



HAL
open science

Prise en compte de la variabilité spatio-temporelle des émissions d'ammoniac liées à la fertilisation azotée en France et développement de métamodèles prédictifs

Maharavo Ramanantenasoa

► **To cite this version:**

Maharavo Ramanantenasoa. Prise en compte de la variabilité spatio-temporelle des émissions d'ammoniac liées à la fertilisation azotée en France et développement de métamodèles prédictifs. *Ecologie, Environnement*. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLA027 . tel-02122587

HAL Id: tel-02122587

<https://theses.hal.science/tel-02122587>

Submitted on 7 May 2019

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.

Prise en compte de la variabilité spatio-temporelle des émissions d'ammoniac liées à la fertilisation azotée en France et développement de métamodèles prédictifs

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay préparée à
l'Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement
(AgroParisTech)

École doctorale n°581
Agriculture, alimentation, biologie, environnement et santé (ABIES)
Spécialité de doctorat: Sciences de l'environnement

Thèse présentée et soutenue à Paris, le 26 novembre 2018, par

Mme Maharavo Marie Julie RAMANANTENASOA

Composition du Jury :

M. Benoît GABRIELLE Professeur, AgroParisTech	Président
Mme Edith LE CADRE Professeure, AgroCampus Ouest SAS	Rapporteuse
M. Robert FAIVRE Directeur de Recherche, INRA	Rapporteur
M. Thomas EGLIN PhD Ingénieur, ADEME	Examineur
Mme Laurence ROUIL PhD Ingénieur, INERIS	Examinatrice
M. David Makowski Directeur de Recherche, INRA	Directeur de thèse
Mme Sophie GENERMONT Chargée de Recherche, INRA	Encadrante de thèse
Mme Carole BEDOS Chargée de Recherche, INRA	Co-encadrante invitée
M. Jean-Marc GILLIOT Maître de Conférences, AgroParisTech	Co-encadrant invité

A ma chère famille

Remerciements

Au terme de cette thèse, je ne saurais remercier le Dieu tout Puissant pour tout le bien qu'il m'a fait, la force que j'ai pu trouver à travers ma foi en Lui pour surmonter toutes les difficultés.

Je voudrais remercier grandement mon directeur de thèse, David MAKOWSKI, Directeur de Recherche INRA, mon encadrante de thèse, Sophie GENERMONT, Chargée de Recherche INRA, et mes co-encadrants de thèse, Carole BEDOS, Chargée de Recherche INRA, et Jean-Marc GILLIOT, Maître de Conférence AgroParisTech pour toute leur aide. Je suis ravie d'avoir travaillé en leur compagnie car outre leur appui scientifique, ils ont toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse.

J'adresse tous mes remerciements à Edith LE CADRE, Professeure AgroCampus Ouest SAS, ainsi qu'à Robert FAIVRE, Directeur de Recherche INRA, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse.

Je tiens à remercier Thomas EGLIN, PhD Ingénieur ADEME, pour avoir accepté de suivre cette thèse, d'être membre du comité de pilotage et de participer au jury de thèse.

Je remercie également Benoît GABRIELLE, Professeur AgroParisTech et Laurence ROUIL, Ingénieur INERIS, pour l'honneur qu'ils me font d'être dans mon jury de thèse.

J'exprime ma gratitude à Etienne MATHIAS, Ingénieur CITEPA, Bertrand IOOS, Ingénieur EDF, Merlin KELLER, Ingénieur EDF, Virginie PARNAUDEAU, Ingénieur INRA et à Philippe EVEILLARD, Directeur Agriculture Environnement UNIFA, qui ont bien voulu être membre du comité de pilotage de ma thèse.

Je tiens à remercier Edith MARTIN, Consultant QUANTIS (ancienne Ingénieure CITEPA) et Anaïs DURAND, Ingénieure CITEPA qui m'ont transmis des informations sur les inventaires officiels d'émissions d'ammoniac en France qui étaient nécessaires à l'élaboration de la thèse.

Je remercie également Catherine MIGNOLET, PhD Ingénieur INRA, Olivier MAURY, Ingénieur INRA, pour leurs aides précieuses dans la réalisation des traitements des données sur les pratiques culturales qui étaient essentielles à l'élaboration de la thèse.

Je remercie Karine DUFOSSE, PostDoc INRA et Gabriel MAUCHAMP, stagiaire INRA pour leurs interactions sur les données pratiques culturales, les métamodèles et le logiciel R.

Mes remerciements s'adressent aussi au département Environnement et Agronomie de l'INRA et à l'ADEME pour le financement de la thèse.

Je suis également reconnaissante envers tous les fournisseurs des données utilisées pour élaborer la thèse : Service de Statistique et de la Prospective (SSP) du Ministère de l'Agriculture, Météo-France, Union des Industries de la Fertilisation (UNIFA), Agence de Service et de Paiement (ASP) et Observatoire du Développement Rural (ODR).

Enfin, il m'est impossible d'oublier le personnel du pôle Eco&Phy de l'UMR ECOSYS INRA Grignon, avec qui j'ai partagé mon stage de Master, mes expériences professionnelles Ingénieur de Recherche INRA et notamment ces années de thèse.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	5
LISTE DES ABREVIATIONS	10
LISTE DES FIGURES	14
LISTE DES TABLEAUX	18
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR LA VOLATILISATION D'AMMONIAC	20
PRESENTATION DU CHAPITRE I	20
1. ENJEUX SANITAIRES, ENVIRONNEMENTAUX ET ECONOMIQUES LIES A LA VOLATILISATION D'AMMONIAC	21
1.1. ETATS DES LIEUX ET SOURCES DES EMISSIONS MONDIALES D'AMMONIAC	21
1.2. IMPACTS SANITAIRES, ENVIRONNEMENTAUX ET ECONOMIQUES DES EMISSIONS D'AMMONIAC.....	25
1.3. CONTEXTE REGLEMENTAIRE SUR LES EMISSIONS D'AMMONIAC	27
1.4. OBJECTIFS OPERATIONNELS EN LIEN AVEC LES ESTIMATIONS D'EMISSIONS D'AMMONIAC	29
2. LES MODELES DE VOLATILISATION D'AMMONIAC AU CHAMP.....	31
2.1. RAPPEL SUR LE PROCESSUS ET LES FACTEURS DETERMINANT LA VOLATILISATION D'AMMONIAC AU CHAMP.....	31
2.2. LES MODELES DE VOLATILISATION D'AMMONIAC AU CHAMP	34
2.2.1. <i>Les facteurs d'émissions</i>	34
2.2.2. <i>Les modèles empiriques</i>	35
2.2.3. <i>Les modèles de processus</i>	35
2.2.4. <i>Conclusion sur les modèles</i>	36
2.3. LES INVENTAIRES NATIONAUX D'EMISSIONS D'AMMONIAC	36
2.3.1. <i>Les inventaires de niveaux 1 et 2</i>	36
2.3.2. <i>Les inventaires de niveau 3</i>	37
3. OBJECTIFS ET DEMARCHE DE LA THESE	38
3.1. OBJECTIFS DE LA THESE	38
3.2. ETAT DE L'ART SUR LES METAMODELES	39
3.3. QUESTIONS DE RECHERCHE.....	43

3.4. DEMARCHE DE RECHERCHE.....	43
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	47
REFERENCES WEBOGRAPHIQUES.....	55
CHAPITRE II : A NEW FRAMEWORK TO ESTIMATE SPATIO-TEMPORAL AMMONIA EMISSIONS DUE TO NITROGEN FERTILIZATION IN FRANCE	56
PRESENTATION DU CHAPITRE II.....	56
RESUME.....	57
HIGHLIGHTS.....	59
ABSTRACT.....	59
1. INTRODUCTION	60
2. MATERIALS AND METHODS.....	62
2.1. GENERAL FRAMEWORK.....	62
2.2. THE VOLT' AIR MODEL.....	64
2.2.1. Volt'Air description.....	64
2.2.2. Volt'Air application domain.....	64
2.2.3. Volt'Air evaluation.....	65
2.2.4. Volt'Air input variables.....	66
2.3. INPUT DATA SOURCES AND PROCESSING.....	67
2.3.1. Pedo-climatic conditions.....	68
2.3.2. Nitrogen fertilization.....	68
2.4. DYNAMIC MODELLING.....	69
2.5. COMPARISON WITH THE FRENCH NATIONAL INVENTORY.....	70
2.5.1. Activity data for the French national inventory.....	70
2.5.2. Comparison between French national inventory and CADASTRE_NH ₃	71
3. RESULTS AND DISCUSSION.....	72
3.1. TEMPORAL DYNAMIC OF AMMONIA EMISSIONS.....	72
3.2. NITROGEN APPLIED.....	73
3.2.1. Annual N and TAN applications.....	74
3.2.2. Regional distributions of fertilization rates.....	77

3.3. AMMONIA EMISSIONS	78
3.4. AMMONIA EMISSION FACTORS.....	80
4. CONCLUSION AND PERSPECTIVES	81
ACKNOWLEDGMENTS.....	84
REFERENCES	85
CHAPITRE III : METAMODELS FOR ESTIMATING AMMONIA VOLATILIZATION FROM NITROGEN FERTILIZER AND MANURE APPLICATIONS	90
PRESENTATION DU CHAPITRE III.....	90
RESUME	91
HIGHLIGHTS.....	93
ABSTRACT.....	93
1. INTRODUCTION	94
2. MATERIALS AND METHODS.....	95
2.1. THE VOLT' AIR MODEL	95
2.2. SIMULATED DATASETS USED TO DEVELOP THE METAMODELS	95
2.3. INPUTS OF THE METAMODELS	97
2.4. TYPES OF METAMODEL.....	98
2.5. SELECTION OF METAMODELS	100
2.6. COMPARISON OF METAMODELS AT THE REGIONAL SCALE	102
3. RESULTS	102
3.1. COMPARISON OF VOLT' AIR AND METAMODEL OUTPUTS	102
3.2. CHARACTERISTICS OF SELECTED METAMODELS	107
4. DISCUSSION - CONCLUSION	111
REFERENCES	114
WEB REFERENCES	118

CHAPITRE IV : METAMODELES DE VOLT’AIR POUR ESTIMER LES EMISSIONS D’AMMONIAC EN FONCTION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES ENGRAIS	119
PRESENTATION DU CHAPITRE IV	119
RESUME	120
1. INTRODUCTION	121
2. MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	123
2.1. LE MODÈLE VOLT’ AIR	123
2.2. DONNEES SIMULEES UTILISEES POUR CONSTRUIRE LES METAMODELES.....	123
2.3. SORTIE ET ENTREES DES METAMODELES.....	127
2.4. DEVELOPPEMENT ET SELECTION DES METAMODELES	131
2.5. ILLUSTRATION DE L’UTILISATION DES METAMODELES	131
3. RÉSULTATS.....	132
3.1. COMPARAISON ET SELECTION DES METAMODELES	132
3.2. TAUX D’EMISSION D’AMMONIAC PAR TYPE D’ENGRAIS.....	138
4. DISCUSSION-CONCLUSION	142
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	145
REFERENCES WEBOGRAPHIQUES.....	147
CHAPITRE V : DISCUSSION ET CONCLUSION GENERALE	148
PRESENTATION DU CHAPITRE V	148
1. CAPACITE DE CADASTRE_NH₃ A REPRESENTER LA DYNAMIQUE SPATIO-TEMPORELLE DES EMISSIONS D’AMMONIAC	149
2. PREDIRE LES EMISSIONS D’AMMONIAC DES ENGRAIS AZOTES AVEC DES MODELES SIMPLES	150
3. VERS UN APPUI AUX POLITIQUES DE REDUCTION DES EMISSIONS D’AMMONIAC	152
4. FOURNIR DES DONNEES/MODULES POUR LES OUTILS D’AIDE A LA DECISION ET LES MODELES DE QUALITE DE L’AIR	152

5. PERSPECTIVES	153
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	155
ANNEXES	156
A. ANNEXES OF CHAPTER II	156
ANNEX A1. A COMPARATIVE EVALUATION OF THE EMEP TIER 2 EF AND VOLT ³ AIR	156
1. <i>Material and Method</i>	156
2. <i>Results</i>	159
3. <i>Conclusion</i>	160
<i>References</i>	160
ANNEX A2. PROCESSING THE CULTURAL PRACTICES SURVEY DATA TO CALCULATE N FERTILIZATION AMOUNTS AND TIMING	162
<i>References</i>	163
B. ANNEXES OF CHAPTER III.....	164
ANNEX B1. LIST OF THE INPUT VARIABLES IN THE SELECTED METAMODELS	164
ANNEX B2. CORRELATIONS BETWEEN THE VARIABLES USED IN THE METAMODELS	171

LISTE DES ABREVIATIONS

ADEME	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
AGRESTE	Acronyme du service de la statistique, de l'évaluation et de la prospective agricole.
AHC	Ascendant Hierarchical Classification (Classification hiérarchique ascendante)
ANR	National Research Agency (Agence Nationale de la Recherche)
ASP	Agence de Service et de Paiement
CASD	Centre d'accès sécurisé aux données
CEC	Capacité d'échange cationique
CH ₄	Méthane
CITEPA	Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique
COMIFER	Comité Français d'Étude et de Développement de la Fertilisation Raisonnée
CORD	Châlons Oilseed Rape Database (Base de données sur le colza oléagineux de Châlons)
COVNM	composés organiques volatiles non méthaniques
da	Densité Apparente
DNDC-CAPRI	DeNitrification–DeComposition - Common Agricultural Policy Regional Impact
ECETOC	European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals (Centre européen d'écotoxicologie et de toxicologie des produits chimiques)
ECLAIRE	Effects of Climate Change on Air Pollution Impacts and Response Strategies for European Ecosystems
EDGAR	Emissions Database for Global Atmospheric Research
EF	Emission Factor (Facteur d'Emission, FE)
EMEP/EEA	European Monitoring and Evaluation Programme/European Environment Agency (Programme européen de suivi et d'évaluation / Agence européenne pour l'environnement)
ESDB	European Soil DataBase (Base de données européenne sur les sols)
EU	European Union (Union Européenne, UE)
FAO	Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture

FYM	Farmyard manure (fumier de ferme)
GAM	Generalized Additive Model (Modèle additif généralisé)
GNFR	Gridded aggregated Nomenclature For Reporting (Nomenclature sectorielle agrégée pour le rapport d'émissions)
GIS	Geographical Information System (Système d'Information Géographique, SIG)
HWSD	Harmonized World Soil Database of the Food and Agriculture Organization (Base de données mondiale harmonisée sur les sols)
IDA	<i>Integrated Database model for Agricultural Emissions</i> (Modèle de base de données intégrées pour les émissions agricoles)
INRA	Institut National de la Recherche Agronomique
INS	Inventaire National Spatialisé
ISPRA	Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (Institut supérieur de protection de l'environnement et de recherche)
LASSO	Least Absolute Shrinkage and Selection Operator
LM	Linear Model (Modèle Linéaire)
LPIS	Land Parcel Identification System (Registre Parcellaire Graphique, RPG)
LRTAP	Long-Range Transboundary Air Pollution (Pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, PATLD)
MAE	Mean Absolute Error (Erreur absolue moyenne)
MCA	Multiple Correspondence Analysis (Analyse de correspondance multiple)
MM_SAR	Meta-modèle with the lowest RMSEP_SBS (Meta-modèle avec le plus bas RMSEP_SBS)
MM_YEAR	Meta-modèle with the lowest RMSEP_YBY (Meta-modèle avec le plus bas RMSEP_YBY)
N	Azote
N ₂ O	Protoxyde d'azote
NECD	National Emission Ceilings Directive (Directive sur les plafonds d'émission nationaux)
NEMA	<i>National Emission Model for Ammonia</i> (Modèle national d'émission d'ammoniac)
NH ₃	Ammoniac

NH ₄ ⁺	Ion ammonium
NH ₄ NO ₃	Ammonitrate
NO	Oxyde d'azote
NO ₃ ⁻	Ion nitrate
NUTS	<i>Nomenclature of Territorial Units Statistics</i> (Nomenclature des Unités Territoriales Statistiques)
ODR	Observatoire du Développement Rural
OLS	Ordinary Least Squares (moindres carrés ordinaires)
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PCR	Principal Component Regression (régression en composantes principales)
PLSR	Partial least squares Regression (Régression partielle des moindres carrés)
PREPA	Plan National de Réduction des Emissions de Polluants Atmosphériques
PRO	Produits Résiduaire Organiques
RF	Random Forest (forêt aléatoire)
RMAE	Relative Mean Absolute Error (erreur absolue moyenne relative)
RMSE	Root Mean Squared Error (erreur quadratique moyenne)
RMSEP_SBS	Root Mean Square Error of Prediction obtained with a Small Agricultural Region-by-Small Agricultural Region cross validation (Erreur quadratique moyenne de prédiction obtenue avec une validation croisée de Petite Région Agricole en Petite Région Agricole, RMSEP_PRA)
RMSEP_YEAR	Root Mean Square Error of Prediction obtained with a year-by-year cross validation (Erreur quadratique moyenne de prédiction obtenue avec une validation croisée d'année en année)
RRMSE	Relative Root Mean Squared Error (erreur quadratique moyenne relative)
RRMSEP_SBS	Relative Root Mean Square Error of Prediction obtained with a Small Agricultural Region-by-Small Agricultural Region cross validation (Erreur quadratique moyenne relative de prédiction obtenue avec une validation croisée de Petite Région Agricole en Petite Région Agricole, RRMSEP_PRA)
RRMSEP_YEAR	Relative Root Mean Square Error of Prediction obtained with a year-by-year cross validation (Erreur quadratique moyenne relative de prédiction obtenue avec une validation croisée d'année en année)
SAFRAN	Système d'Analyse Fournissant des Renseignements Atmosphériques à la Neige.

