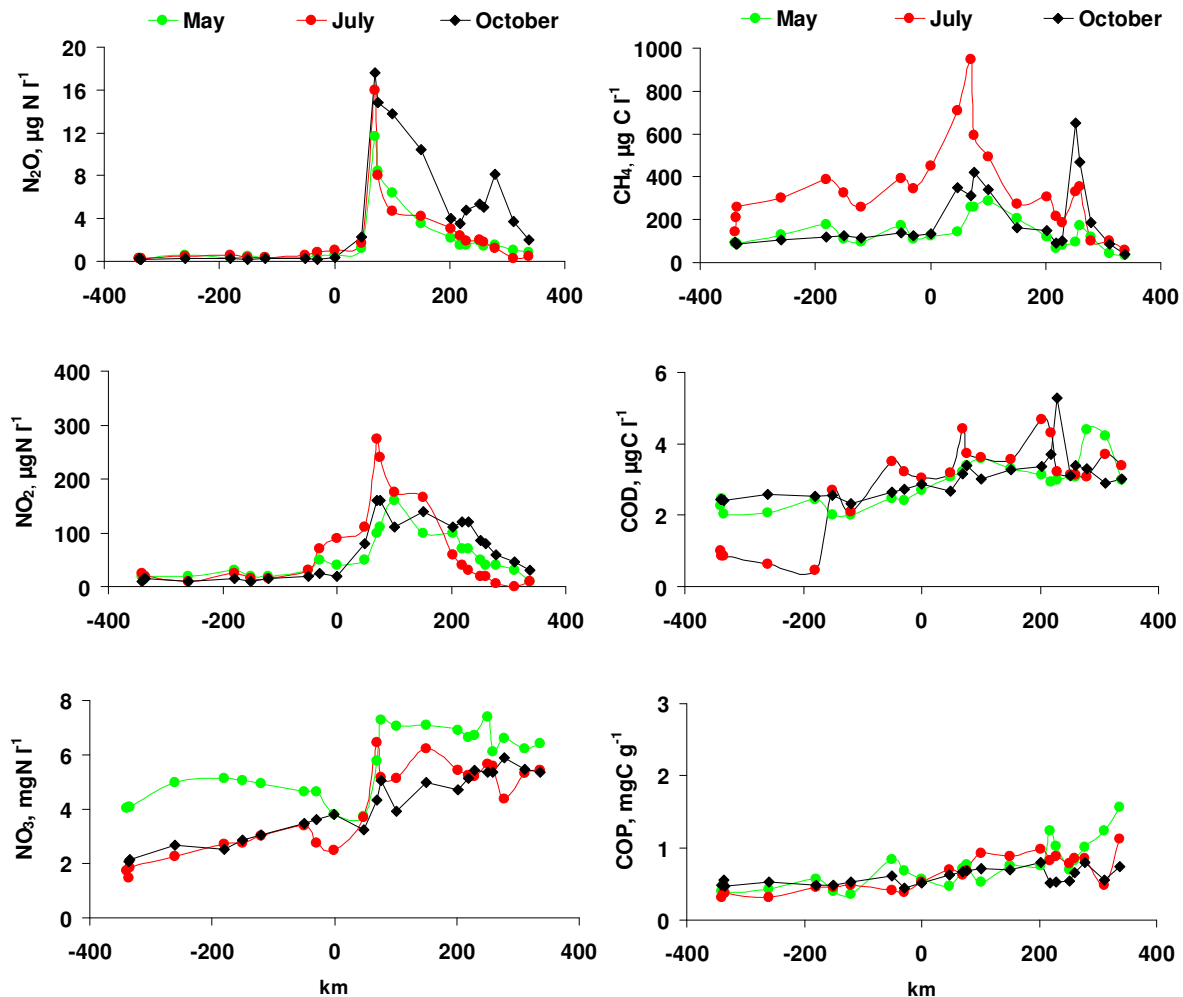
Si les concentrations en  $N_2O$  et  $CH_4$  varient avec une tendance identique à l'aval (concentrations plus élevées en été qu'en hiver), l'inverse est observé pour les têtes de bassins et les rivières d'ordres intermédiaires : les valeurs en  $N_2O$  sont plus élevées en hiver qu'en été tandis que les teneurs en  $CH_4$  sont plus fortes en été qu'en hiver. En été l'anoxie est probablement suffisante pour une dénitrification jusqu'au  $N_2$ , la production de  $N_2O$ , produit intermédiaire d'une dénitrification incomplète en conditions suboxiques n'étant alors pas favorisée.

##### *En profil longitudinal.*

Le profil longitudinal de la figure 4, montre une augmentation nette et importante des concentrations tant en  $N_2O$  qu'en  $CH_4$  à l'aval de la station d'épuration d'Achères. A l'amont les concentrations sont assez constantes et relativement faibles, bien que toujours au dessus de la saturation (selon la température, environ



$0.5 \mu\text{gN-N}_2\text{O l}^{-1}$  et  $0.04 \mu\text{gC-CH}_4 \text{l}^{-1}$ . Pour le  $\text{N}_2\text{O}$  au moins, il semble évident que ces fortes concentrations soient en lien avec la mise en place du traitement de l'azote en station d'épuration, car ces augmentations brutales n'ont pas été observées auparavant (cf. Garnier et al., 2007). Les concentrations en  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_4$  diminuent rapidement plus à l'aval par dilution par l'Oise, par ventilation et/ou par consommation des ces deux composants (réduction du  $\text{N}_2\text{O}$  en  $\text{N}_2$  ou oxydation de  $\text{CH}_4$  par les méthanotrophes).