SAR	Small Agricultural Region (Petite Region Agricole, PRA)
SiSPAT	Soil-Vegetation-Atmosphere Transfer model (Modèle de transfert sol-végétation-atmosphère)
SSP	Service de la Statistique et de la Prospective
TAN	Total Ammoniacal Nitrogen
UNECE	United Nations Economic Commission for Europe (Commission économique pour l'Europe des Nations unies, CEE-ONU)
UNIFA	Union des Industries de la Fertilisation
WHO	World Health Organization (Organisation mondiale de la santé, OMS)

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

- Figure 1:** (a) Variabilité spatiale des émissions anthropiques (élevage, engrais, combustion de la biomasse et consommation de carburant) mondiales d’ammoniac sur la base du JRC / PBL (2012) et Riddick et al. (2012) (oiseaux de mer). Les émissions des sources naturelles (océans, humains, animaux de compagnie, sols naturels et autres animaux sauvages ne sont pas cartographiées. (b) Contribution des différentes sources aux émissions annuelles. Source : (Sutton et al., 2013).....22
- Figure 2:** Evolution des émissions d’ammoniac de l’Union Européen (UE 28) entre 1990 et 2016 (kt). Les données présentées correspondent à des données d’inventaires nationaux des émissions des pays dans la zone d’activité du programme *European Monitoring and Evaluation Programme*. Source : www.ceip.at/ms/ceip_home1/ceip_home/data_viewers.....24
- Figure 3 :** Comparaison des émissions nationales d’ammoniac (en kt) en Europe en 2016. Les données présentées correspondent à des données d’inventaires nationaux des émissions des pays dans la zone d’activité du programme *European Monitoring and Evaluation Programme*.....24
- Figure 4:** Carte globale des concentrations moyennes annuelles de particules fines (PM_{2,5}) ambiantes (extérieures) en µg m⁻³ en 2016. Source : (WHO, 2018).....25
- Figure 5:** Equilibre physico-chimique conduisant à la volatilisation de l’ammoniac.....32

CHAPITRE II

- Figure 6:** General flowchart of CADASTRE_NH₃ to estimate spatial and temporal NH₃ emissions due to N fertilization.62
- Figure 7:** a) Daily amount of total nitrogen (N) applied and b) Simulated ammonia (NH₃) emissions due to N fertilization of arable crops and grasslands in Rhône-Alpes in 2005-06. The simulated NH₃ emissions were averaged over seven consecutive days.73
- Figure 8:** Regional distribution of N fertilization in France estimated using (a) the CITEPA approach for 2006 and (b) the CADASTRE_NH₃ approach for 2005-06. The size of each pie chart in a given region is proportional to the amount of the TAN applied as shown by the numbers below the names of the regions. For example, in (b) 178.6 kt TAN were applied in Centre, and 9.9 kt TAN in Provence-Alpes-Côte d’Azur. For the CITEPA figures, the share of organic manure use in each pie chart includes only the amounts of livestock manure produced per region; the amounts of sewage sludge and imported livestock manure were computed at national level.78
- Figure 9:** Regional distribution of NH₃ emissions for mineral fertilizers and organic manure in France estimated using (a) the CITEPA approach for 2006 and (b) the CADASTRE_NH₃ approach for 2005-06. The size of each pie chart in a given region is proportional to the amount of NH₃ emitted and indicated by the numbers below the names of the regions. For example, in (b) 32.1 kt

NH₃ were emitted in Centre, and 2 kt NH₃ in Limousin. For the CITEPA approach, the proportion of NH₃ emissions from organic manure applications in each pie chart only includes the emissions from applications of livestock manure produced per region; the emissions from applications of sewage sludge and imported livestock manure are computed at the national level and not at the regional one. 79

CHAPITRE III

Figure 10: Metamodeling selection procedure. This four-step approach is applied for each type of fertilizer for each region and at the national scale. The selected models are those minimizing the root mean square error of prediction (RMSEP) computed by cross-validation. Two types of cross-validation are implemented, i.e., by removing each small agricultural region (SAR) in turn, or each year in turn. The two cross-validations lead to two different RMSEPs (RMSEP_SBS and RMSEP_YBY, respectively). Two sets of inputs were considered: Set 1 with the original variables, and Set 2 including in addition quadratic terms and interactions. LM1-LM2: ordinary linear models (with/without quadratic and interaction terms). LASSO1-LASSO2: LASSO regression models (with/without quadratic and interaction terms). PLSR1-PLSR2: PLSR regression models (with/without quadratic and interaction terms). RF: random forest. GAM: generalized additive models. 101

Figure 11: Comparison of RMSEP by (a) SAR-by-SAR cross-validation and (b) year-by-year cross-validation, obtained for each region and each type of fertilizer with metamodels fitted at the regional and France scales. 103

Figure 12: Root Mean Square Error of Prediction (RMSEP) of the best metamodels selected per type of fertilizer per region. The letters R and F refer to the regional and France metamodel, respectively, for each fertilizer type. The percentages indicate the relative root mean square error of prediction (RRMSEP) of each metamodel (i.e., RMSEP/mean of emission rates). 104

Figure 13: Scatter plot of metamodels selected by year-by-year cross-validation versus Volt'Air simulated emission rates (in kg N.kg⁻¹ N). The letters R and F stand for regional and France metamodel, respectively, for each fertilizer type. 105

Figure 14: Distributions of the nitrogen emission rate calculated with the metamodels selected by year-by-year cross validation (MM_YEAR) and with the process-based model Volt'Air (in kg.kg⁻¹ N). Each box-plot describes the minimum, 1st quartile, median, 3rd quartile and maximum values of the emission rates over the considered site*crop*fertilization*year. 106

CHAPITRE IV

Figure 15: Comparaison des erreurs quadratiques moyennes de prédiction (RMSEP) par (a) une validation croisée de petite région agricole (PRA)-par-PRA et (b) une validation croisée année-par-année, obtenue pour chaque série de variables d'entrée et chaque période de temps avec les

métamodèles ajustés en France. Les pourcentages indiquent la valeur relative de l'erreur quadratique moyenne de prédiction (RRMSEP) de chaque métamodèle (i.e., RMSEP / moyenne des taux d'émission). 133

Figure 16: Comparaison des erreurs quadratiques moyennes de prédiction (RMSEP) par (a) une validation croisée de petite région agricole (PRA)-par-PRA et (b) une validation croisée année-par-année, obtenue pour chaque série de variables d'entrée et chaque période de temps avec les métamodèles ajustés en Rhône-Alpes. Les pourcentages indiquent la valeur relative de l'erreur quadratique moyenne de prédiction (RRMSEP) de chaque métamodèle (i.e., RMSEP / moyenne des taux d'émission). 134

Figure 17: Valeurs des taux d'émission de NH_3 prédits par les métamodèles sélectionnés et par le modèle Volt'Air (en $\text{kg N.kg}^{-1} \text{N}$). RRMSEP_PRA et RRMSEP_ANNEE indiquent les valeurs des erreurs quadratiques moyennes de prédiction des métamodèles, RRMSEP_PRA et RRMSEP_ANNEE sont les valeurs relatives correspondantes (i.e. RRMSEP / moyenne des taux d'émission). 136

Figure 18: Diagramme d'influence des variables d'entrée dans les métamodèles sélectionnés en (a) France et (b) Rhône-Alpes. Les pourcentages indiquent les valeurs normalisées des mesures standardisées de l'importance de chaque variable (i.e., mesure de l'importance de chaque variable / somme des mesures de l'importance de toutes les variables). 137

Figure 19 : Distributions du taux d'émission d'azote par type d'engrais calculées avec les métamodèles sélectionnés en a) France, b) Bretagne, c) Champagne-Ardenne, d) Ile-de-France et e) Rhône-Alpes et avec le modèle de processus Volt'Air (en $\text{kg.kg}^{-1} \text{N}$). Chaque boîte à moustache décrit les valeurs minimales, 1^{er} quartile, médiane, 3^{ème} quartile et maximum des taux d'émission pour l'ensemble des combinaisons site * culture * fertilisation * année par zone géographique. 140

Figure 20 : Distributions du taux d'émission d'azote pour trois nouveaux engrais (ammonitrate de calcium, digestat et compost animal) calculées avec les métamodèles sélectionnés par zone géographique (en $\text{kg.kg}^{-1} \text{N}$). Chaque boîte à moustache décrit les valeurs minimales, 1er quartile, médiane, 3ème quartile et maximum des taux d'émission pour l'ensemble des combinaisons site * culture * fertilisation * année par zone géographique. 141

ANNEXES

Figure 21: Correlations between the variables used in the metamodels for (a) N solution, (b) cattle FYM and (c) pig slurry for the time-period 30 days after application in France. The values of the correlation coefficients are represented by both the color and the size of the circles, i.e., the higher the values, the larger the circles, and the positive correlations are displayed in blue and the negative correlations in red. Y is the response variable (N emission rate in $\text{kg N.kg}^{-1} \text{N}$) and X_i ($1 < i < 17$) the explanatory variables. X1: Latitude ($^\circ$), X2: Longitude ($^\circ$), X3: Date of N application (Number of days from the origin 01/01/2005), X4: Soil initial water content (g.kg^{-1} of dry soil), X5: Soil pH, X6: Soil clay content (g.kg^{-1} of dry soil), X7: Soil silt content (g.kg^{-1} of dry soil), X8: Soil organic carbon content (g.kg^{-1} of dry soil), X9: Soil bulk density (kg.m^{-3}), X7: Mean air temperature (K), X11:

Maximum air temperature (K), X12: Minimum air temperature (K), X13: Cumulative rainfall (mm), X14: Wind speed (m.s^{-1}), X15: Relative air humidity (%), X16: Incident solar radiation (W.m^{-2}), X17: Dose of application (kg N.ha^{-1}). Several inputs have high positive correlation, especially the weather variables, and other inputs have high negative correlation, especially the soil characteristic variables. No input has very high correlation with the output; soil pH and the weather variables are the ones most correlated with the output. 171

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau 1: Engagements nationaux de réduction des émissions d'ammoniac (NH ₃) par rapport à l'année de référence 2005.	28
Tableau 2: Les principaux facteurs déterminant la volatilisation de l'ammoniac au champ	33
Tableau 3: Résumé de l'approche par Facteur d'Emission (FE) Tier 1 et Tier 2 du Guidebook EMEP 2016. Emissions (NH ₃) = FE * Activités.	36

CHAPITRE II

Table 4: List of input variables used by the Volt' Air model	66
Table 5: Sources and characteristics of input data collected. Years at which the input data are available are indicated.....	67
Table 6: TAN:N ratio used by the two methodologies, CADASTRE_NH ₃ for the crop year 2005-06 and CITEPA for 2006. As one organic product per crop X region couple was kept, only 5 types of organic manure were used in CADASTRE_NH ₃	71
Table 7: Amounts of N fertilizer and manure applied in France and associated NH ₃ emissions estimated using the CADASTRE_NH ₃ approach for 2005-06 and the CITEPA approach for 2006..	74
Table 8: Amounts of TAN applied for organic manure in France and associated NH ₃ emissions estimated using the CITEPA approach for 2006 and the CADASTRE_NH ₃ approach for the crop year 2005-06 (i) as it is, (ii) replacing its TAN:N ratios by the CITEPA TAN:N ratio, and (iii) replacing the calculations with Volt' Air by the use of the EMEP/CITEPA EF.....	76
Table 9: NH ₃ emission factors for each type of mineral fertilizers and organic manure.....	81

CHAPITRE III

Table 10: Numbers of simulations of the Volt' Air model in the national and regional datasets and numbers of SARs per geographical area.....	96
Table 11: List of input variables of the metamodells.....	98
Table 12: Description of the eight metamodells selected by SAR-by-SAR cross-validation LM2: ordinary linear models with quadratic and interaction terms. RF: random forest.	109
Table 13: Description of the ten metamodells selected by year-by-year cross-validation. LM2: ordinary linear models with quadratic and interaction terms. RF: random forest.	110

CHAPITRE IV

Tableau 14: Nombre de simulations du modèle Volt'Air par type d'engrais et nombre de petites régions agricoles (PRA) dans chaque zone géographique.....	126
Tableau 15: Liste des variables d'entrée des métamodèles	128
Tableau 16: Propriétés physico-chimiques des 8 types d'engrais utilisés pour la construction des métamodèles et des 3 nouveaux types d'engrais utilisés pour l'illustration de l'utilisation des métamodèles.	130

ANNEXES

Table 17: Default Tier 2 NH ₃ EF proposed by EMEP 2013 for Tier 2 methodology for the calculation of the NH ₃ emissions from synthetic fertilizers and from livestock manure management, in the case of field spreading (only fertilizers involved in the evaluation study are presented).....	158
Table 18: Evaluation of the estimated volatilization rate derived from Volt'Air model and the default Tier 2 NH ₃ EF proposed by EMEP against the datasets in Smith et al. (2009b), Huijsman et al. (2014), Garcia et al. (2012) and Le Cadre (2004), Le cadre et al. (2008).	159
Table 19: List of the selected input variables in the four metamodels selected by SAR-by-SAR cross-validation. LM2: ordinary linear models with quadratic and interaction terms. RF: random forest.	165
Table 20: List of the selected input variables in the seven metamodels selected by year-by-year cross-validation. LM2: ordinary linear models with quadratic and interaction terms. RF: random forest.	168

CHAPITRE I

ETAT DE L'ART SUR LA VOLATILISATION D'AMMONIAC

Présentation du chapitre I

Le chapitre I constitue une synthèse bibliographique sur la problématique de la volatilisation de NH_3 : état des lieux des émissions, enjeux sanitaires, environnementaux et économiques liés aux émissions de NH_3 , réglementations existantes pour réduire les émissions de NH_3 et rappel sur le processus de volatilisation de NH_3 au champ. Ce chapitre détaille l'intérêt pratique de la thèse à travers l'analyse des différents besoins opérationnels liés aux estimations des émissions de NH_3 . Il présente alors les différentes familles de modèles existants d'estimations des émissions de NH_3 en analysant leurs avantages et limites respectifs afin d'identifier les possibles améliorations à apporter. Enfin, ce chapitre présente les objectifs, les questions de recherche et la démarche de la thèse.

1. ENJEUX SANITAIRES, ENVIRONNEMENTAUX ET ECONOMIQUES LIES A LA VOLATILISATION D'AMMONIAC

1.1. Etat des lieux et sources des émissions mondiales d'ammoniac

L'ammoniac (NH_3) est le gaz alcalin le plus abondant dans l'atmosphère (Aneja et al., 2008; Behera et al., 2013). Le NH_3 atmosphérique représente presque la moitié de l'azote réactif dans l'atmosphère et joue un rôle important dans la détermination de l'acidité globale des précipitations (Brasseur et al., 1999), de l'eau des nuages et des particules en suspension dans l'air (PM et aérosols) (Xue et al., 2011).

A l'échelle mondiale, le NH_3 est émis par diverses sources anthropiques, en majorité l'agriculture (élevage et fertilisation) mais aussi les combustions de biomasse, l'industrie manufacturière, le transport routier (CITEPA, 2018b ; EMEP/EEA, 2016a, b). Il est aussi émis par des sources d'origine naturelle tels que les sols sous végétations naturelles et les océans (Bouwman et al., 1997; Schlesinger and Hartley, 1992), les humains (Bouwman et al., 1997; Schlesinger and Hartley, 1992), les animaux de compagnie (Beusen et al., 2008; van Aardenne et al., 2001) et les animaux sauvages (Bouwman et al., 1997; Riddick et al., 2012), en particulier les colonies d'oiseaux marins pour de nombreuses régions subpolaires (Riddick et al., 2012).

La Figure 1 rapporte les émissions d'origines anthropiques de NH_3 estimées avec la base de données Emissions Database for Global Atmospheric Research (EDGAR) (<http://edgar.jrc.ec.europa.eu/>) à l'échelle mondiale en intégrant également les émissions des colonies d'oiseaux marins. EDGAR fournit les émissions anthropiques de gaz à effet de serre et de polluants atmosphériques (dont NH_3) par pays et sur une grille de $0.1^\circ \times 0.1^\circ$. Les régions d'agriculture et d'élevage intensifs constituent les principales régions émettrices de NH_3 telles que l'Inde, la Chine, l'Europe de l'Ouest et le Midwest américain Figure 1 (a), avec des pics d'émissions très locaux ($>25 \text{ kg N.ha}^{-1}$). Sur la Figure 1 (b), les zones de couleur orange représentent des endroits où la dominance du bétail est très forte et les zones de couleur verte sont des endroits avec une forte dominance des cultures. En Inde et en Chine, les fortes émissions de NH_3 résultent principalement de l'intensification de l'agriculture et de l'élevage : l'amélioration du niveau de vie d'une grande partie de la population entraîne une consommation régulière de la viande. En Europe, la fertilisation et l'élevage constituent des sources importantes de NH_3 . Dans le Midwest américain, les émissions sont notamment liées à la fertilisation azotée. En Afrique centrale et en partie en Amérique latine et en Australie, la combustion de biomasse est la principale source de NH_3 , où les émissions estimées de NH_3 atteignent des niveaux similaires aux valeurs agricoles les plus élevées de l'Inde et de la Chine.

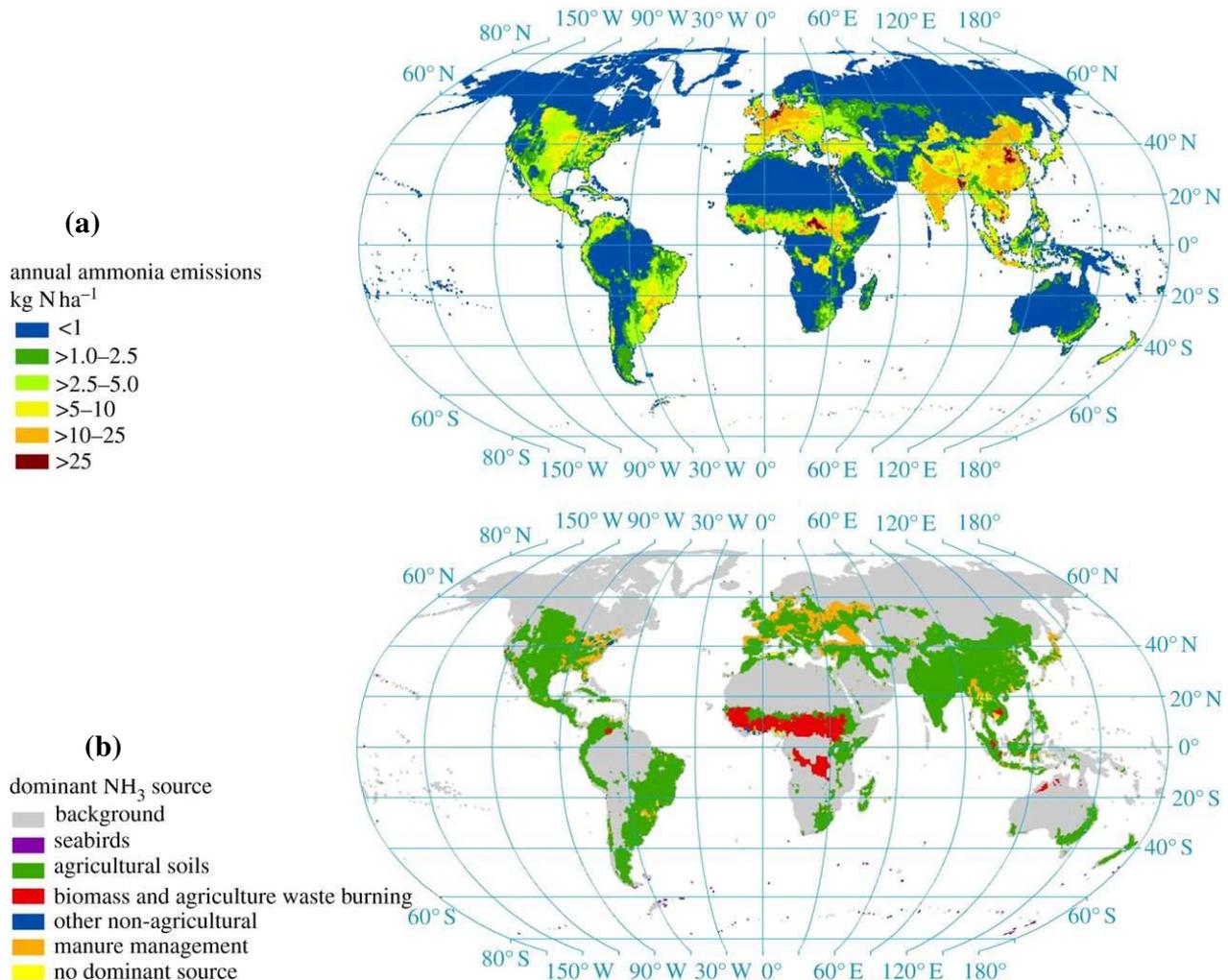


Figure 1: (a) Variabilité spatiale des émissions anthropiques (élevage, engrais, combustion de la biomasse et consommation de carburant) mondiales d'ammoniac sur la base du JRC / PBL (2012) et Riddick et al. (2012) (oiseaux de mer). Les émissions des sources naturelles (océans, humains, animaux de compagnie, sols naturels et autres animaux sauvages) ne sont pas cartographiées. (b) Contribution des différentes sources aux émissions annuelles. Source : (Sutton et al., 2013).

Au niveau européen, l'évolution des émissions totales de NH₃ connaît une faible tendance générale à la baisse (Figure 2). Les données présentées ici correspondent à des données d'inventaires nationaux des émissions des pays dans la zone d'activité du programme *European Monitoring and Evaluation Programme* (EMEP) (www.emep.int/index.html). Les émissions sont classées par catégorie de sources agrégées en 13 secteurs GNFR (*Gridded aggregated Nomenclature For Reporting*) (Figure 2 et Figure 3):

- *GNFR A_Public power* (Pouvoir public): Ce secteur inclue les activités publiques de production d'électricité et de chaleur ;
- *GNFR B_Industry* (Industrie) : Ce secteur inclue les activités de combustion et de traitement des secteurs, à l'exclusion de l'utilisation des solvants ;
- *GNFR C_Other stationary combustion* (Autre combustion stationnaire) : Ce secteur comprend les émissions de la combustion sur les secteurs commercial, résidentiel, agricole et militaire ;

- *GNFR D_Fugitive* (Fugitif) : Ce secteur regroupe les émissions fugitives de différentes activités impliquant des combustibles solides, liquides et gazeux ;
- *GNFR E_Solvents* (Solvants) : Ce secteur comprend l'utilisation de produits solvants ;
- *GNFR F_Road transport* (Transport routier) : Ce secteur comprend les émissions de transport routier ;
- *GNFR G_Shipping* (Transport maritime) : Ce secteur comprend les voies navigables internationales et la navigation nationale ;
- *GNFR H_Aviation* (Aviation) : Ce secteur comprend l'aviation internationale et l'aviation domestique ;
- *GNFR I_Off road* (Hors route) : Ce secteur comprend les chemins de fer, le transport par pipeline, le véhicule hors route et machine, la pêche nationale, etc.
- *GNFR J_Waste* (Déchet) : Ce secteur comprend le traitement biologique des déchets (Élimination des déchets solides sur terre, compostage, digestion anaérobie dans les installations de biogaz), l'incinération des déchets municipaux, des déchets industriels, des déchets dangereux, des déchets de cliniques, des boues d'épuration et autres déchets), le brûlage ouvert des déchets, le traitement des eaux usées domestiques et industrielles ;
- *GNFR K_Agriculture – Livestock* (Agriculture – Elevage) : Ce secteur comprend la gestion du fumier ;
- *GNFR L_Agriculture Other* (Agriculture Autre) : Ce secteur comprend l'application aux sols d'engrais azotés inorganiques (comprend également l'application d'urée), de fumier animal et des boues d'épuration, l'urine et les excréments déposés par les animaux au pâturage, les émissions indirectes des sols gérés, le stockage, la manutention et transport hors ferme de produits agricoles en vrac, les cultures cultivées et l'utilisation de pesticides ;
- *GNFR M_Other* (Autre) : Ce secteur comprend les autres secteurs non cités inclus dans le total national.

La Figure 3 permet de comparer les niveaux d'émissions de NH₃ par pays pour l'année 2016 et met en évidence les principaux pays émetteurs, à savoir la Russie, la Turquie, l'Allemagne, la France et l'Espagne. L'agriculture (élevage et fertilisation) apparaît de loin la principale source de NH₃ à tous les niveaux : international, européen et national. Par exemple, en France, 630 kt de NH₃ ont été émis dans l'atmosphère en 2016 (CITEPA, 2018a, b) dont 94% provenaient de l'agriculture et se répartissent comme suit :

- 55% liées à la fertilisation azotée dont 26% liées à l'application des engrais de synthèse, 20% liées à l'épandage des déjections animales, 8% liées aux dépôts d'urine et de fumier pendant le pâturage, 0.4% liées à l'épandage des boues, 0.1% à l'écobuage et 0.003% liées à l'application d'autres produits résiduels organiques, y compris les composts;
- 39% liées à l'élevage (gestion des déjections animales).

Les émissions liées à l'épandage des engrais de synthèse et des produits résiduels organiques représentent plus de la moitié (55%) des émissions de NH₃ en France. Le résidentiel/tertiaire, l'industrie manufacturière, le transport routier et le traitement centralisé des déchets sont également émetteurs mais dans des bien moindres mesures (3%, 1%, 1% et 1%, respectivement). Des contributions similaires (>90%) de l'agriculture aux émissions nationales sont observées dans la plupart des pays européens.

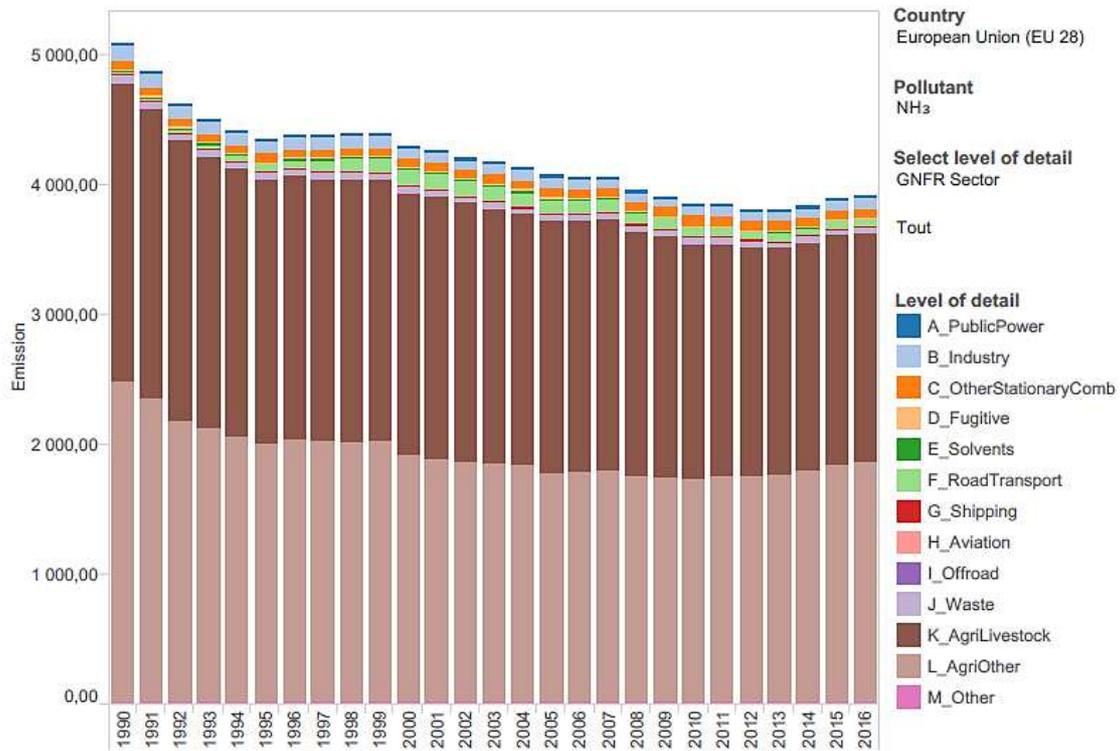
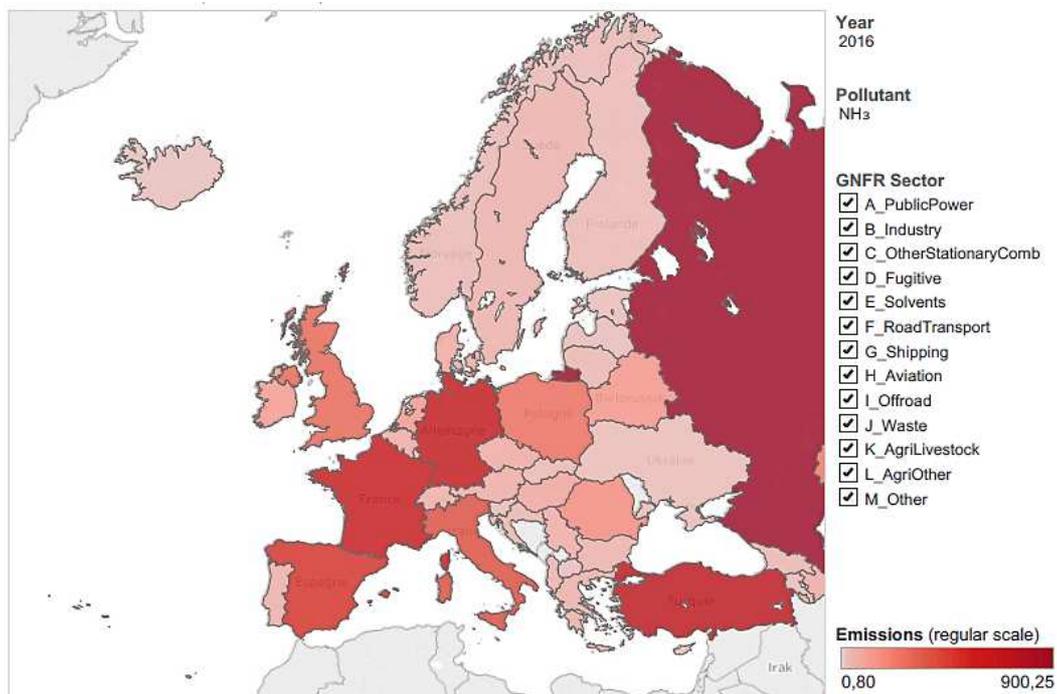


Figure 2: Evolution des émissions d’ammoniac de l’Union Européen (UE 28) entre 1990 et 2016 (kt). Les données présentées correspondent à des données d’inventaires nationaux des émissions des pays dans la zone d’activité du programme *European Monitoring and Evaluation Programme*. Source : www.ceip.at/ms/ceip_home1/ceip_home/data_viewers



The data presented in this data viewer uses the GNFR14 nomenclature and is the officially reported data submitted up to 25 June 2018.

Figure 3 : Comparaison des émissions nationales d’ammoniac (en kt) en Europe en 2016. Les données présentées correspondent à des données d’inventaires nationaux des émissions des pays dans la zone d’activité du programme *European Monitoring and Evaluation Programme*. Source : www.ceip.at/ms/ceip_home1/ceip_home/data_viewers

1.2. Impacts sanitaires, environnementaux et économiques des émissions d'ammoniac

i) Impacts sanitaires

L'excès de composés azotés dans l'atmosphère, dont le NH_3 , constitue un sujet de préoccupation majeure pour la santé humaine et l'environnement (Aneja et al., 2008; Krupa and Moncrief, 2002).

Le NH_3 est incriminé parmi les gaz responsables d'apparition des maladies respiratoires professionnelles chez les éleveurs (Gustin et al., 1991). Une exposition répétée, même à des faibles concentrations de NH_3 dans l'air est plus dangereuse qu'une exposition ponctuelle à des pics élevés (ADEME, 2012). L'exposition répétée, même à de faibles concentrations de NH_3 dans l'air, engendre des risques de toxicité chronique provoquant l'apparition des infections broncho-pulmonaires (asthme, bronchites chroniques, cancers de poumons) (Kimbell-Dunn et al., 1999; Melbostad and Eduard, 2001; Zejda et al., 1993; Zejda and Dosman, 1993) tandis que l'exposition ponctuelle, à des pics élevés ($>30 \text{ mg.m}^{-3}$), engendre des risques de toxicité aiguë provoquant des irritations, puis des lésions des voies respiratoires et de la peau (Eau & Rivières de Bretagne, 1974).

Mais surtout, le NH_3 est un polluant atmosphérique qui contribue à la formation de particules fines de diamètre inférieur à $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$) dans l'atmosphère (Erisman and Schaap, 2004). Les effets des particules fines sur la santé publique sont bien documentés. Elles sont à l'origine de nombreuses pathologies : asthme, allergies, maladies respiratoires ou cardiovasculaires, cancers (ADEME, 2012; Moldanová et al., 2011). L'exposition aux particules fines réduit l'espérance de vie de la population européenne d'environ 8,6 mois en moyenne (WHO, 2006). La Figure 4 présente les niveaux de concentrations moyennes de particules fines dans l'air extérieur (ambient) en 2016.

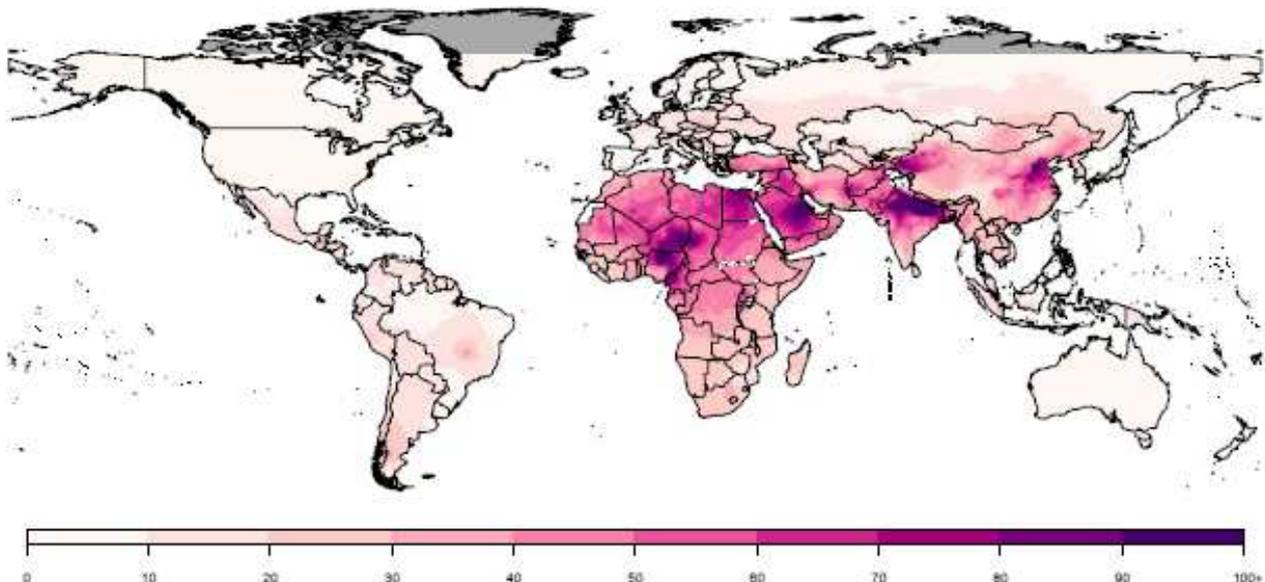


Figure 4: Carte globale des concentrations moyennes annuelles de particules fines ($\text{PM}_{2,5}$) ambiantes (extérieures) en $\mu\text{g m}^{-3}$ en 2016. Source : (WHO, 2018).