**Figure 4.** en haut : Variations longitudinales des concentrations en  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_4$  depuis l'aval du Réservoir Marne (km -350) à l'estuaire de Seine, à Tancarville (km +350). km 0 correspond à Paris, km 50 correspond à l'aval d'Achères. Au centre : concentrations en nitrites et en COD. En bas : concentrations en nitrates et en COP. Les valeurs des 3 campagnes en mai, juillet et octobre 2010 sont représentées.

Les concentrations augmentent de nouveau au km 250, site de Rouen, où il semblerait que comme à l'aval d'Achères, il y ait une pollution organique.

Comme les concentrations en  $\text{N}_2\text{O}$  à l'aval de la station d'épuration (STEP) d'Achères, les concentrations en nitrite augmentent considérablement, ce qui montre que la mise en œuvre des nouveaux traitements de l'azote en STEP ne sont pas encore bien réglés du point de vue des intermédiaires de la nitrification ( $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{NO}_2$ ), (Figure 4). Les 2 mg d'augmentation en nitrate à l'aval et la stabilité des concentrations jusqu'à l'estuaire montrent que la nitrification se fait bien en STEP et non en basse Seine comme c'était le cas avant 2007 (Garnier et al. 2007).

A la différence du  $\text{CH}_4$ , les concentrations, dans la colonne d'eau, en carbone particulaire (COP) et en

carbone dissous (COD) augmentent régulièrement d’amont en aval sans que des pics soient particulièrement marqués à l’aval d’Achères ou à Rouen (Figure 4). C’est en effet évidemment au niveau des sédiments que le CH<sub>4</sub> est produit, et des analyses en carbone des sédiments nous montreraient certainement des teneurs en carbone élevées et une anoxie à ces différents sites de production de méthane .

### 3.2 Emissions N<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub> par les rivières

Compte tenu des concentrations de gaz dissous dans l’eau par rapport à la saturation, les émissions de gaz vers l’atmosphère ont été calculées par saison et par ordre. Les émissions estivales sont globalement deux fois plus élevées que celles que l’on calcule pour la période hivernale, tant pour le N<sub>2</sub>O que le CH<sub>4</sub>. La distribution selon les ordres montre que les émissions dominent à l’amont (ordres 1 et 2) et à l’aval (ordre 6, 7, 8) pour le de N<sub>2</sub>O et le CH<sub>4</sub>, bien que cette tendance soit moins marquée pour le CH<sub>4</sub> (Figure 5). En considérant que les valeurs obtenues en hiver et en été sont chacune représentatives d’une demie année, à l’échelle annuelle, les émissions de N<sub>2</sub>O sont de 140 10<sup>3</sup> kg N-N<sub>2</sub>Oan<sup>-1</sup> et celles de CH<sub>4</sub> sont de 170 10<sup>3</sup> kg C-CH<sub>4</sub> an<sup>-1</sup>

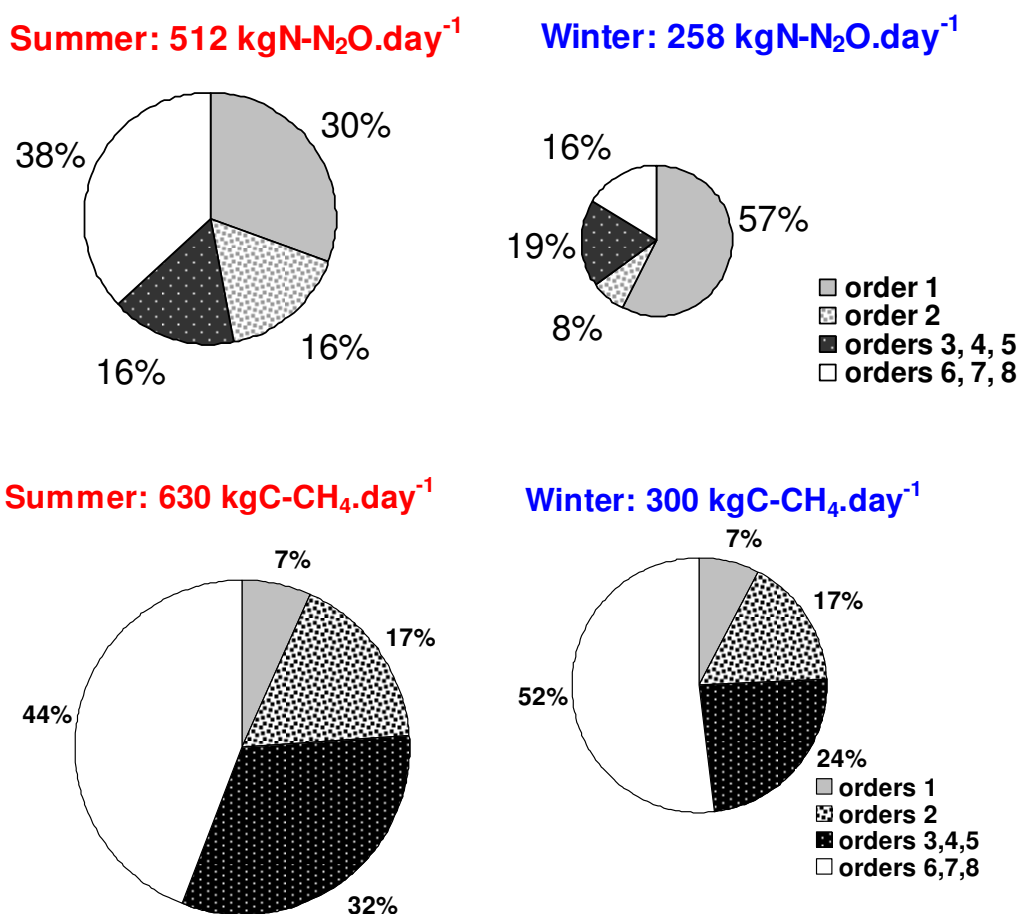


Figure 5. Emissions journalières des émissions de N<sub>2</sub>O et de CH<sub>4</sub> à l’interface eau-air dans les rivières du bassin de la Seine en fonction des ordres.

### 3.3 Emissions de N<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub> par les sols

Les émissions de N<sub>2</sub>O et de CH<sub>4</sub> mesurées en chambre d’accumulation montrent que si les sols représentent une source de N<sub>2</sub>O, ils constituent au contraire un puits de CH<sub>4</sub> (Tableau 3).

Nous avons comparé les valeurs obtenues par nos mesures dans le bassin de l’Orgeval avec une synthèse Bilan des gaz à effets de serre d’origine agricole : oxyde nitreux et méthane

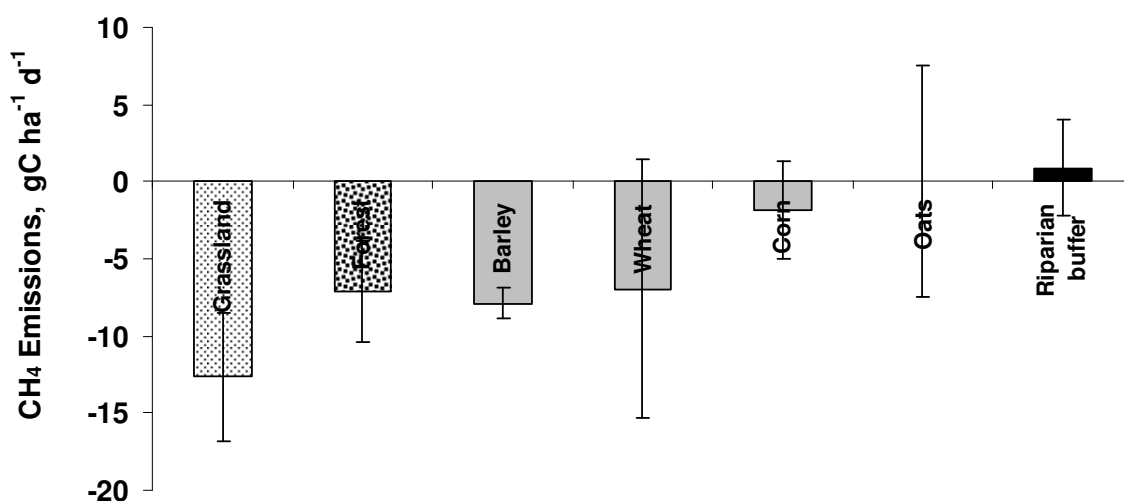
bibliographique réalisée sur des sols de zones tempérées, proches de ceux du bassin de la Seine pour le  $N_2O$  (Tableau 3, et cf. Garnier et al. 2009). Il apparaît que les valeurs sont du même ordre de grandeur et même assez proches, dans une gamme de 1 à 2, sauf pour la forêt, pour laquelle nos mesures sont plus faibles que celles de la littérature. Toutefois, compte tenu de la surface en forêt relativement faible, les valeurs annuelles des émissions de  $N_2O$  pour les sols sont proches, environ  $10000 \cdot 10^3 \text{ kgN-N}_2\text{O an}^{-1}$  ( $10 \text{ kt N-N}_2\text{O an}^{-1}$ ).

**Tableau 3. Valeurs des émissions de  $N_2O$  et  $CH_4$  pour les grandes classes d'occupation des sols dans le bassin de la Seine. Valeurs comparées des mesures et de la synthèse bibliographique.**

	$N_2O$		$CH_4$	
	km <sup>2</sup>	Synthèse biblio mgN-N <sub>2</sub> O.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup>	km <sup>2</sup>	Synthèse biblio mgC-CH <sub>4</sub> .m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup>
Forêt	16584	0.41	16584	-0.5 à -1
prairie	6984	0.24	6984	???
Culture	36360	0.55	36360	-0.96 à + 0.4
		<b>10<sup>3</sup> kgN-N<sub>2</sub>O. an<sup>-1</sup></b>		<b>10<sup>3</sup> kgC-CH<sub>4</sub>. an<sup>-1</sup></b>
		<b>10400</b>		<b>???</b>
		<b>9400</b>		<b>-9340</b>

Pour ce qui concerne le  $CH_4$ , les recherches bibliographiques effectuées révèlent que les données sont rares, et jusqu'à présent nous n'en avons pas trouvé pour les prairies (Tableau 3). Les mesures de  $CH_4$  décrites dans la littérature concernent surtout les rizières et autres zones humides et montrent une très grande variabilité. Pour les cultures céréalières, peu de données existent, et parmi celles-ci des expériences sur carottes de sols ou en batchs conduisent à des productions des  $CH_4$  par unité poids de sol, ce qui ne permet pas de comparer avec nos mesures aux champs (Figure 6) .

Si les prairies et forêts apparaissent bien constituer des puits systematiques pour le  $CH_4$ , les cultures (excepté l'orge) montrent une grande variabilité, et sont tantôt puits tantôt source de  $CH_4$ .



**Figure 6. Emissions de C-CH<sub>4</sub> pour les prairies et forêts, les différentes cultures (orge, blé, maïs, avoine) ainsi que la zone riparienne.**

Le CH<sub>4</sub> peut donc être temporairement émis par les sols, mais il apparaît toutefois que c’est une « consommation » qui domine. Au total environ 10000.10<sup>3</sup> kgC-CH<sub>4</sub> an<sup>-1</sup> (10 kt N- CH<sub>4</sub> an<sup>-1</sup>) sont « consommés » par les sols du bassin de la Seine.