Le seuil au-dessous duquel les $PM_{2,5}$ seraient inoffensives n'a pas encore été défini (Parlement européen et du Conseil, 2008). Mais, dans la majorité des régions du monde, les moyennes annuelles des concentrations de particules fines ($PM_{2,5}$) ambiantes sont supérieures à l'objectif de qualité recommandée par l'OMS de $10 \mu g m^{-3}$ (OMS, 2005), avec des expositions particulièrement élevées dans les régions de la Méditerranée orientale, de l'Asie du Sud-Est et du Pacifique occidental. La pollution atmosphérique dans la zone de l'Afrique centrale (zones proches des déserts) ne provient pas exclusivement de l'activité humaine mais peut être grandement influencée par les tempêtes de poussière. En l'état actuel de nos connaissances, il n'y a pas de relation linéaire entre émissions de polluants, dont le NH_3 , et leurs concentrations dans l'atmosphère, du fait de l'influence de nombreux facteurs locaux (topographie, densité de l'habitat ou du trafic, proximité des sources d'émission) et facteurs météorologiques (température, vents). Par contre, on sait qu'en France, l'impact de l'agriculture sur la qualité de l'air est maximum à la fin de l'hiver et en mars au début du printemps notamment à cause de l'épandage d'engrais et des conditions météorologiques favorisant l'évaporation de l'ammoniac et des mécanismes chimiques de formation des particules (Bessagnet et al., 2016 ; <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/227/0/pollution-lair-particules.html>).

ii) *Impacts environnementaux et économiques*

En matière environnementale, le NH_3 a de nombreux effets polluants et destructeurs. Il ne reste pas dans l'air mais peut se redéposer à proximité des sources ou être transporté sur de longues distances atteignant parfois plusieurs centaines de km, ou encore réagir avec les autres polluants atmosphériques (comprenant la formation de particules fines ainsi que présenté précédemment). Le dépôt excessif de NH_3 en milieu naturel peut entraîner l'eutrophisation des écosystèmes terrestres et aquatiques (Erisman et al., 2005; Galloway et al., 2003), la prolifération des espèces nitrophiles (Bobbink et al., 1992) et la modification de la composition des espèces dans le sous-bois de la forêt allant du lichen vers une végétation dominée par l'herbe (van der Eerden et al., 1998) menaçant ainsi la biodiversité. Il peut également entraîner l'acidification de l'eau et des sols (van Breemen et al., 1982). Le NH_3 est aussi impliqué dans le réchauffement global : c'est un précurseur de gaz à effet de serre tels que le protoxyde d'azote (N_2O) (ADEME, 2012). En effet, les dépôts de NH_3 stimulent les réactions de nitrification et de dénitrification au cours desquelles le N_2O est émis. Cela augmente indirectement le flux de gaz à effet de serre dans l'atmosphère.

Nous avons évoqué ci-dessus que le NH_3 est un précurseur de la formation des particules fines $PM_{2,5}$ qui ont de nombreux impacts sur la santé publique mais également contribuent au salissement des villes et à la fragilisation des monuments en pierres et des édifices en verres (ADEME, 2012).

Pour les agriculteurs, la volatilisation de NH_3 après l'épandage des fertilisants sur les parcelles agricoles représente une vraie perte économique du fait que celle-ci engendre une baisse de la valeur fertilisante des engrais azotés (COMIFER, 2013; Rochette, 2008) et par conséquent, impacte les rendements ainsi que les revenus des exploitants.

La maîtrise des émissions de NH_3 à partir de l'agriculture notamment après application des engrais azotés est donc une préoccupation importante et croissante vis-à-vis des enjeux sanitaires, environnementaux et économiques.

1.3. Contexte réglementaire sur les émissions d'ammoniac

Des dispositions réglementaires sont prises aux niveaux international et européen afin d'inciter les Etats membres à limiter les émissions dans l'objectif de minimiser les impacts sur la santé publique et l'environnement.

i) Les réglementations au niveau international

Au niveau international, les émissions de NH₃ ne sont réglementées que depuis 1999, par le protocole de Göteborg adopté dans le cadre de la convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance (convention PATLD ou *LRTAP* en anglais) (UNECE, 1999). Ce protocole n'est entré en vigueur qu'en 2005, soit 6 ans après sa signature. Il a été révisé en 2012 et fixe des objectifs de réduction des émissions de quatre polluants (NH₃, les dioxydes de soufre (SO₂), les oxydes d'azote (NO_x) et les composés organiques volatiles non méthaniques (COVNM)) à plusieurs effets (acidification, eutrophisation, ozone troposphérique) à horizon 2020, par rapport aux émissions de 2005. Les objectifs de réduction des émissions de NH₃ sont listés dans le Tableau 1. Ce protocole est dit « multi-polluants/multi-effets » du fait qu'il est le seul à traiter plusieurs polluants et plusieurs effets. Ce protocole implique actuellement 51 pays constitués principalement des pays de l'Union Européenne mais aussi d'autres pays (par exemple : Suisse, Canada, Fédération de Russie, etc.).

ii) Les réglementations au niveau européen

Au niveau européen, la nouvelle directive (EU) 2016/2284 du 16 décembre 2016 (<http://data.europa.eu/eli/dir/2016/2284/oj>), abrogeant la directive NEC 2001/81/CE, fixe des objectifs de réduction des émissions de polluants par rapport aux émissions nationales déclarées en 2005 par tous les États membres pour les horizons 2020 et 2030, en intégrant les objectifs du Protocole de Göteborg. Ces obligations se traduisent par l'obligation de mettre en place i) un système d'inventaires nationaux d'émissions de polluants atmosphériques et ii) un plan d'action national de réduction des émissions de polluants atmosphériques.

Les plafonds sont différents pour chaque pays et ont été déterminés sur la base du potentiel de réduction de chaque État membre, des coûts des mesures de réduction, de l'objectif politique consistant à maintenir d'ici à 2030 la réduction totale des impacts sur la santé (par rapport à 2005) à un niveau aussi proche que possible de celui figurant dans la proposition de la Commission pour la directive (EU) 2016/2284. Les objectifs de réduction fixés pour chaque pays sont listés dans le Tableau 1.

Aussi, les directives 2004/107 (<http://data.europa.eu/eli/dir/2004/107/oj>) et 2008/50/CE (<http://data.europa.eu/eli/dir/2008/50/oj>) fixent des normes sanitaires à respecter et oblige chaque Etat membre à :

- surveiller la qualité de l'air ;
- informer les populations sur la qualité de l'air ;
- respecter les normes sanitaires fixées ;
- mettre en œuvre des plans d'action dans les zones pour lesquelles des dépassements des normes sanitaires sont observés afin qu'elles soient respectées dans les délais les plus courts.

Tableau 1: Engagements nationaux de réduction des émissions d'ammoniac (NH₃) par rapport à l'année de référence 2005.

État membre	Réduction des émissions de NH ₃ par rapport à 2005	
	Horizon 2020	Horizon 2030
Allemagne	5%	29%
Autriche	1%	12%
Belgique	2%	13%
Bulgarie	3%	12%
Chypre	10%	20%
Croatie	1%	25%
Danemark	24%	24%
Espagne	3%	16%
Estonie	1%	1%
EU-28	6%	19%
Finlande	20%	20%
France	4%	13 %
Grèce	7%	10%
Hongrie	10%	32%
Irlande	1%	5%
Italie	5%	16%
Lettonie	1%	1%
Lituanie	10%	10%
Luxembourg	1%	22%
Malte	4%	24%
Pays-Bas	13%	21%
Pologne	1%	17%
Portugal	7%	15%
République tchèque	7%	22%
Roumanie	13%	25%
Royaume-Uni	8%	16%
Slovaquie	15%	30%
Slovénie	1%	15%
Suède	15%	17%

Source : Directive (EU) 2016/2284 du parlement européen et du conseil du 14 décembre 2016 (Parlement européen et conseil, 2016).

Le respect des obligations est un élément important du succès de la Convention. Des risques de condamnation existent en cas de non-respect des engagements nationaux par les pays membres. A titre d'exemple, le montant de l'amende pour le contentieux « particules », estimé par le secrétariat général des affaires européennes en 2012, pourrait s'élever à plus de 100 M€ la première année, puis 90 M€ par an les années suivantes, et ce tant que des dépassements seront observés. Ces sommes sont indicatives : les règles de calcul des astreintes sont très variables en fonction de la gravité des manquements. Pour le NH₃, aucun pays n'a encore été condamné. Par contre, le Royaume-Uni a été condamné en 2015 pour le dioxyde d'azote. En effet, en 2010, 40 des 43 zones britanniques identifiées connaissaient des dépassements des valeurs limites de dioxyde d'azote, et les prévisions considéraient que 16 d'entre elles, dont le Grand Londres, ne pourraient respecter la réglementation qu'après 2015, voire 2025. Le Royaume-Uni aurait donc dû demander le report du délai à 2015 et mettre en place des plans appropriés. Ne l'ayant pas fait, il a été condamné (Cour des comptes, 2015).

iii) *Règlementations au niveau national et local*

Les réglementations internationales sont traduites par des programmes et des plans d'action nationaux de lutte contre la pollution atmosphérique établis, adoptés et mis en œuvre par chaque État membre, en vue de remplir ses engagements de réduction des émissions et de contribuer effectivement à la réalisation des objectifs en matière de qualité de l'air. Les États membres doivent tenir compte de la nécessité de réduire les émissions, notamment les émissions d'oxydes d'azote et les concentrations en particules fines, dans les zones et agglomérations dans lesquelles les concentrations de polluants atmosphériques sont trop élevées et/ou dans les zones et agglomérations qui contribuent de manière significative à la pollution atmosphérique dans d'autres zones et agglomérations, y compris dans les pays voisins.

A titre d'exemple, en France, le Plan particules (Derville and Michelot, 2011) et le Plan National de Réduction des Emissions de Polluants Atmosphériques (PREPA) (www.ecologique-solidaire.gouv.fr/politiques-publiques-reduire-pollution-lair) sont des exemples de programmes français qui visent le respect des engagements de la France en termes de réduction des émissions et de la pollution de l'air. Pour le NH₃, les objectifs de réduction fixés pour la France sont de -4% par rapport à 2005 (soit environ 600 kt) à l'horizon 2020 et de -13% (soit environ 543 kt) par rapport à 2005 à l'horizon 2030 (Tableau 1). Le niveau d'émission actuel (630 kt en 2016) (CITEPA, 2018b) est encore supérieur à l'objectif prévu en 2020 et 2030. D'où l'intérêt de maîtriser les émissions, en particulier les émissions liées à la fertilisation azotée qui représentent 55% des émissions de NH₃ en France.

1.4. Objectifs opérationnels en lien avec les estimations d'émissions d'ammoniac

Les estimations d'émissions de NH₃ peuvent être utilisées pour répondre à plusieurs objectifs opérationnels : i) réaliser des inventaires spatio-temporels d'émissions de NH₃, ii) contribuer à la modélisation de la qualité de l'air, iii) contribuer à l'appui aux politiques de réduction des émissions de NH₃ et iv) être intégrées dans des outils d'aide à la décision en termes de fertilisation azotée.

i) *Inventaires spatio-temporels d'émissions d'ammoniac*

Les inventaires d'émissions de NH₃ sont principalement réalisés pour répondre aux exigences des réglementations sur les émissions. En effet, dans le cadre des réglementations sur les émissions de NH₃, chaque pays doit annuellement rapporter ses émissions auprès de *European Monitoring and Evaluation Programme / European Environment Agency* (EMEP/EAA) en utilisant soit a) une des trois méthodes par défaut proposées par le guide EMEP (EMEP/EEA, 2016a, b) soit une méthode développée par le pays lui-même mais ayant été préalablement validée par EMEP. Chaque année, chaque pays est tenu de diffuser l'ensemble des informations officielles sur l'état de lieux et les évolutions de ses émissions de NH₃. Les inventaires d'émissions sont donc utilisés pour:

- Réaliser le suivi annuel des émissions totales afin d'évaluer le respect des engagements des pays par rapport aux objectifs de plafond d'émissions pris, et la comparaison avec d'autres pays ;
- Négocier les plafonds d'émissions lors des révisions des réglementations. ;
- Identifier la contribution des différentes sources aux émissions nationales.

Dans une perspective de réduction des émissions de NH_3 , il est essentiel d'avoir non seulement une meilleure quantification des émissions mais aussi une meilleure description de leur variabilité spatiale et temporelle pour cibler les efforts, les régions et les périodes où la mise en œuvre de techniques de réduction aura le plus d'effet. D'où l'importance de réaliser des inventaires spatio-temporels des émissions de NH_3 .

ii) Modélisation de la qualité de l'air

Le NH_3 est un précurseur de particules fines dans l'atmosphère. Les émissions de NH_3 peuvent être utilisées par les organismes concernés par les problématiques de pollution de l'air. Les outils de calculs des émissions de NH_3 peuvent en effet être intégrés dans les modèles de qualité de l'air tels PREV'AIR (Honoré et al., 2008; Rouil et al., 2009; www.prevoir.org) et CHIMERE (Bessagnet et al., 2004; Bessagnet et al., 2008) en tant que module de volatilisation de NH_3 . Une telle approche est d'autant plus pertinente que, dans le cadre des directives européennes (2004/107 et 2008/50/CE) fixant les normes sanitaires à respecter, chaque pays est obligé de surveiller la qualité de l'air et d'en informer sa population. PREV'AIR est un système de modélisation et de cartographie qui contribue à l'analyse des évolutions de la qualité de l'air aux échelles France et internationale. Quant au modèle de chimie-transport CHIMERE, il est implanté dans PREV'AIR.

Ces modèles utilisent, entre autres, des données d'entrée sur les estimations d'émissions de NH_3 pour essayer de prédire les pics de pollution atmosphérique. Toutefois, à l'heure actuelle, ces modèles ne permettent pas de prédire avec précision les pics de pollution atmosphérique, en partie à cause de la faible disponibilité des données sur les émissions spatio-temporelles de NH_3 (Hamaoui-Laguel et al., 2014). Une meilleure description spatio-temporelle des données sur les émissions de NH_3 permettrait donc de mieux prendre en compte l'effet de la variabilité temporelle et spatiale des émissions de NH_3 sur la formation et le transport des aérosols secondaires contribuant ainsi à une bonne prévision des pics de pollution atmosphérique.

iii) Contribuer à l'appui aux politiques de réduction des émissions d'ammoniac

L'identification des actions de réduction des émissions est basée sur les informations fournies par les estimations d'émissions de NH_3 (inventaires) mais en même temps sur les évaluations de l'intérêt et de l'efficacité des techniques de réduction. Ces évaluations peuvent se faire en deux temps : i) après la mise en œuvre des techniques de réduction (évaluation *ex post*) en se basant sur les inventaires, et ii) au préalable avant la mise en œuvre des techniques de réduction des émissions en utilisant par exemple la modélisation (tests de scénarios liés aux changements dans les principaux facteurs déterminant dans les émissions de NH_3 aux champs) (évaluation *ex ante*). Une meilleure estimation des émissions et une meilleure évaluation de l'efficacité des techniques de réduction des émissions sont donc nécessaires pour appuyer les politiques de réduction des émissions.

iv) Outil d'aide à la décision en termes de fertilisation azotée

Les calculs d'émissions de NH_3 peuvent être intégrés dans des outils d'aide à la décision en termes de fertilisation azotée. En effet, l'amélioration de l'efficacité de l'azote apporté est indispensable pour optimiser le recyclage de l'azote, réduire les charges en intrants des exploitations agricoles et aussi les impacts à la fois sur l'environnement et la production agricole. Une meilleure connaissance des pertes d'azote sous forme ammoniacale est essentielle afin d'éclairer

la prise des décisions en termes de fertilisation azotée à des échelles locale et globale. En effet, les pertes par volatilisation ammoniacale constituent le premier facteur de perte d'efficacité des apports d'azote. Dans ce cadre, des outils existent pour essayer de maîtriser la fertilisation annuelle des cultures afin de limiter les pertes d'azote vers l'environnement, à l'exemple de l'outil SYST'N (Dupas et al., 2015; Parnaudeau et al., 2012).