Le tableau 3 peut enfin être illustré par la figure 7 qui montre clairement que les émissions de N<sub>2</sub>O proviennent en majorité des cultures agricoles. Pour le CH<sub>4</sub>, il semble que la forêt et la prairie soient des puits plus importants que les terres en cultures, le travail de la terre réduisant les conditions anoxiques des sols.

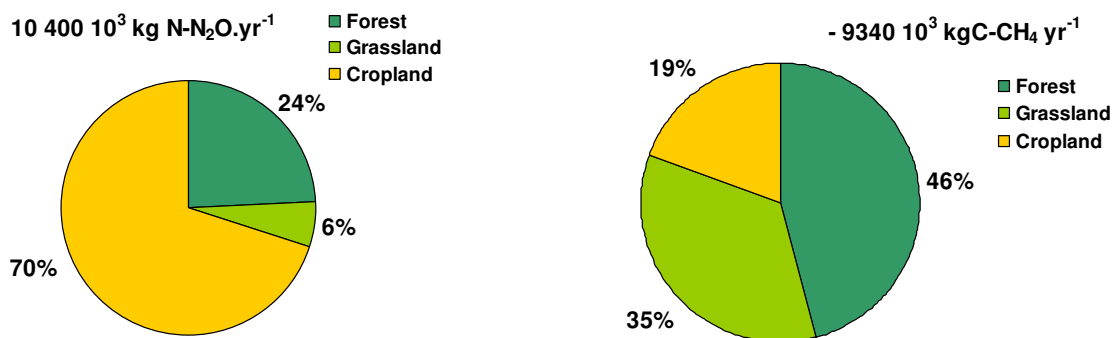


Figure 7. Bilan annuel de N<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub> par les sols agricoles.

### 3.4 Emission de CH<sub>4</sub> par le cheptel

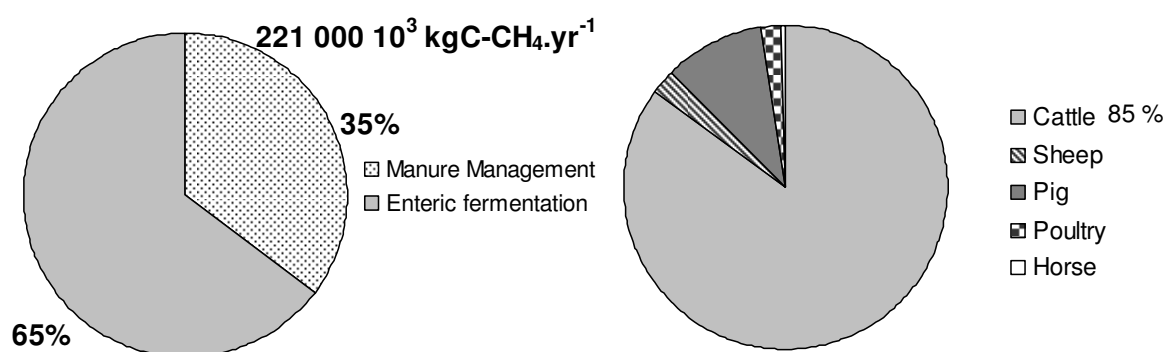
Il est connu qu’une grande partie du CH<sub>4</sub> provenant des exploitations agricoles est produite par les ruminants. Les travaux de l’IPCC (2006) ont abouti à une méthode de calcul de facteurs d’émission de CH<sub>4</sub>, pour les différentes espèces animales, issus de la fermentation entérique et du stockage des effluents. Les calculs effectués ici reprennent la méthode de l’IPCC mais nous avons choisi les coefficients fournis par l’INRA (Vermorel et al., 2008) pour chaque catégorie d’animaux, car elles sont en cohérence avec le RGA qui renseigne le nombre de têtes par catégorie (Tableau 4).

Les valeurs par catégorie d’animaux, multipliées par les effectifs correspondant du cheptel du bassin de la Seine (cf. applicatif PresHume), conduisent à des émissions directes de CH<sub>4</sub> de 221 00 tonnes de C-CH<sub>4</sub> par an pour l’ensemble du cheptel du bassin de la Seine (Figure 8):

**Tableau 4. Inventaire du cheptel (RGA) et coefficient pour chacune des catégories (Vermorel et al., 2008)**

<i>specification</i>	<i>CH<sub>4</sub>_enteric (kg-CH<sub>4</sub> hd<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>)</i>	<i>CH<sub>4</sub>_manure (kg-CH<sub>4</sub> hd<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>)</i>	<i>number of heads</i>
dairy cow	117.7	44	411074
mother cow	86.1	20	436390
cattle < 1 yr	7.8	20	574146
1 yr< cattle <2 yr	49.4	20	480615
cattle > 2 yr	52.6	20	352547
horse	20.7	2.1	55897
mother sheep	11	0.28	365313
dairy sheep	14.4	0.28	1040
other sheep	7.3	0.28	166647
goats	11.9	0.18	20846
mother pig	3.01	10	55643
young pig	0.78	10	12116
fattening pig	0.86	10	1962248
laying hen	0.1	0.117	5105020
young hen	0.1	0.117	1621107
battery chicken & cockerel	0.1	0.117	8860290
turkey	0.1	0.117	1588616
other poultry	0.1	0.117	1384088
mother rabbit	0.1		67744

Les émissions par la fermentation gastrique/entérique du cheptel représentent environ 2/3 des émissions, l'autre tiers étant issu des fumiers et lisiers (Figure 8). Les bovins sont évidemment les principaux émetteurs (85 %), suivis par les porcs (10%), puis les moutons (2.5 %) et les volailles (1.8 %). Il est intéressant de mentionner que les 85 % d'émissions de CH<sub>4</sub> par les bovins se répartissent pour 94 % et 71% respectivement entre la fermentation gastrique/entérique et le fumier, alors que pour les porcs les 10 % d'émissions se répartissent entre 1.3% et 26 % respectivement.



**Figure 8. Distribution des émissions de C-CH<sub>4</sub> à partir du cheptel a) entre la fermentation gastrique/entérique des animaux et les lisiers/fumiers ; b) entre les différentes catégories du cheptel.**

### 3.5 Bilans spatialisés des émissions de N<sub>2</sub>O et de CH<sub>4</sub>

L'applicatif AI-Preshume rassemblant les bases de données relatives aux pressions humaines dans le bassin de la Seine, permet sur la base des coefficients mentionnés ci-dessus (CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O) et des cartographies géoréférencées de l'occupation du sol et de la distribution du cheptel dans le bassin, de dresser des cartes d'émissions du N<sub>2</sub>O et du CH<sub>4</sub> (Figure 9).

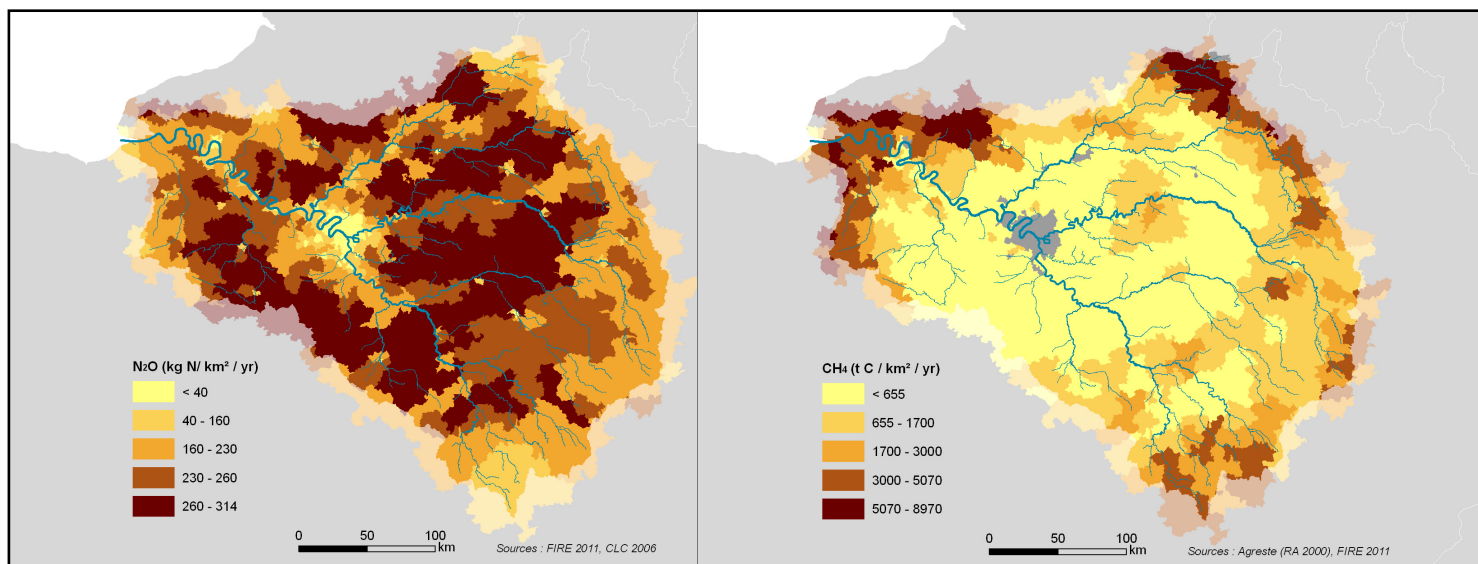


Figure 9. Distributions dans le bassin de la Seine des émissions de N<sub>2</sub>O (à gauche) et du CH<sub>4</sub> (à droite).

Sans surprise toutefois, compte tenu de l'approche et résultats précédents, la distribution des émissions de N<sub>2</sub>O ressemble à l'occupation des sols, avec des maximums au centre du bassin alors que celles du CH<sub>4</sub> se situent comme la distribution de l'élevage en périphérie (Figure 9).

### 3.6 Émissions de N<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub> par les zones humides

Les émissions par les zones humides sont difficiles à quantifier car elles sont le plus souvent site-spécifiques et au sein d'une même site, les fonctionnalités peuvent varier dans le temps de manière importante.