SYST'N est un outil de diagnostic et d'évaluation des pertes journalières d'azote sous forme NH_3 , NO_3^- et N_2O dans les systèmes de cultures. Il est original par son échelle de travail pluriannuelle et est utilisable à la parcelle ou à un ensemble de parcelles. Pour quantifier les pertes d'azote sous forme NH_3 , SYST'N utilise un module de volatilisation de NH_3 élaboré à l'aide de fonctions obtenues soit grâce à la bibliographie, soit grâce à des simulations de Volt'Air (cas de l'effet du pH du sol par exemple). SYST'N est un outil d'aide à la décision, formaté pour répondre aux besoins des acteurs du conseil agricole et de l'animation environnementale au sein des territoires (utilisateurs finaux).

2. LES MODELES DE VOLATILISATION D'AMMONIAC AU CHAMP

2.1. Rappel sur le processus et les facteurs déterminant la volatilisation d'ammoniac au champ

Une étude bibliographique sur les facteurs influençant la volatilisation de NH_3 au champ a été réalisée à partir de rapports synthétiques et d'articles scientifiques. La volatilisation de NH_3 peut provenir aussi bien du sol que du couvert végétal. La volatilisation à partir du couvert végétal se produit en raison de l'augmentation de la concentration d'azote dans les feuilles après l'ajout d'engrais. Les émissions de NH_3 à partir du couvert végétal sont fonction de nombreux facteurs tels que le statut azoté de la plante, le stade de croissance des cultures ou des plantes, les stress tels que la sécheresse et les maladies, le moment de la journée, et la concentration de NH_3 ambiante. Pendant le remplissage des grains et la sénescence, des émissions nettes de NH_3 provenant des cultures peuvent se produire. L'émission de NH_3 des cultures est un processus complexe car il est influencé à la fois par la concentration de NH_3 dans l'air et par les conditions environnementales ainsi que le fonctionnement de la plante (EMEP/EEA, 2016b). De plus, la présence d'un couvert végétal bien développé peut influencer sur le transport vertical de NH_3 à partir de la surface du sol en réduisant la vitesse du vent dans le couvert et en absorbant le NH_3 émis par les engrais (Générmont et al., 2003; Sommer et al., 1997; Thorman et al., 2008). Dans ce qui suit, nous nous intéressons principalement à la volatilisation à partir de l'application d'engrais sur sol nu car la présence du couvert végétal n'est pas encore explicitement prise en compte par la version du modèle de processus utilisée dans le cadre de notre thèse, le modèle Volt'Air (Voir Chapitre II, 2.2).

La volatilisation de NH_3 à partir du sol, au sens strict du terme, est le passage de l'ammonium NH_4^+ dissous dans la solution du sol à la forme gazeuse NH_3 libérée dans l'atmosphère. Elle s'opère à la surface du sol lorsqu'une solution contenant de l'azote ammoniacal (NH_4^+) se trouve en contact avec l'air (par exemple après un apport d'engrais minéral ou de produit résiduaire organique). La perte de NH_3 vers l'atmosphère suit alors l'équilibre physico-chimique suivant :

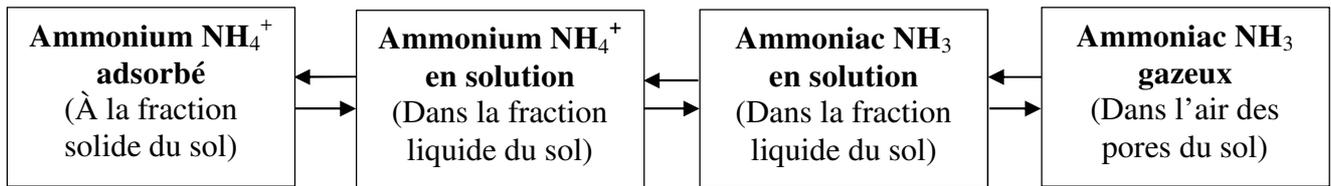


Figure 5: Equilibre physico-chimique conduisant à la volatilisation de l'ammoniac. Source : (CORPEN, 2006)

La volatilisation de NH_3 se produit rapidement après l'apport : quelques heures à quelques jours. Son intensité dépend des propriétés du sol, des conditions météorologiques dans les heures et les jours qui suivent l'épandage, des techniques culturales utilisées avant, pendant et après l'épandage ainsi que des propriétés agronomiques de l'engrais. La littérature scientifique et les nombreux écrits de vulgarisation ont identifié les principaux facteurs déterminant la volatilisation de NH_3 après épandage des engrais minéraux et organiques (Tableau 2).

En effet, il existe quatre phénomènes d'ordre physique, chimique ou physico-chimique qui interviennent dans la volatilisation de NH_3 :

i) Augmentation du stock ammoniacal au champ

Les applications d'engrais azoté apportent soudainement de grandes quantités d'azote ammoniacal au champ. La volatilisation dépend de la teneur en azote ammoniacal de l'engrais. Pour les engrais de synthèse, les pertes d'azote sous forme de NH_3 sont les plus élevées pour l'urée (100% N sous forme urée), les plus faibles pour l'ammonitrate (50% N sous forme NH_4^+ , 50% N sous forme NO_3^-), les solutions azotées occupant une position intermédiaire (50% N sous forme d'urée, 25% N sous forme NH_4^+ , 25% N sous forme NO_3^-). Quant aux engrais organiques, la volatilisation est plus élevée pour les lisiers que pour les fumiers (Génermont, 1996). La volatilisation est généralement beaucoup plus élevée pour les engrais organiques que pour les engrais minéraux (EMEP/EEA, 2016a, b; Génermont, 1996).

D'autres propriétés physico-chimiques de l'engrais (pH, teneur en matière sèche, densité, etc.) et les techniques culturales appliquées avant, pendant et après l'épandage (travail du sol, irrigation, dose d'engrais appliqué, modalité d'apport, etc.) jouent aussi un rôle important dans la position du stock ammoniacal par rapport à la surface donc sa disponibilité pour la volatilisation.

ii) Transfert entre les couches du sol

Les transferts d'azote ammoniacal entre les couches du sol réduisent la disponibilité de celui-ci en surface. Ainsi, les propriétés du sol (densité apparente, teneur en eau au moment de l'application, etc.) influent sur la volatilisation de NH_3 au champ en jouant sur l'infiltration de l'azote.

Tableau 2: Les principaux facteurs déterminant la volatilisation de l'ammoniac au champ

Catégorie	Facteur	Effet maximisant	Effet minimisant
Sol	pH	pH basique	pH acide
	Capacité d'échange cationique (CEC)	Faible CEC	Forte CEC
	Teneur en eau au moment de l'apport	Faible (engrais ammoniacaux liquides) Elevée (urée, lisiers, engrais minéraux en granulés)	Proche de la capacité au champ
	Densité apparente (da)	Elevée (produits liquides)	faible (produits liquides)
	Texture	Texture fine (produits liquides)	Texture grossière (produits liquides)
	Teneur en Carbone organique	Faible (urée)	Forte (urée)
	Météorologie	Température de l'air	Elevée
Pluviométrie (EMEP/EEA, 2016b)		Absence	Présence
Vitesse du vent		Forte	Faible
Rayonnement global		Elevé	Faible
Humidité relative de l'air		Forte (produits organiques secs) Faible (produits organiques liquides)	Faible (produits organiques secs) Forte (produits organiques liquides)
Techniques culturales	Dose d'azote apporté (Génermont, 1996)	Forte	Faible
	Date et heure de l'apport (Smith et al., 2009a)	Tôt dans la journée	Tard dans la journée
	Modalités d'apport (EMEP/EEA, 2016b)	Apport en surface	Incorporation/Enfouissement
	Irrigation après l'apport	Absence	Présence
	Travail du sol avant et/ou après l'apport	Absence	Présence
Culture	Couvert végétal	Sol nu ou faible couvert	Couvert développé
	Vitesse de croissance (EMEP/EEA, 2016b)	Faible	Elevée
Fertilisant	Catégorie (EMEP/EEA, 2016b; Génermont, 1996)	Engrais organiques	Engrais de synthèse
	Teneur en azote ammoniacal (Le Cadre, 2004)	Forte (Urée, Solution azotée, lisiers)	Faible (Ammonitrate, fumiers)
	pH	Elevé	Faible
	Teneur en matière sèche	Forte (lisiers)	Faible
	Densité	Elevée	Faible

iii) *Equilibres physico-chimiques*

Les équilibres entre les différentes molécules ($\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$) et les différentes formes (adsorbée, en solution, gazeuse) déterminent la proportion d'azote ammoniacal sous forme d'ammoniac gazeux (Figure 5). Ces équilibres sont aussi régis par les propriétés du sol (pH, température et capacité d'échange cationique (CEC)). La concentration en NH_3 en solution dans l'eau du sol augmente avec la concentration en NH_4^+ . Une grande CEC du sol réduit cette concentration en fixant davantage du NH_4^+ sur les sites d'échange. La proportion de l'azote ammoniacal restant en solution (sous forme NH_3 aqueux) augmente ensuite avec la température et le pH du sol. Une partie plus ou moins grande de ce NH_3 gazeux s'échappe ensuite dans l'atmosphère selon l'épaisseur et les conditions (texture, teneur en eau, compaction, etc.) de la couche du sol à franchir.

iv) *Transfert dans l'atmosphère*

Le transfert dans l'atmosphère est essentiellement conditionné par l'ensemble des conditions météorologiques (température, vent, pluviométrie, etc.) dans les heures et les jours qui suivent l'épandage ainsi que l'état de surface.

Globalement, les quantités de NH_3 volatilisées après une application d'engrais azoté dépendent essentiellement de la quantité d'azote ammoniacal apporté, des conditions qui favorisent la forme NH_3 gazeux (CEC faible, température et pH du sol élevés) et de son exposition à l'atmosphère. La diversité des conditions climatiques, des types de sol, des systèmes de cultures et des techniques culturales rencontrés dans le milieu ainsi que l'existence des interactions entre ces différents facteurs contribuent à rendre l'estimation des émissions de NH_3 au champ difficile.

2.2. Les modèles de volatilisation d'ammoniac au champ

Il existe trois grandes familles de modèles de volatilisation de NH_3 :

- Les facteurs d'émission ;
- Les modèles empiriques ;
- Les modèles de processus ou modèles mécanistes.

2.2.1. Les facteurs d'émissions

Un facteur d'émission (FE) correspond à un taux moyen d'émission qui indique quelle part de l'azote apporté dans les engrais de synthèse et les produits résiduaux organiques se volatilise dans l'atmosphère sous forme de NH_3 . Il s'agit d'une valeur unique (constante) correspondant aux effets quantifiés de divers facteurs obtenus à partir des données expérimentales et/ou des données de la littérature (EMEP, 2016). La méthodologie de calcul consiste à appliquer uniformément les FE à toute la période étudiée selon la formule suivante : $\text{Emissions} (\text{NH}_3) = \text{FE} \times \text{Activités}$. Les activités font référence à la quantité des sources potentielles d'émissions, par exemple la quantité totale d'engrais épandue par type de fertilisant, la quantité totale d'azote disponible par poste (bâtiment d'élevage, bâtiment de stockage des déjections, épandage...), etc.

2.2.2. Les modèles empiriques

Les modèles empiriques sont basés sur les expérimentations et observations des phénomènes, ici la volatilisation d'ammoniac au champ. Ils établissent des corrélations statistiques entre les flux mesurés de NH_3 et un certain nombre de facteurs déterminant dans la volatilisation de NH_3 . Les paramètres des équations sont donc ajustés en fonction des flux mesurés (Demeyer et al., 1995; Sommer and Ersboll, 1994; Stevens et al., 1989) dans des conditions spécifiques très précises. Mais, le nombre de résultats expérimentaux est généralement restreint pour chaque condition.

Les intérêts des modèles empiriques résident dans le fait qu'ils ont un formalisme simple et permettent des calculs faciles et rapides des émissions de NH_3 . Contrairement aux facteurs d'émissions, les modèles empiriques intègrent plus de facteurs déterminant la volatilisation. Toutefois, le nombre de facteurs dont l'effet est analysé reste très réduit vis-à-vis de la complexité des processus agro-pédo-climatiques qui entrent en jeu dans la volatilisation de NH_3 , si bien que ces modèles ne constituent pas des outils suffisamment fiables pour être utilisés pour des prévisions de volatilisation sur une grande variété de sols ou de climats (Sommer and Hutchings, 2001). Ils ne peuvent ni être extrapolés à d'autres conditions que celles dans lesquelles ils ont été obtenus, ni être appliqués à un autre type de fertilisants. Certains ont été élaborés à partir des expérimentations en laboratoire (Fenn and Kissel, 1973, 1974, 1975, 1976) et ne sont pas applicables au champ.

L'un des modèles empiriques les plus élaborés est le modèle ALFAM établi sur un grand nombre de jeux de données en Europe (Søgaard et al., 2002). Ce modèle calcule mathématiquement la volatilisation par une équation de type Michaelis-Menten présentée par Sommer et Ersboll (1994), avec les taux de perte en NH_3 comme variable de réponse. Il a aussi été validé sur un grand nombre de jeux de données obtenus à travers toute l'Europe. Une nouvelle version du modèle ALFAM (ALFAM2) a été produite seulement récemment (Hafner et al., 2018) mais cette mise à niveau s'avère très coûteuse en termes de collecte de données. En effet, il a fallu un énorme effort de la communauté de recherche européenne et canadienne pour collecter des données expérimentales afin de compléter l'ensemble de données initiales et de ré-effectuer ensuite des analyses statistiques.

Il existe aussi dans la littérature des modèles de volatilisation de NH_3 dits modèles intermédiaires ou semi-empiriques ou semi-mécanistes, à l'instar du modèle de volatilisation de NH_3 lié à l'application en surface des boues d'épuration (English et al., 1980). Ces modèles décrivent partiellement le processus de volatilisation dans les compartiments sol et atmosphère (English et al., 1980), souvent le compartiment sol est bien décrit contrairement au compartiment atmosphérique qui n'est décrit que très superficiellement (Génermont, 1996). Comme les modèles empiriques, les modèles intermédiaires ne prennent en compte qu'un nombre très réduit de facteurs déterminants dans la volatilisation de NH_3 .

2.2.3. Les modèles de processus

Les modèles de processus (*process-based model* en anglais) ou modèles mécanistes constituent actuellement les méthodes les plus avancées en termes de description du processus de volatilisation de NH_3 . En effet, ces modèles reflètent notre compréhension des processus biologiques, physiques et chimiques et le mode d'action de ces facteurs sur la volatilisation. Ces processus sont reproduits de manière plus ou moins simplifiée par les modèles, à l'aide de relations mathématiques, de codes pour aboutir à la prédiction de la volatilisation de NH_3 . Ces modèles sont complexes et exigent en général plus de variables d'entrées que les modèles empiriques. En

revanche, ils sont plus facilement généralisables (voire génériques) à des conditions agronomiques et environnementales variées.

2.2.4. Conclusion sur les modèles

Les modèles de processus (y compris le modèle Volt'Air) incluent en général un grand nombre de paramètres et de variables d'entrée qui ne sont pas toujours faciles à collecter, handicapant ainsi leur utilisation à grande échelle. Or, ils ont pour objectif l'évaluation agronomique ou environnementale d'une multitude de scénarios (utilisation à grande échelle). Par ailleurs, leur temps de calcul peut s'avérer relativement long, et plus le nombre de simulations requis est élevé plus le temps de simulation augmente. Enfin, à cause de leur complexité, ils sont difficilement intégrables dans d'autres modèles, comme les modèles biophysiques d'agro-écosystème, les modèles de chimie transport ou les outils d'aide à la décision, pour paramétrer des fonctions de volatilisation simples. Une telle évaluation implique que les modèles choisis pour simuler chacun des processus fonctionnent sur des temps de simulation réduits et avec un nombre restreint de paramètres et de variables à renseigner, tout en conservant de bonnes capacités prédictives. Or, ce genre de modèles n'existe pas : seules des fonctions relativement frustrées sont actuellement utilisées pour ces applications pratiques.

2.3. Les inventaires nationaux d'émissions d'ammoniac

2.3.1. Les inventaires de niveaux 1 et 2

L'approche basée sur les FE figure parmi les méthodes les plus simples préconisées au niveau européen par le guidebook EMEP pour la réalisation des inventaires des émissions de NH₃ (Tier 1 et Tier 2) (EMEP/EEA, 2016a, b). La simplicité de l'approche repose sur le fait qu'elle requiert des données d'activités assez globales (Tier 1) ou un peu plus détaillées (Tier 2) (Tableau 3). Plusieurs pays utilisent l'approche par FE dans leurs méthodologies d'inventaires nationaux des émissions de NH₃. On cite par exemple le cas de la France utilisant le Tier 2 EMEP/EEA 2016 (CITEPA, 2018a, c) et de l'Italie utilisant le Tier 1 et Tier 2 EMEP/EEA 2016 (ISPRA, 2018).

Les incertitudes concernant les FE de NH₃ varient considérablement. Une étude au Royaume-Uni (Webb and Misselbrook, 2004) a indiqué une marge d'incertitude de $\pm 14\%$, pour le FE pour l'épandage de lisier, à $\pm 136\%$ pour le pâturage des bovins de boucherie. En général, les FE pour les sources importantes (en termes d'intensité d'émission) tendent à être basés sur un plus grand nombre de mesures que celles des sources plus petites et, en conséquence, ont tendance à être plus certaines. Pour les engrais de synthèse, les incertitudes sur les FE sont mal connues. Mais, en général, la précision des estimations d'émissions globales à partir de l'application de ces engrais n'est probablement pas meilleure que $\pm 50\%$ dont la principale part est attribuable à la généralisation des FE, plutôt que dans les données d'activités (surfaces cultivées) qui sont probablement précises dans la plupart des pays à $\pm 10\%$ (EMEP/EEA, 2016b). En France, le niveau d'incertitude concernant les émissions totales de NH₃ en 2016 est de 30.5% du total des émissions nationales (CITEPA, 2018a).