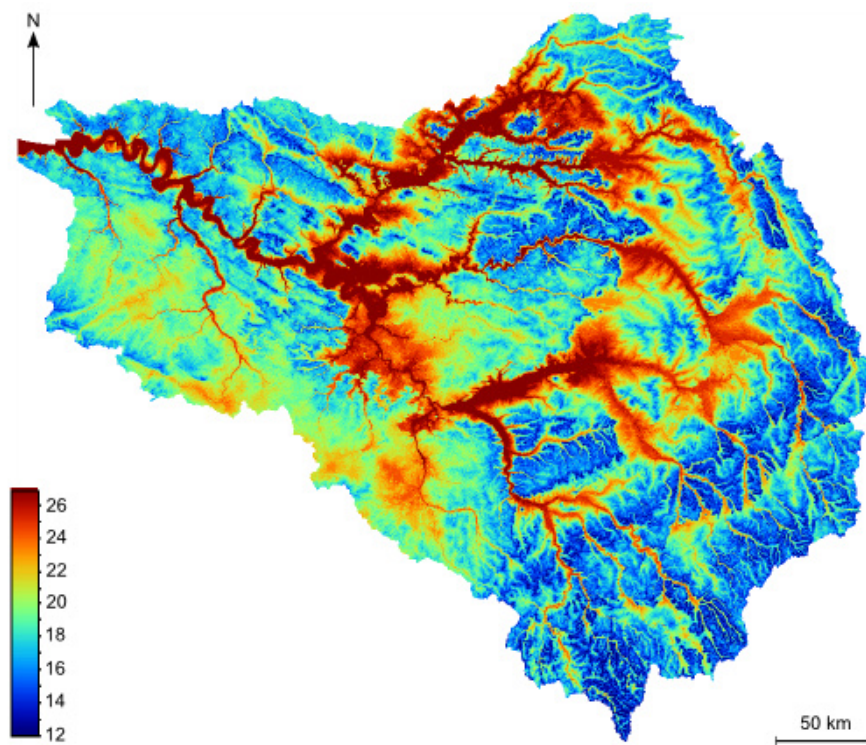
**Pour le N<sub>2</sub>O** des émissions par les zones humides ont été calculées de deux manières (Garnier et al., 2009).

Sur la base d'un bilan d'azote dans le réseau hydrographique de la Seine (Billen and Garnier, 1999; Billen et al., 2001, 2007; Billen et al., 2009; Thieu et al., 2009), nous avons montré qu'environ 25-30 % des apports d'azote en provenance des sols agricoles sont dénitrifiés dans les zones ripariennes alors que seulement 5-10 % sont dénitrifiés dans le réseau hydrographique (sédiments et réservoirs).

En associant les 140 10<sup>3</sup> kg N-N<sub>2</sub>O émis par le réseau hydrographique aux 5-10 % d'azote dénitrifié dans le réseau et en considérant que la proportion de N<sub>2</sub>O émis pas les sédiments et les zones ripariennes sont semblables, alors les émissions par la dénitrification riparienne peuvent être estimées à environ 500-800 10<sup>3</sup> kgN-N<sub>2</sub>O.an<sup>-1</sup> (soit 640-940.10<sup>3</sup> kg N-N<sub>2</sub>O quand y ajoute celles du réseau hydrographique), (Tableau 5).

Selon l'IPCC (2006), les émissions totales indirectes liées à l'agriculture peuvent être estimées à environ 0.75 % (de 0.5 à 2.5%) du flux total d'azote lessivé (2000 kgN.km<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup> dans le bassin de la Seine, Billen et al., 2009). Les émissions totales indirectes seraient alors de 1350 10<sup>3</sup> kgN-N<sub>2</sub>O.an<sup>-1</sup> (900-4500 10<sup>3</sup> kgN-N<sub>2</sub>O.an<sup>-1</sup>), gamme supérieure mais pas incohérente avec l'estimation précédente (640-940.10<sup>3</sup> kg N-N<sub>2</sub>O).

**Pour le CH<sub>4</sub>**, nous nous sommes basés sur la surface des zones potentiellement humides dans le bassin (Figure 10), qui représentent d'après Curie et al. (2007) de 11 à 16 % du bassin de la Seine. Cette superficie de zones humides est estimée à partir de l'indice topographique de Beven et Kirkby (1979) calculé en utilisant un MNT (SRTM/ NASA) à 90 m x 90 m de résolution.



**Figure 10. Distribution des indices topographiques dans le bassin de la Seine. Les couleurs brunes correspondent aux indices les plus élevés, caractéristiques des zones basses, potentiellement humides (Cf Curie et al., 2007).**

En première approximation, nous pouvons considérer une surface de 10000 km<sup>2</sup> de zones humides et un coefficient d'émission de 1 à 10 mg m<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> (Thiere et al., 2009), ce qui conduit à une émission de 400 à 4000 10<sup>3</sup> kg C-CH<sub>4</sub>.an<sup>-1</sup> (Tableau 5).

Si l'on récapitule les émissions agricoles directes et indirectes, il apparaît que les émissions indirectes représentent de l'ordre de 10 % des émissions totales pour le N<sub>2</sub>O, et d'environ 1% des émissions totales du CH<sub>4</sub> (Tableau 5). En considérant un pouvoir de réchauffement global (PRG) sur 100 ans de 296 pour le N<sub>2</sub>O et de 23 pour le CH<sub>4</sub>, on peut calculer que les émissions de N<sub>2</sub>O et de CH<sub>4</sub> représentent respectivement 12 et 5 10<sup>6</sup> T CO<sub>2</sub> équivalent an<sup>-1</sup>.

Avec une consommation de 100 litres de fuel par ha et par an, pour cultiver les 35 000 km<sup>2</sup> de SAU du bassin de la Seine, les émissions en CO<sub>2</sub> associées à la consommation directe de combustibles fossiles par l'agriculture sont d'environ 0.01.10<sup>6</sup> tonnes CO<sub>2</sub> an<sup>-1</sup>, bien peu par rapport au émissions de N<sub>2</sub>O et de CH<sub>4</sub>. En revanche, les émissions de CO<sub>2</sub> associées à la synthèse des engrais azotés utilisés dans le bassin de la Seine ( 0.52 kgC-CO<sub>2</sub> émis par kgN fixé industriellement) sont significatives puisqu'elles représentent 1.3 10<sup>6</sup> tonnes CO<sub>2</sub> an<sup>-1</sup>.

**Tableau 5. Comparaisons des émissions directes et indirectes de N<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub>. Signification en terme de CO<sub>2</sub> équivalent.**

	km <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup> kgN-N <sub>2</sub> O. an <sup>-1</sup>	10 <sup>3</sup> kgC-CH <sub>4</sub> . an <sup>-1</sup>
ZH	10000*	500 - 800	400 - 4000
Réseau hydro	282.8	100 - 200	150-250
<b>Σ Emissions RH et ZH</b>		<b>600 - 1000</b>	<b>550-4250</b>
Sols	59928	10400	-9340
Cheptel		1000	220000
<b>Σ Emissions directes</b>		<b>11400</b>	<b>210 000</b>
Σ Emissions		12 500	220 000
% RH et ZH		≈ 10%	≈ 1%
<b>10<sup>6</sup> T CO<sub>2</sub> équiv an<sup>-1</sup></b>		<b>5.83</b>	<b>6.45</b>

## 4 Discussion et conclusion

Nous avons désormais un jeu de données important pour quantifier les émissions de N<sub>2</sub>O et de CH<sub>4</sub> dans le réseau hydrographique. Il apparaît clairement, tant pour le N<sub>2</sub>O que le CH<sub>4</sub>, une variation saisonnière, une variation en fonction de l'ordre, et pour le N<sub>2</sub>O une variation en fonction de l'occupation des terres.

Les mesures d'émission de N<sub>2</sub>O et en CH<sub>4</sub> effectuées dans le bassin de Orgeval, sur des terres cultivées, en forêt et en prairies (Vilain et al., 2010) ont été utilisées pour calculer les émissions à l'échelle du bassin de la Seine, ce qui est certainement osé. Le logiciel AI-PresHume permet d'illustrer cartographiquement la spatialisation de ces émissions en fonction des grandes classes d'occupation des sols. Il est important de mentionner que les synthèses bibliographiques effectuées pour les deux éléments (N<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub>) conduisent à des résultats équivalents. Par ailleurs, le bilan de N<sub>2</sub>O établi à partir des fertilisants (Garnier et al., 2006), confortent les chiffres fournis ici.

Les émissions directes de N<sub>2</sub>O par les sols agricoles cultivés sont de loin les plus élevées, d'une part parce que les émissions spécifiques sont les plus élevées et surtout parce que les terres cultivées occupent la plus grande superficie du bassin (36000 km<sup>2</sup>). Toutefois les émissions indirectes par le réseau hydrographique et les zones humides, de l'ordre de 10% des émissions directes, ne sont pas négligeables.

En ce qui concerne le méthane, quelques soient les cultures, les sols étudiés dans le bassin de la Seine ont tendance à se comporter plus comme un puits pour le méthane (oxydation), avec une variabilité importante autour de zéro. En revanche, les prairies et forêts sont systématiquement un puits, ce qui devrait conduire à une multiplication des études pour approfondir la connaissance des processus de séquestration du carbone et d'émissions de méthane afin de proposer des modes d'occupation des sols et de pratiques agricoles qui réduisent les gaz à effet de serre. Par ailleurs les émissions de CH<sub>4</sub> dans un contexte de changement climatique (cf. les modifications de température mais aussi des conditions hydrologiques des sols) représentent aussi un enjeu majeur (Deppe et al., 2010). Bien que l'élevage ait été largement réduit au profit des cultures céréalières dans le bassin de la Seine, les émissions directes de CH<sub>4</sub> restent essentiellement dues à l'élevage. Les émissions de CH<sub>4</sub> par le réseau hydrographique et les zones humides ne représentent qu'environ 1% des émissions totales.



Les émissions des GES agricoles, directes par les sols ou indirectes par les réseaux hydrographiques et les zones ripariennes) sont donc importantes. Toutefois, selon Vergé et al. (2007), l'ensemble des émissions agricoles CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> et tous les entrants et sortants du système de production doivent être considérés, car le cheptel ne peut être séparé de ses déjections, mais pas non plus de sa nourriture, et de l'énergie utilisée pour la produire. C'est ainsi que nous avons estimé grossièrement la quantité de GES associée à la consommation de fuel, à 0.1 % des 12.3 10<sup>6</sup> equiv-CO<sub>2</sub> (CH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub>O). En calculant rapidement l'énergie nécessaire à la production d'engrais, les émissions correspondantes sont de l'ordre de 10 %.