L'approche par FE reste globale. Sa principale limite est l'absence de prise en compte de certains facteurs déterminants pour la volatilisation de NH₃ (vent, humidité du sol, techniques d'abattement, etc.). Ce sont des modèles statiques : les FE sont appliqués uniformément à toute la période étudiée ne permettant pas la détection d'éventuelles fluctuations temporelles des émissions.

Tableau 3: Résumé de l'approche par Facteur d'Emission (FE) Tier 1 et Tier 2 du Guidebook EMEP 2016. Emissions (NH₃) = FE * Activités.

	Sources d'émissions	Facteurs d'Emission	Activités
Tier 1	Déjections animales	FE/catégorie d'animal ⁽¹⁾ /type de déjection ⁽²⁾	Nombre de places/catégorie d'animal/an
Approche globale	Engrais de synthèse	FE unique = 0.05 kg NH ₃ kg ⁻¹ N total appliqué	Quantité totale de N apporté
Tier 2	Elevage	FE/catégorie d'animal/type de déjection/poste ⁽³⁾	Nombre de places/catégorie d'animal/ conduite ⁽⁴⁾ * TAN ⁽⁵⁾ N _{poste i} (TAN _{poste i} = TAN _{poste i-1} - TAN _{perdus en i-1})
Approche par poste (ou par flux massique)	Engrais de synthèse	FE/type de fertilisant/zone climatique ⁽⁶⁾ /type de pH du sol ⁽⁷⁾	Quantité totale de N apporté/type de fertilisant/zone climatique/type de pH sol

⁽¹⁾ Par exemple, vaches laitières, génisses, truies, porcelets, brebis, etc.

⁽²⁾ Lisier, fumier, pâture.

⁽³⁾ Au bâtiment d'élevage, au stockage, à l'épandage, au pâturage.

⁽⁴⁾ La conduite détermine le temps de séjour des animaux en bâtiment d'élevage, dans les cours et les pâturages influençant les proportions des déjections déposées à ces endroits.

⁽⁵⁾ *Total Ammoniacal Nitrogen* ou total d'azote ammoniacal.

⁽⁶⁾ Zones climatiques froides, tempérées ou chaudes.

⁽⁷⁾ pH acide (<7) et pH basique (>7).

2.3.2. Les inventaires de niveau 3

Les méthodologies de niveau 3 (Tier 3) sont celles qui permettent d'obtenir des estimations plus précises des émissions que celles obtenues avec les méthodologies de niveau 1 et 2. Les méthodes d'inventaires des émissions de NH₃ les plus avancées sont basées sur la modélisation mécaniste qui présente plusieurs avantages par rapport aux approches par FE : i) capter la dynamique du phénomène de volatilisation de NH₃ (si modèle dynamique) ii) tenir compte des effets individuels de plusieurs facteurs de volatilisation et de leurs interactions iii) réaliser des scénarios de changement dans les facteurs clés de volatilisation iv) améliorer la précision sur les données d'activités car les modèles de processus nécessitent des données d'activités très détaillées et complètes (EMEP/EAA, 2016a, b). Plusieurs pays utilisent actuellement la modélisation mécaniste pour réaliser leurs inventaires nationaux des émissions de NH₃ liées à l'agriculture. La Suisse utilise le modèle AGRAMMON (Kupper et al., 2010; Menzi et al., 2008) ; www.agrammon.ch); les Pays-Bas utilisent le modèle *National Emission Model for Ammonia* (NEMA) (Wever et al., 2018).

Des méthodologies de niveau 2 peuvent être aussi considérées de niveau 3 lorsqu'elles utilisent des données d'activités détaillées et des FE détaillés et spécifiques au pays (basés sur des mesures locales) comme le Danemark qui utilise le modèle d'inventaires *Integrated Database model for Agricultural Emissions* (IDA) (Nielsen et al., 2018); le Royaume-Uni qui utilise le modèle de Misselbrook et al. (2004) qui est un modèle empirique spécifique du Royaume-Uni pour les émissions provenant des applications d'engrais sur les terres agricoles et le modèle de flux massique, tel que décrit par Webb et Misselbrook (2004) pour les émissions liées à l'élevage.

En France, la modélisation basée sur les processus n'a jamais été utilisée à ce jour pour estimer la volatilisation de NH_3 . La méthodologie d'inventaires est actuellement basée sur l'utilisation des FE Tier 2 du guide EMEP/EAA 2016 (CITEPA, 2018c). Pourtant, il existe un modèle de processus dédié spécifiquement à la volatilisation de NH_3 au champ, le modèle Volt'Air (Voir Chapitre II, 2.2) ayant des potentialités qui pourraient contribuer à l'amélioration des inventaires nationaux actuels. Il existe également le système d'inventaire national spatialisé (INS) (<http://emissions-air.developpement-durable.gouv.fr/>) lancé depuis 2003 par le ministère chargé de l'écologie dans le cadre des programmes nationaux de réduction des émissions de polluants atmosphériques. L'INS permet le recensement des émissions de plus de 50 polluants atmosphériques suivant une maille kilométrique et une résolution temporelle pouvant aller jusqu'à l'heure (les données d'activités sont recensées sur une base annuelle). Des profils de répartition temporelles sur une base annuelle, mensuelle et journalière typique de chaque activité permettent d'évaluer les émissions jusqu'à un niveau horaire. Mais son principal objectif est d'aider les responsables nationaux et locaux chargés de l'évaluation et de la gestion de la qualité de l'air et d'améliorer de manière significative les prévisions et cartographies fournies par la plateforme PREV'AIR (www.prevoir.org). Actuellement, les inventaires disponibles correspondent aux émissions des années 2004, 2007 et 2012.

3. OBJECTIFS ET DEMARCHE DE LA THESE

3.1. Objectifs de la thèse

La fertilisation azotée est responsable de plus de 55% des émissions de NH_3 du secteur agricole en France. La maîtrise des émissions de NH_3 au champ est une préoccupation croissante vis-à-vis des enjeux de santé publique, environnementaux, agronomiques et économiques. Il est donc indispensable d'estimer de manière fiable et détaillée les émissions pour pouvoir mettre en place une stratégie de réduction pertinente des émissions de NH_3 mais également pour répondre à d'autres besoins opérationnels liés aux estimations des émissions de NH_3 (voir Section 1.4). Pour y parvenir, il est essentiel de comprendre les processus de volatilisation de NH_3 au champ ainsi que les facteurs qui les déterminent. L'approche basée sur les modèles de processus constitue un moyen intéressant puisqu'elle permet de (i) prendre en compte le maximum de facteurs déterminant dans la volatilisation et des interactions entre ceux-ci, (ii) tenir compte des variabilités spatiales et temporelles des émissions, améliorant ainsi la précision des inventaires d'émissions et fournissant des données d'entrées plus élaborées pour d'autres modèles. Cependant, les modèles de processus sont souvent très gourmands en termes de données d'entrée nécessaires à leur fonctionnement. Leur utilisation à grande échelle (exemple, échelle nationale...) est très coûteuse en temps de calcul car cela nécessite l'exécution d'un grand nombre de simulations.

Dans cette optique, notre thèse vise un double objectif, à savoir :

- **Objectif 1** : proposer une démarche méthodologique pour la réalisation de cadastres, c'est-à-dire de cartes d'émissions d'ammoniac liées à la fertilisation azotée dans le but de rendre compte de la variabilité spatio-temporelle des émissions de NH_3 , de mieux cibler les actions de réduction des émissions à mettre en œuvre et de fournir des données d'entrées plus élaborées (notamment en termes de dynamiques temporelles des émissions) pour d'autres modèles globaux simulant le devenir de l'azote.
- **Objectif 2** : mettre en œuvre une démarche permettant de proposer des outils basés sur des métamodèles simples et efficaces dérivés du modèle de processus Volt'Air pour prédire les émissions de NH_3 liées à la fertilisation azotée à un coût d'utilisation faible.

Le choix du modèle Volt'Air est justifié par le fait qu'il constitue à l'heure actuelle le modèle de processus le plus élaboré au niveau français et même international, dédié exclusivement à la volatilisation de NH_3 au champ (Voir Section 3.3 de ce chapitre). Son utilisation fait appel à des données d'entrée détaillées et complètes sur l'ensemble des facteurs déterminant le processus de volatilisation de NH_3 , et donc une meilleure description des données d'activités (meilleure description des pratiques agricoles et de l'effet des conditions pédo-climatiques) par rapport aux méthodes d'inventaires actuellement appliquées en France.

Les métamodèles développés dans cette thèse ont comme ambition de fournir une alternative au modèle Volt'Air, en réduisant le nombre de ses variables d'entrée et le temps de calcul, sans trop s'éloigner des simulations produites par ce modèle. L'utilisation que ce soit du modèle Volt'Air ou des métamodèles de volatilisation de NH_3 devrait permettre de répondre aux besoins accrus d'estimation des pertes en NH_3 depuis quelques années concernant les modèles plus globaux du devenir de l'azote.

3.2. Etat de l'art sur les métamodèles

i) *Notions de métamodèles*

Un métamodèle est un modèle de modèle. Il est construit à partir d'un jeu de données de n individus contenant les valeurs de p variables explicatives et les valeurs correspondantes des variables de sorties simulées par le modèle originel. Le modèle originel s'écrit : $Y = \text{Modèle}(X)$, tandis que le métamodèle a la forme : $Y \approx \text{Métamodèle}(X^*) + \mathcal{E}$ avec X les variables d'entrée du modèle de processus, X^* un sous-ensemble de ces variables, \mathcal{E} l'erreur de modélisation correspondant à la différence entre les valeurs simulées par le modèle originel et les valeurs fournies par le métamodèle.

Un métamodèle mime les relations entrée-sortie dans un modèle de simulation complexe conçu pour imiter les processus réels tels que la volatilisation de NH_3 après application de fertilisants au champ tout en acceptant un niveau d'erreur bien défini. Cela peut être vu comme une version simplifiée du modèle de processus originel. Bouzaher et al. (1993) définissent le métamodèle comme « *a statistical method to abstract away from unnecessary details for regional analysis by approximating outcomes of a complex simulation model through statistically validated parametric forms* ».

Les principaux avantages des métamodèles sont généralement une exécution plus rapide des calculs et des besoins de stockage de données réduits. Un métamodèle peut être utilisé en remplacement du modèle complexe original lorsque ce dernier ne peut pas être utilisé, du fait par exemple d'un nombre d'entrées dans le modèle d'origine trop élevé, ou lorsque ces entrées ne peuvent pas être facilement mesurées ou encore lorsque le temps de calcul du modèle original est trop élevé pour certaines applications. En outre, les métamodèles présentent aussi l'avantage d'être plus facilement intégrables dans d'autres modèles. Par exemple, un métamodèle de Volt'Air pourrait être utilisé pour paramétrer des fonctions de volatilisation simples, pouvant être intégrées dans d'autres modèles, comme les modèles biophysiques d'agro-écosystèmes, les modèles de chimie transport ou les outils d'aide à la décision.

L'approche par méta-modélisation est relativement récente en science de l'environnement. Parmi les premiers métamodèles développés, on peut citer celui de Bouzaher et al. (1993) qui prédit la concentration en herbicide dans les eaux souterraines et les eaux de surface et celui de Bouzaher et al. (1995) qui prédit la dégradation des sols par érosion éolienne et hydrique. La pratique de la méta-modélisation s'est ensuite répandue dans les années 2000. Actuellement, les métamodèles sont utilisés dans divers domaines de recherche, par exemple en hydrologie (Razavi et al., 2012), en écologie (Conti and O'Hagan, 2010) et en agronomie (Britz and Leip, 2009; Makowski et al., 2015). Peu de publications décrivent cependant des métamodèles pour estimer les émissions de gaz produits par les pratiques agricoles. Certains ont toutefois été développés pour les émissions d'oxyde nitreux (Giltrap and Ausseil, 2016; Villa-Vialaneix et al., 2012), les émissions de méthane (CH₄) (Katayanagi et al., 2016) et les émissions de NH₃ abordées uniquement par Britz and Leip (2009). D'autres processus issus des activités agricoles font également l'objet de développement de métamodèles comme la lixiviation du nitrate (NO₃⁻) (Børgesen et al., 2001; Piñeros Garcet et al., 2006; Villa-Vialaneix et al., 2012), les émissions de protoxyde d'azote (N₂O), et d'oxyde d'azote (NO) (Britz and Leip, 2009), le transfert des pesticides dans les eaux souterraines (Sahoo et al., 2005), etc.

Les méthodes statistiques utilisées dans la méta-modélisation sont nombreuses. Les approches basées sur les processus gaussiens, les méthodes bayésiennes, la régression polynomiale ou les arbres de régression permettent de développer des métamodèles assez simples qui nécessitent des temps de calcul souvent très courts (Faivre et al., 2013; O'Hagan, 2006; Villa-Vialaneix et al., 2012). Cependant, dans nos domaines, la méthode la plus communément utilisée est la méthode de régression linéaire (Bouzaher et al., 1993, 1995 ; Britz and Leip, 2009 ; Børgesen et al., 2001 ; Giltrap and Ausseil, 2016; Katayanagi et al., 2016).

ii) Les métamodèles existants de volatilisation d'ammoniac

A notre connaissance, deux études indépendantes ont essayé de produire des métamodèles de volatilisation de NH₃ à partir des modèles de processus assez complexes.

- *Métamodélisation du modèle DeNitrification–DeComposition - Common Agricultural Policy Regional Impact (DNDC-CAPRI) (Britz and Leip, 2009)*

Les auteurs ont construit 22 métamodèles (pour les 11 cultures ou groupes de cultures suivantes : blé, orge, maïs, autres céréales, colza, tournesol, légumineuses, pommes de terre, betterave à sucre, légumes et prairies annuelles ; et, le cas échéant, pour l'agriculture irriguée et non irriguée) d'émissions de NH₃ à partir du modèle DeNitrification–DeComposition - Common

Agricultural Policy Regional Impact (DNDC-CAPRI) (Leip et al., 2008; Li et al., 2000; Li et al., 1992; Li et al., 1994). Pour un scénario agro-économique donné, le modèle économique CAPRI fournit pour chaque culture la part des cultures, le rendement et le taux d'épandage d'engrais à une résolution de 1 km x 1 km. Les résultats de CAPRI sont utilisés par un métamodèle statistique du modèle de processus DNDC pour estimer les émissions locales de gaz du sol.

Ces métamodèles calculent des facteurs d'émission marginaux de NH₃ pour une augmentation de 1 kg ha⁻¹ des taux d'engrais azotés. Ils utilisent 14 variables initiales explicatives : taux d'application d'azote organique et inorganique, moyennes annuelles des températures minimales et maximales mensuelles, précipitations annuelles et trimestrielles cumulées, ou évaporation annuelle d'une surface d'eau libre et évapotranspiration d'une surface enherbée, teneur en carbone organique du sol, pH du sol et densité apparente, teneur en argile et rendement potentiel optimal. Ces variables ont été prises en compte sans transformation, après transformation logarithmique, puissance carrée et racine carrée. Le produit de deux variables (non transformées) ainsi que le produit de chaque variable avec à la fois le logarithme et le carré du carbone organique du sol ont été ajoutés à la liste des variables candidates, ce qui donne près de 200 variables candidates potentielles.

Une seule méthode statistique a été appliquée : la régression des moindres carrés ordinaires combinée avec la technique de sélection automatique des variables, le *backward selection*. Chacune des équations du métamodèle comprenait au final entre 50 et 100 variables explicatives sélectionnées. Le critère d'évaluation du pouvoir prédictif des métamodèles était le R² (>94%) pour l'ensemble des 22 métamodèles construits pour le NH₃.

- *Métamodélisation du modèle Volt'Air (Délivrable - projet FP7 ECLAIRE, N°282910 - soumission : 30/07/2014)(ECLAIRE FP7, 2014).*

Cette étude est présentée dans un livrable du projet FP7 ECLAIRE (Effects of Climate Change on Air Pollution Impacts and Response Strategies for European Ecosystems - Seventh Framework Programme - Projet numéro 282910) (ECLAIRE FP7, 2014).

L'objectif de cette étude était de développer un modèle statistique à partir du modèle de processus Volt'Air pour estimer les émissions de NH₃ provenant des applications d'engrais azoté à l'échelle de l'Europe. La sortie du modèle a été exprimée en pourcentage d'azote ammoniacal total (% TAN) volatilisé à la fin de la durée de simulation (un mois après l'application de l'engrais). Un large éventail de conditions climatiques et pédologiques sur 522 sites européens a été pris en compte à travers plusieurs variables explicatives : type de sol, texture du sol, teneur en eau du sol au moment de l'application, pH du sol, teneur en C organique du sol, température de l'air, pression de vapeur d'eau, rayonnement global, vitesse du vent, précipitations et indice d'humidité du sol. La latitude de chaque site a été également ajoutée à la liste des variables explicatives candidates.