## 5 Références bibliographiques

- Abril, G., Iversen, N., 2002. Methane dynamics in a shallow non-tidal estuary (Randers Fjord, Denmark). *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 230, 171–181.
- Abril, G., Guérin, F., Richard, S., Delmas, R., Galy-Lacaux, C., Gosse, P., Tremblay, A., Varfalvy, L., dos Santos, M.A., Matvienko, B., 2005. Carbon dioxide and methane emissions and the carbon budget of a 10-year old tropical reservoir (Petit Saut, French Guiana). *Glob.Biogeochem. Cycles* 19, GB4007. doi:10.1029/2005GB002457.
- Beven, K. J., Kirkby, M. J. (1979) A physically based, variable contributing area model of hydrology.. *Hydrol. Sci. Bull* 24:1 , pp. 43-69.
- Billen G. & Garnier J. (1999). Nitrogen transfers through the Seine drainage network: a budget based on the application of the Riverstrahler model. *Hydrobiologia*, 410: 139-150.
- Billen G., Garnier J., Ficht A. & Cun C. (2001c). Modelling the response of water quality in the Seine Estuary to human activity in its watershed over the last 50 years. *Estuaries*, 24(6) : 977-993.
- Billen, G., Garnier, J., Némery, J., M. Sebilo, A. Sferratore S. Barles, P. Benoit & M. Benoit (2007) Nutrient transfers through the Seine river continuum: mechanisms and long term trends. *The Science of the Total Environment*, 375: 80–97
- Billen G., Silvestre M., Barles S., Mouchel J.M., Garnier J., Curie F., Boët Ph. 2009. Le bassin de la Seine. Découvrir les fonctions et les services rendus par le système Seine. PIREN-Seine, Fascicule, N° ISBN : 978-2-918251-00-2. 51p.
- Billen, G., Thieu, V., Garnier, J., Silvestre, M. (2009). Modelling the N cascade in regional watersheds: The case study of the Seine, Somme and Scheldt rivers. *Agric. Ecosyst. Environ.*, doi:10.1016/j.agee.2009.04.018
- Borges, A., Vanderborcht, J.P., Schiettecatte, L.S., Gazeau, F., Ferron-Smith, S., Delille, B., Frankignoulle, M., 2004. Variability of the gas transfer velocity of CO<sub>2</sub> in a macrotidal estuary (the Scheldt). *Estuaries* 27, 593-603.
- Cicerone, R. J., and R. S. Oremland (1988), Biogeochemical aspects of atmospheric methane, *Global Biogeochem. Cycles*, 2(4), 299–327.
- Curie F., S. Gaillard, A. Ducharne, H. Bendjoudi (2007). Geomorphological methods to characterise wetlands at the scale of the Seine watershed *The Science of the Total Environment*, 375 :59-68
- Deppe M., • Knorr K-H., McKnight, D. M., Blodau C. (2010). Effects of short-term drying and irrigation on CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> production and emission from mesocosms of a northern bog and an alpine fen. *Biogeochemistry*, DOI 10.1007/s10533-010-9406-9
- Garnier J., Cébron A., Tallec G., Billen G., Sebilo M, Martinez A. (2006). Nitrogen behaviour and nitrous oxide emission in the tidal Seine River estuary (France) as influenced by human activities in the upstream watershed. *Biogeochemistry*, 77: 305 - 326
- Garnier, J., G. Billen, A. Cébron (2007). Modelling nitrogen transformations in the lower Seine river and estuary (France): impact of wastewater release on oxygenation and N<sub>2</sub>O emission. *Hydrobiologia*, 588: 291-302
- Garnier J., Billen G., Vilain G., Martinez A., Mounier E., Silvestre M., Toche F. (2009). Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) in the Seine river and basin: observations and budgets. *Agric. Ecosyst. Environ.* 133 : 223–233. doi:10.1016/j.agee.2009.04.024.
- Garnier J.A., E.M. Mounier A.M. Laverman, G. Billen (2010). Potential denitrification and N<sub>2</sub>O production in the sediments of the Seine River drainage network (France). *Journal of Environmental quality*, 39: 449-459.

- Guérin F., Abril G., de Junet A., Bonnet M-P. (2008). Anaerobic decomposition of tropical soils and plant material: Implication for the CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> budget of the Petit Saut Reservoir. *Applied Geochemistry* 23, 2272–2283.
- IPCC, 2000. Intergovernmental Panel on Climate Change: Good practice guidance and uncertainty in national greenhouse gas inventories. Section 4: Agriculture. 94 pp. <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gp/gpg-bgp.htm>.
- IPCC, 2006. Intergovernmental Panel on Climate Change: Guidelines for national greenhouse gas inventories. Volume 4: Agriculture, Forestry and Other Land Use. 87 pp
- Hutchinson, G. L., Livingston, G. P., 1993. Use of chamber systems to measure trace gas fluxes. ASA special publication (USA).
- Nirmal Kumar J. I., Viyol S.V. (2009). Short-term diurnal and temporal measurement of methane emission in relation to organic carbon, phosphate and sulphate content of two rice fields of central Gujarat, India. *Paddy Water Environ* 7:11–16. DOI 10.1007/s10333-008-0147-5
- Rasmussen, R. A., Khalil, M. A. K. 1984. Atmospheric methane in the recent and ancient atmospheres: concentrations, trends, and interhemispheric gradient. *J. Geophys. Res.* 89, 11599-1 1605
- Thiere G., Stadmark J., Weisner S. E.B. (2009). Nitrogen retention versus methane emission: Environmental benefits and risks of large-scale wetland creation. *Ecological Engineering*, in press.
- Thieu, V. Billen, G., Garnier, J., 2009. Nutrient transfer in 3 contrasting N-W European watersheds: The Seine, Somme and Scheldt rivers. A comparative application of the Seneque/Riverstrahler model. *Water Res.* 1-15.
- Vergé, X., Dyer, J.A., Desjardins, R.L., Worth, D., 2007. Greenhouse gas emissions from the Canadian dairy industry during 2001. *Agr. Syst.* 94 (3), 683–693.
- Vergé, X., Dyer, J.A., Desjardins, R.L., Worth, D., 2009. Greenhouse gas emissions from the Canadian pork industry. *Livestock Science* 121 (2009) 92–101
- Vermorel, M., Jouany, J., Eugène, M., Sauvant, D., Noblet, J., et Dourmad, J., 2008. Evaluation quantitative des émissions de méthane entérique par les animaux d'élevage en 2007 en France. *INRA Productions Animales* 21, 403-418
- Vilain G., Garnier J., Tallec G., Cellier P. (2010). Effect of slope position and landuse on nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) emissions (Seine Basin, France). *Agric. Forest Meteorol.* doi:10.1016/j.agrformet.2010.05.004
- Wanninkhof, R. N., 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal Geophys. Res.* 97, 7373-7382.
- Weiss, R. F., Price, B. A., 1980. Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Mar. Chem.* 8, 347-359.
- Wuebbles, D. J. and Hayhoe, K. (2002). Atmospheric methane and global change, *Earth-Sci. Rev.*, 57, 177–210, doi:10.1016/S0012-8252(01)00062-9, 3202, 3204, 3206, 3207