Les métamodèles ont été développés séparément pour trois types d'engrais (le fumier de bovin, le lisier de bovin et la solution azotée) en considérant deux dates d'application distinctes pour chaque site afin de représenter les périodes d'application du printemps et de l'été, ce qui donnait un total de 1044 simulations (522 emplacements × 2 dates d'application). La méthode statistique testée a été la régression linéaire multiple avec une transformation ln de la variable réponse. La sélection des variables d'entrée et du meilleur modèle a été réalisée sur la base de test statistique sur les valeurs des coefficients estimés, i.e., les variables dont les coefficients n'étaient pas statistiquement significatifs (p > 0,01) ont été supprimés.

L'évaluation de la performance des métamodèles était basée sur les critères d'ajustement classiques R^2 , *root mean squared error (RMSE)*, *relative root mean squared error (RRMSE)*, *Mean absolute error (MAE)*, *relative Mean absolute error (RMAE)* et le *Biais*. Les taux d'émission moyens les plus élevés ont été prédits pour le fumier de bovin et les plus faibles pour la solution azotée. Cependant, le métamodèle pour la solution azotée dévie le plus des prédictions de Volt'Air (RRMSE: 0,48 et RMAE : 0.24 % TAN volatilisé). En moyenne, les modèles de lisier de porc, de fumier de bovin et de solution azotée s'écartaient respectivement de 16%, 8% et 24% des prédictions de Volt'Air. La variable la plus influente dans le modèle était la température de l'air après l'application.

Les auteurs ont constaté que pour le lisier de porc, le fumier de bovin et la solution azotée, les prévisions d'émission moyennes des métamodèles (55%, 70%, 9% TAN, respectivement) se comparaient très bien aux facteurs d'émission du guide d'inventaire des émissions de polluants atmosphériques EMEP/EAA 2013 (55%, 79% et 10% TAN, respectivement), montrant que les métamodèles (et, par extension, Volt'Air) prédisent des émissions quantitativement cohérente.

Ensuite, un autre ensemble de métamodèles a été construit pour simuler le temps nécessaire pour volatiliser 95% des émissions totales sur 30 jours après l'application, ce en utilisant la même structure de métamodèle mais en incluant le % TAN volatilisé à partir du premier ensemble (i.e. les métamodèles simulant la proportion de TAN volatilisé) de modèles comme paramètre et en définissant la valeur maximale théorique de la variable de réponse à 30 jours. La performance de ces métamodèles était plus faible que celle des métamodèles pour prédire la proportion de TAN volatilisée avec les erreurs moyennes (RMAE) de 36%, 52% et 17% pour le lisier de bovin, le fumier de bovin et la solution azotée respectivement.

- *Conclusion sur les métamodèles existant de volatilisation d'ammoniac*

Les deux travaux ci-dessus montrent des résultats intéressants. Les métamodèles simulant des facteurs d'émission marginaux développés par Britz and Leip (2009) constituent des outils intéressants pour évaluer l'impact des changements de pratiques et évaluer les stratégies d'atténuation possibles des émissions. Ils ne sont donc pas directement comparables aux facteurs d'émission moyens globaux du guide EMEP qui sont conçus pour calculer les émissions totales de NH_3 . Les résultats du premier test de méta-modélisation basée sur Volt'Air sont encourageants et ont permis de démontrer la faisabilité de développer un métamodèle de Volt'Air. Les métamodèles développés peuvent être utilisés pour prédire la proportion de TAN émis et la durée de la période d'émission.

Cependant, dans les deux études ci-dessus, les effets des pratiques culturales (type d'engrais, propriétés des engrais, date d'application, mode d'application, etc.) ne sont pas explicitement pris en compte. De même, une seule méthode statistique a été utilisée : la régression linéaire multiple. Il est donc possible que des métamodèles incluant d'autres variables d'entrée et/ou basés sur d'autres méthodes statistiques (random forest (RF), *Least absolute shrinkage and selection operator (LASSO)*, *Partial least squares regression (PLSR)*, Model additif généralisé (GAM), etc) puissent être plus performants.

3.3. Questions de recherche

Les deux principales questions de recherche sont :

- **Question 1** : Comment réaliser des cartes ou cadastres d'émissions de NH_3 qui permettent de rendre compte de la variabilité spatio-temporelle des émissions ?
 - Quels outils/techniques utiliser ?
 - Quelles informations utiliser ?
- **Question 2** : Est-il possible de développer des métamodèles du modèle de processus Volt'Air à la fois précis et assez simples pour pouvoir être utilisés à la place de Volt'Air lorsque ce dernier ne peut pas être utilisé du fait de la non-disponibilité de certaines variables d'entrée ou lorsque le temps de calcul de Volt'Air est trop élevé pour certaines applications ?
 - Comment choisir les variables d'entrée des métamodèles ?
 - Quelles méthodes de méta-modélisation utiliser ?
 - Quels sont les niveaux de précision des métamodèles ?

3.4. Démarche de recherche

La démarche adoptée pour répondre à nos objectifs comporte quatre étapes principales :

- **Etape 1** : modélisation des processus physiques, chimiques et biologiques de volatilisation de NH_3 à l'échelle de la parcelle agricole : justification du choix du modèle Volt'Air ;
- **Etape 2** : constitution et renseignement des bases de données spatialisées à l'échelle nationale;
- **Etape 3** : calculs des émissions et réalisation des cadastres d'émissions aux échelles régionale et nationale ;
- **Etape 4** : développement et sélection des métamodèles.

i) Modélisation des processus physiques, chimiques et biologiques de volatilisation d'ammoniac à l'échelle de la parcelle agricole: justification du choix du modèle Volt'Air

La démarche que nous avons adoptée pour estimer les émissions de NH_3 est basée sur l'utilisation du modèle de processus Volt'Air qui prend en compte de nombreux processus physiques, chimiques et biologiques conditionnant la volatilisation de NH_3 au champ. Volt'Air est un modèle de processus conçu spécialement pour la volatilisation de NH_3 au champ, développé depuis 1993 par les chercheurs de l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) de Grignon (Garcia et al., 2011; Garcia et al., 2012; Générmont and Cellier, 1997; Le Cadre, 2004).

L'intérêt d'utiliser le modèle Volt'Air est multiple :

- il prend en compte plusieurs types de fertilisant : initialement conçu pour simuler les émissions de NH_3 après un apport de lisier au champ (Générmont and Cellier, 1997), Volt'Air a été ensuite adapté en 2004 aux engrais de synthèse (Le Cadre, 2004), sa version actuelle prend en compte les trois principales formes d'azote minéral utilisées en France, à savoir l'ammonitrate sous forme granule (50% d'azote sous forme NH_4^+ , 50% d'azote sous forme NO_3^-), la solution azotée (50% d'azote sous forme d'urée, 25% d'azote sous forme NH_4^+ , 25% d'azote sous forme NO_3^-) et l'urée sous forme granule (100% d'azote sous forme d'urée). Récemment, Volt'Air a été adapté à d'autres produits organiques comme le fumier de bovin (Garcia et al., 2012; Voylokov et al., 2014).

- il calcule les pertes sur l'ensemble de la période de volatilisation qui peut aller de quelques jours à quelques semaines à un pas de temps horaire et à l'échelle de la parcelle agricole.
- il intègre l'ensemble des facteurs connus à l'heure actuelle comme les plus importants dans la volatilisation de NH_3 au champ : caractéristiques du sol et de l'engrais appliqué, l'état hydrique du sol au moment de l'apport, la météo pendant la période de volatilisation et plusieurs types de techniques culturales tel qu'indiqué dans la Tableau 2. Il est par exemple possible d'évaluer la pertinence de l'incorporation, de proposer des seuils d'irrigation dans les cas particuliers d'apport de lisier. N'ayant pas d'équivalent dans la communauté internationale, Volt'air est utilisé pour évaluer les techniques et les stratégies de réduction des pertes par volatilisation en Europe et au Canada (Garcia et al., 2012; Huijsmans et al., 2014; Le Cadre, 2004; Smith et al., 2009b).
- il a démontré ses performances en termes de prédictions de la volatilisation de l'ammoniac grâce à des confrontations à des jeux de données acquis spécifiquement dans des études indépendantes couvrant un large éventail de conditions agro-pédo-climatiques : lisiers de porc dans l'Est du Canada (Smith et al., 2009b), lisiers de bovins (Garcia et al. 2012), fumier bovins et composts (Voylov, 2014) et engrais minéraux (Le Cadre, 2004; Le Cadre et al., 2008) dans les conditions françaises ainsi que les lisiers de porc pour les conditions des Pays-Bas (Huijsmans et al., 2014).

La principale limite du modèle est que la présence du couvert végétal n'est pas explicitement prise en compte. L'utilisation de Volt'Air dans le cas d'applications d'engrais à la surface du sol en présence de cultures en pleine croissance pourrait conduire à des biais dans les estimations des émissions de NH_3 (voir Section 2.1). Mais, les résultats de nos analyses sur les enquêtes pratiques culturales 2005-06 (AGRESTE, 2006, 2010) utilisées dans le cadre de cette thèse montrent que pour cette année agricole : i) les applications de PRO sur les grandes cultures ont lieu principalement avant le semis, i.e., sur des sols nus, ii) la fertilisation des prairies se fait immédiatement après la coupe de l'herbe, i.e. lorsque le couvert végétal n'a aucun effet sur la volatilisation de NH_3 (Thorman et al., 2008). De plus, dans cette thèse, les engrais sont considérés être appliqués en surface sans incorporation (Voir Chapitre II) en raison de l'absence de statistiques fines sur le type de matériel d'épandage et la durée entre l'épandage et l'incorporation. Par conséquent, nous considérons que la non-prise en compte du couvert végétal par la version de Volt'Air utilisée dans le cadre de cette thèse est acceptable.

L'approche par modélisation basée sur Volt'Air permet de produire des inventaires spatialisés et dynamiques, à condition de répondre aux besoins en données d'entrées détaillées et complètes de Volt'Air. La qualité de ces données qui serviront d'entrées pour alimenter le modèle conditionnera fortement la fiabilité des résultats d'estimation des émissions.

ii) Constitution et renseignement des bases de données spatialisées à l'échelle nationale

Trois types d'information sont nécessaires pour définir des données d'entrée géoréférencées du modèle Volt'Air : une base de données sur les pratiques agricoles, une sur les propriétés des sols et une sur les conditions météorologiques sur toute la France métropolitaine. Selon la disponibilité des informations, le renseignement de chacune de ces bases de données ne représente pas le même investissement. Un gros effort est demandé pour la constitution de la base de données sur les pratiques culturales, en particulier en raison du manque de références sur les pratiques de fertilisation avec les produits résiduels organiques dans toute la France. Pour la base de données sur les

pratiques culturales, trois types d'informations sont nécessaires : la cartographie des cultures qui permet la spatialisation des pratiques culturales, la succession des opérations techniques (itinéraires techniques) et les propriétés physico-chimiques des engrais épandus sur les parcelles, en particulier dans le cas des produits résiduaux organiques qui sont très variables selon les sources (élevage bovin, porc... déchets ménagers, effluents de stations d'épuration, effluents agro-industriels...). Pour la base de données sur les conditions météorologiques, les données correspondent à des données horaires, i.e. au même pas de temps que celui du modèle Volt'Air. Les données sur les conditions des sols renseignent sur les types des sols et leurs propriétés physico-chimiques.

La collecte et l'analyse de ces trois bases de données (pratiques culturales, sol, météorologie) a été initiée dans le cadre du projet « Réalisation de cadastres dynamiques des émissions d'ammoniac liées à la fertilisation azotée aux échelles régionale et nationale » financé par l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) (2010-2015).

iii) Estimations des émissions et réalisation des cadastres d'émissions aux échelles régionale et nationale

Notre approche de calculs des émissions de NH₃ liées à la fertilisation azotée consiste à coupler le modèle Volt'Air avec les bases de données géoréférencées sur toute la France métropolitaine pour l'année culturale 2005/06. L'unité de simulation utilisée est la petite région agricole (PRA). L'originalité de notre approche réside dans l'introduction des données sur les pratiques culturales, la prise en compte des variabilités spatio-temporelles des émissions à travers le couplage d'un modèle de processus avec des bases de données géoréférencées.

Des cadastres d'émissions ont été générés pour l'année de référence 2005-06 aux échelles régionale et nationale. Un effort informatique spécifique a été fourni pour minimiser les temps de calculs et pour gérer l'ensemble des données d'entrées et de sorties de notre outil de modélisation (Volt'Air * bases de données), dénommé « Cadastres_NH₃ ». Une première analyse des résultats obtenus aux échelles nationale et régionale a été faite. Nos résultats ont été ensuite comparés avec les inventaires nationaux réalisés par le CITEPA pour l'année 2006 lesquels ont été obtenus à l'aide d'une démarche de type Tier 2 (EMEP/EEA, 2013a, b). Ce travail a fait l'objet d'une publication acceptée présentée en Chapitre II.

L'étape de calculs des émissions à l'échelle France entière est alimentée par les deux étapes précédentes. Ces trois premières étapes ont constitué une grosse partie du travail de thèse. Par ailleurs, elles ont été réalisées en étroite collaboration avec le projet « Réalisation de cadastres dynamiques des émissions d'ammoniac liées à la fertilisation azotée aux échelles régionale et nationale » financé par l'ADEME (2010-2015) dans lequel nos principales contributions consistaient à :

- Collecter et analyser les données pour la constitution et le renseignement de la base de données sur les pratiques culturales ;
- Collecter les données pour la constitution et le renseignement de la base de données sur les conditions météorologiques à pas de temps horaire ;
- Analyser et mettre en forme les résultats des simulations pour la génération des cadastres d'émissions et la comparaison avec d'autres inventaires nationaux (Chapitre II).

Outre la représentation spatio-temporelle des émissions de NH_3 , les trois premières étapes de la thèse ont également permis de générer un très grand nombre de simulations (71.000 simulations sur toute la France pour une année agricole, 2005-06) couvrant des conditions agro-pédo-climatiques variées. Ces simulations ont un intérêt en elles-mêmes car elles permettent de réaliser des inventaires d'émission aux échelles régionale et nationale. Elles constituent également le matériel de base pour l'étape suivante sur la méta-modélisation.

iv) *Développement et sélection de métamodèles*

Cette dernière étape concerne la construction et comparaison de plusieurs métamodèles statistiques à partir des jeux de données simulées par le modèle Volt'Air lors de l'étape 3. Nous avons jugé nécessaire l'ajout de deux années supplémentaires, 2007-08 et 2010-11, contrastées par rapport à l'année 2005-06. Pour cela, nous avons recalculé des émissions à l'aide de l'outil Cadastres_ NH_3 (Volt'Air * bases de données) avec les données pratiques culturales de l'année 2005-06 et les données sols (qui sont stables dans le temps) en utilisant les conditions météorologiques de ces deux années supplémentaires (années agricoles pour se caler aux données sur les pratiques culturales). La campagne agricole 2005-06 a été caractérisée par un printemps sec et un été chaud (AGRESTE, 2010). La campagne agricole 2007-2008 a bénéficié de conditions favorables à la croissance des cultures, à savoir un printemps humide avec des températures proches de la moyenne saisonnière et un été chaud avec des précipitations proches de la moyenne saisonnière (JRC, 2008), et 2010-11 a été caractérisée par un printemps très sec et chaud et un été pluvieux (AGRESTE, 2014). L'objectif est à la fois de générer suffisamment de données (213.000 simulations au total sur toute la France pour les trois années agricoles 2005-06, 2007-08 et 2010-11) pour construire les métamodèles et de procurer aux métamodèles une certaine robustesse vis-à-vis des conditions météorologiques françaises.

Les métamodèles développés ici intègrent les effets des pratiques culturales, des sols et des conditions météorologiques. Ils simulent une sortie unique qu'est le taux d'émission d'azote sur 30 jours après l'application d'engrais, c'est-à-dire l'émission cumulative d'azote sur 30 jours après l'application d'engrais divisée par la dose d'engrais azoté apportée. Nous avons testé différentes méthodes statistiques : régression linéaire classique avec et sans sélection *stepwise*, *random forest*, modèle additif généralisé, régression PLS.

Les métamodèles ont été développés à partir des jeux de données régionales et nationales (issus des 213.000 simulations mentionnées ci-dessus) choisies a priori pour couvrir une large gamme de conditions pédologiques et météorologiques de sorte que les métamodèles générés soient représentatifs des zones d'études. Deux types d'analyses ont été réalisés. Des métamodèles ont d'abord été développés séparément pour différents types d'engrais (par exemple, solution azotée, fumier de bovin, lisier de porc). Ils sont présentés dans le Chapitre III et ont fait l'objet d'un article soumis et en cours de révision. D'autres métamodèles ont ensuite été développés en combinant tous les types d'engrais et en utilisant comme covariables supplémentaires les caractéristiques physico-chimiques des engrais. L'avantage de ce deuxième type de métamodèles est qu'ils permettent de réaliser des simulations pour d'autres engrais que ceux initialement inclus dans la base de données générée lors de l'étape 3. Ils sont présentés dans le Chapitre IV.

La capacité des outils et des connaissances produits dans le cadre de cette thèse à répondre aux objectifs opérationnels définis dans l'introduction de ce mémoire est discutée dans le Chapitre V.

Références bibliographiques

- ADEME (2012). Les émissions agricoles de particules dans l'air: Etat des lieux et leviers d'action. ADEME/Ministère de l'environnement. 35 pp.
- AGRESTE (2006). "Méthodologie Enquête sur les pratiques culturales en 2006". Agreste Chiffres et Données Agriculture N°200. 11 pp.
- AGRESTE (2010). "Pratiques culturales 2006". AGRESTE Les Dossiers N° 8 - JUILLET 2010. 77 pp.
- AGRESTE (2014). "Enquête Pratiques culturales 2011: Principaux résultats". AGRESTE Les Dossiers N° 21 - JUILLET 2014. 70 pp.
- Aneja, V. P., Schlesinger, W. H., and Erisman, J. W. (2008). Farming pollution. *Nature Geoscience* **1**, 409-411.
- Behera, S. N., Sharma, M., Aneja, V. P., and Balasubramanian, R. (2013). Ammonia in the atmosphere: a review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies. *Environ Sci Pollut Res Int* **20**, 8092-131.
- Bessagnet, B., Hodzic, A., Vautard, R., Beekmann, M., Cheinet, S., Honoré, C., Liousse, C., and Rouil, L. (2004). Aerosol modeling with CHIMERE - preliminary evaluation at the continental scale. *Atmospheric Environment* **38**, 2803-2817.
- Bessagnet, B., Menut, L., Aymoz, G., Chepfer, H., and Vautard, R. (2008). Modelling dust emissions and transport within Europe: the Ukraine March 2007 event. *Journal of Geophysical Research* **113**, 13.
- Bessagnet, B., Meleux, F., Favez, O., Beauchamp, M., Colette, A., Couvidat, F., Rouil, L., Menut, L. (2016). Le rôle de l'agriculture sur les concentrations en particules dans l'atmosphère et l'apport de la modélisation. *Pollution Atmosphérique*. Numéro spécial, 154-156.
- Beusen, A. H. W., Bouwman, A. F., Heuberger, P. S. C., Van Drecht, G., and Van Der Hoek, K. W. (2008). Bottom-up uncertainty estimates of global ammonia emissions from global agricultural production systems. *Atmospheric Environment* **42**, 6067-6077.
- Bobbink, R., Boxman, D., Fremstad, E., Heil, G., Houdijk, A., and Roelofs, J. (1992). Critical loads for nitrogen eutrophication of terrestrial and wetland ecosystems based upon changes in vegetation and fauna. In: Grennfelt P, Thoörnelöf E, eds. Critical Loads for Nitrogen. Report Nord 1992:41, Nordic Council of Ministers, Copenhagen, Denmark.
- Børgesen, C. D., Djurhuus, J., and Kyllingsbaek, A. (2001). Estimating the effect of legislation on nitrogen leaching by upscaling field simulations. *Ecol. Modell.* **136**, 31-48.
- Bouwman, A. F., Lee, D. S., Asman, W. A. H., Dentener, F. J., Van Der Hoek, K. W., and Olivier, J. G. J. (1997). A global high-resolution emission inventory for ammonia. *Global Biogeochemical Cycles* **11** (4), 561-587.

- Bouzaher, A., Lakshminarayan, P. G., Cabe, R., Carriquiry, A., Gassman, P. W., and Shogren, J. F. (1993). Metamodels and nonpoint pollution policy in agriculture. *Water Resour. Res.* **29** 1579-1587.
- Bouzaher, A., Shogren, J. F., Holtkamp, D., Gassman, P., Archer, D., Lskshminarayan, P., Carriquiry, A., Reese, R., Kakani, D., Furtan, W. H., Izaurrealde, R. C., and Kiniry, J. (1995). "Agricultural policies and soil degradation in western Canada: an agro-ecological economic assessment." Technical Report 2/95, Center for Agricultural and Rural Development.
- Brasseur, G. P., Orlando, J. J., and Tyndall, G. S. (1999). *Atmospheric Chemistry and Global Change*. Oxford University Press, New York.
- Britz, W., and Leip, A. (2009). Development of marginal emission factors for N losses from agricultural soils with the DNDC–CAPRI metamodel. *Agriculture, Ecosystems & Environment* **133**, 267-279. DOI: 10.1016/j.agee.2009.04.026.
- CITEPA (2018a). Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France métropolitaine, format CEE-NU. Edition mars 2018. 600 pp.
- CITEPA (2018b). "Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France - Séries sectorielles et analyses étendues - Format SECTEN." Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique. 320 pp.
- CITEPA (2018c). "Organisation et méthodes des inventaires nationaux des émissions atmosphériques en France - OMINEA - 15ème édition." Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique.
- COMIFER (2013). Prise en compte de la volatilisation ammoniacale des engrais minéraux. Comité Français d'Étude et de Développement de la Fertilisation Raisonnée. 7 pp.
- Conti, S., and O'Hagan, A. (2010). Bayesian emulation of complex multi-output and dynamic computer models. *Journal of Statistical Planning and Inference* **140**, 640-650.
- CORPEN (2006). "Les Emissions d'ammoniac et de gaz azotes A effet de serre en agriculture. CORPEN, Comité d'orientation pour des pratiques agricoles respectueuses de l'environnement". 99p
- Cour des comptes (2015). Les politiques publiques de lutte contre la pollution de l'air. Enquête demandée par le Comité d'évaluation et de contrôle des politiques publiques de l'Assemblée nationale. 123 pp.
- Demeyer, P., Hofman, G., and Van Cleemput, O. (1995). Fitting Ammonia volatilization dynamics with a logistic equation. *Soil science society of America journal* **59**, 261-265.
- Derville, I., and Michelot, N. (2011). Le plan particules : des mesures nationales et locales pour améliorer la qualité de l'air. *Pollution atmosphérique* **209**, 59-71. URL : <http://lodel.irevues.inist.fr/pollution-atmospherique/index.php?id=560>. Accessed, 23 sept 2018.
- Dupas, R., Parnaudeau, V., Reau, R., Jeuffroy, M.-H., Durand, P., and Gascuel-Oudou, C. (2015). Integrating local knowledge and biophysical modeling to assess nitrate losses from cropping

- systems in drinking water protection areas. *Environmental Modelling & Software* **69**, 101-110. DOI: 10.1016/j.envsoft.2015.03.009.
- Eau & Rivières de Bretagne (1974). L'ammoniac, un polluant acide de l'air, des sols et des eaux superficielles. *Eau & Rivières de Bretagne*. 72 pp.
- ECLAIRE FP7, p. (2014). NH3 emission model for agricultural management. Deliverable - Seventh Framework Programme ECLAIRE project, N ° 282910. 16 pp.
- EMEP/EEA (2013a). "Air pollutant emission inventory guidebook 2013: Crop production and agricultural soils. Technical report No 12/2013.."
- EMEP/EEA (2013b). "Air pollutant emission inventory guidebook 2013: Manure Management. Technical report No 12/2013.."
- EMEP/EEA (2016a). "Air pollutant emission inventory guidebook 2016. Part B, Chapter 3.B Manure management." European Monitoring and Evaluation Programme/European Environment Agency. 62 pp.
- EMEP/EEA (2016b). "Air pollutant emission inventory guidebook 2016. Part B, Chapter 3.D Crop production and agricultural soils 2016." European Monitoring and Evaluation Programme/European Environment Agency. 41 pp
- English, C. J. J., Miner, J. R., and Koelliker, J. K. (1980). Volatile ammonia losses from surface-applied sludge. *Journal of the Water Pollution Control Federation* **52**, 2340-2350.
- Erisman, J. W., Domburg, N., de Wries, W., Kros, H., de Hann, B., and Sanders, K. (2005). The Dutch N-cascade in the European perspective. *Science in China Series C: Life Sciences* **48**, 827-842.
- Erisman, J. W., and Schaap, M. (2004). The need for ammonia abatement with respect to secondary PM reductions in Europe. *Environmental Pollution* **129**, 159-163.
- Faivre, R., Iooss, B., Mahévas, S., Makowski, D., and Monod, H. e. (2013). Analyse de sensibilité et exploration de modèles. *Quae éditions*.
- Fenn, L. B., and Kissel, D. E. (1973). Ammonia volatilization from surface applications of ammonium compounds on calcareous soils : I. General Theory. *Soil Science Society of America Journal* **37**, 855-859.
- Fenn, L. B., and Kissel, D. E. (1974). Ammonia volatilization from surface applications of ammonium compounds on calcareous soils : II. Effects of temperature and rate of ammonium nitrogen applications. *Soil Science Society of America Journal* **38**, 606-610.
- Fenn, L. B., and Kissel, D. E. (1975). Ammonia volatilization from surface applications of ammonium compounds on calcareous soils : IV. Effects of calcium carbonate content. *Soil Science Society of America Journal* **39**, 631-633.
- Fenn, L. B., and Kissel, D. E. (1976). The Influence of Cation Exchange Capacity and Depth of Incorporation on Ammonia Volatilization from Ammonium Compounds Applied to Calcareous Soils. *Soil Science Society of America Journal* **40**, 394-398.

- Galloway, J. N., Aber, J. D., Erisman, J. W., Seitzinger, S. P., Howarth, R. W., Cowling, E. B., and Cosby, B. J. (2003). The nitrogen cascade. *BioScience* **53**, 341-356.
- Garcia, L., Bedos, C., Générumont, S., Braud, I., and Cellier, P. (2011). Assessing the ability of mechanistic volatilization models to simulate soil surface conditions: a study with the Volt'Air model. *Sci Total Environ* **409**, 3980-92. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.05.003.
- Garcia, L., Générumont, S., Bedos, C., Simon, N. N., Garnier, P., Loubet, B., and Cellier, P. (2012). Accounting for Surface Cattle Slurry in Ammonia Volatilization Models: The Case of Volt'Air. *Soil Science Society of America Journal* **76**, 2184. DOI: 10.2136/sssaj2012.0067.
- Générumont, S. (1996). Modélisation de la volatilisation d'ammoniac après épandage de lisier sur parcelle agricole, Thèse de doctorat. Université Paul Sébatier, Spécialité: Physico-chimie de l'atmosphère, INRA Grignon, Unité de Bioclimatologie. 331 pp.
- Générumont, S., and Cellier, P. (1997). A mechanistic model for estimating ammonia volatilization from slurry applied to bare soil. *Agricultural and Forest Meteorology* **88** 145-167. DOI: 10.1016/S0168-1923(97)00044-0.
- Générumont, S., Hénault, C., Laville, P., Jeuffroy, M. H., and Flura, D. (2003). Gaseous losses of various nitrogenous compounds from fertilisation of a wheat crop. In: Hatch DJ, C.D.R., Jarvis, S.C., Roker, J.A. (Eds.), *Controlling Nitrogen Flows and Losses*, 12th N Workshop, 20-24/09/2003. Wageningen Academic Publ., Exeter (GBR), pp. 311-313.
- Giltrap, D. L., and Ausseil, A. G. (2016). Upscaling NZ-DNDC using a regression based metamodel to estimate direct N₂O emissions from New Zealand grazed pastures. *Sci Total Environ* **539**, 221-30. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.08.107.
- Gustin, P., Urbain, B., Ansay, M., and Nicks, B. (1991). Impact de la pollution atmosphérique sur le système respiratoire. I. L'ammoniac. *Annales de Médecine Vétérinaire* **135**.
- Hafner, S. D., Pacholski, A., Bittman, S., Burchill, W., Bussink, W., Chantigny, M., Carozzi, M., Générumont, S., Häni, C., Hansen, M. N., Huijsmans, J., Hunt, D., Kupper, T., Lanigan, G., Loubet, B., Misselbrook, T., Meisinger, J. J., Neftel, A., Nyord, T., Pedersen, S. V., Sintermann, J., Thompson, R. B., Vermeulen, B., Vestergaard, A. V., Voylokov, P., Williams, J. R., and Sommer, S. G. (2018). The ALFAM2 database on ammonia emission from field-applied manure: Description and illustrative analysis. *Agricultural and Forest Meteorology*, **258**:66-79. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2017.11.027>.
- Hamaoui-Laguel, L., Meleux, F., Beekmann, M., Bessagnet, B., Générumont, S., Cellier, P., and Létinois, L. (2014). Improving ammonia emissions in air quality modelling for France. *Atmospheric Environment* **92**, 584-595.
- Honoré, C., Rouïl, L., Vautard, R., Beekmann, M., Bessagnet, B., Dufour, A., Elichegaray, C., Flaud, J.-M., Maleherbe, L., Meleux, F., Menut, L., Martin, D., Peuch, A., Peuch, V.-H., and N., P. (2008). Predictability of European air quality: The assessment of three years of operational forecasts and analyses by the PREV' AIR system. *Journal of Geophysical Research* **113**.
- Huijsmans, J. F. M., Holterma, H., Vermeulen, G. D., Stolk, A. J., and van Pul (2014). "Simulating emission of ammonia after liquid manure application on arable land; Preliminary

performance assessment of the Volt'Air model for manure application conditions in the Netherlands ". Plant Research International, Wageningen, The Netherlands. 32 pp.

JRC (2008). MARS Bulletin Vol 16 No 6.

Katayanagi, N., Fumoto, T., Hayano, M., Takata, Y., Kuwagata, T., Shirato, Y., Sawano, S., Kajiura, M., Sudo, S., Ishigooka, Y., and Yagi, K. (2016). Development of a method for estimating total CH₄ emission from rice paddies in Japan using the DNDC-Rice model. *Sci Total Environ* **547**, 429-40. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.12.149.

Kimbell-Dunn, M., Bradshaw, L., Slater, T., Erkinjuntti-Pekkanen, R., Fishwick, D., and Pearce, N. (1999). Asthma and Allergy in New Zealand Farmers. *American Journal Of Industrial Medicine* **35**, 51-57.

Krupa, S. V., and Moncrief, J. F. (2002). An integrative analysis of the role of atmospheric deposition and land management practices on nitrogen in the US agricultural sector. *Environmental Pollution* **118**, 273-283.

Kupper, T., Bonjour, C., Zaucker, F., Achermann, B., and Menzi, H. (2010). AGRAMMON: an internet based model for the estimation of ammonia emissions. RAMIRAN 2010, Lisbon-Portugal, 12-15 septembre 2010. 4 pp.

Le Cadre, E. (2004). Modélisation de la volatilisation d'ammoniac en interaction avec les processus chimiques et biologiques du sol: le modèle Volt'Air, Thesis. ABIES, UMR INRA INAPG Environnement et Grandes Cultures de Grignon, INAPG. 315 pp.

Le Cadre, E., Générumont, S., Bedos, C., Recous, S., and Cellier, P. (2008). Adapting the mechanistic model volt'air to model ammonia volatilisation from industrial fertilisers applied to bare soil as related to chemical and biological processes at the soil surface *In "Open Science Conference on Reactive Nitrogen and the European Greenhouse Gas Balance"*, Ghent, Belgium.

Leip, A., Marchi, G., Koebler, R., Kempen, M., Britz, W., and Li, C. (2008). Linking an economic model for European agriculture with a mechanistic model to estimate nitrogen and carbon losses from arable soils in Europe. *Biogeosciences* **5**, 73-94.

Li, C., Aber, J., Stange, F., Butterbach-Bahl, K., and Papen, H. (2000). A process-oriented model of N₂O and NO emissions from forest soils: 1. Model development. *Journal of Geophysical Research* **105**, 4369-4384.

Li, C., Frolking, S., and Frolking, T. A. (1992). A model of N₂O evolution from soil driven by rainfall events: 1. Model structure and sensitivity. *Journal of Geophysical Research* **97**, 9759-9776.

Li, C., Frolking, S., and Harriss, R. (1994). Modelling carbon biogeochemistry in agricultural soils. *Global Biogeochemical Cycles* **8**, 237-254.

Machet, J.-M., and Dubrulle, P. (2009). Fertilisation azotée des cultures : la nouvelle méthode AzoFert. *Journée d'information du 6 février 2009. Agroscope Changins-Wädenswil ACW*. 5 pp.

- Makowski, D., Asseng, S., Ewert, F., Bassu, S., Durand, J. L., Li, T., Martre, P., Adam, M., Aggarwal, P. K., Angulo, C., Baron, C., Basso, B., Bertuzzi, P., Biernath, C., Boogaard, H., Boote, K. J., Bouman, B., Bregaglio, S., Brisson, N., Buis, S., Cammarano, D., Challinor, A. J., Confalonieri, R., Conijn, J. G., Corbeels, M., Deryng, D., De Sanctis, G., Doltra, J., Fumoto, T., Gaydon, D., Gayler, S., Goldberg, R., Grant, R. F., Grassini, P., Hatfield, J. L., Hasegawa, T., Heng, L., Hoek, S., Hooker, J., Hunt, L. A., Ingwersen, J., Izaurralde, R. C., Jongschaap, R. E. E., Jones, J. W., Kemanian, R. A., Kersebaum, K. C., Kim, S. H., Lizaso, J., Marcaida, M., Müller, C., Nakagawa, H., Naresh Kumar, S., Nendel, C., O'Leary, G. J., Olesen, J. E., Oriol, P., Osborne, T. M., Palosuo, T., Pravia, M. V., Priesack, E., Ripoche, D., Rosenzweig, C., Ruane, A. C., Ruget, F., Sau, F., Semenov, M. A., Shcherbak, I., Singh, B., Singh, U., Soo, H. K., Steduto, P., Stöckle, C., Stratonovitch, P., Streck, T., Supit, I., Tang, L., Tao, F., Teixeira, E. I., Thorburn, P., Timlin, D., Travasso, M., Rötter, R. P., Waha, K., Wallach, D., White, J. W., Wilkens, P., Williams, J. R., Wolf, J., Yin, X., Yoshida, H., Zhang, Z., and Zhu, Y. (2015). A statistical analysis of three ensembles of crop model responses to temperature and CO₂ concentration. *Agricultural and Forest Meteorology* **214-215**, 483-493.
- Melbostad, E., and Eduard, W. (2001). Organic dust-related respiratory and eye irritation in Norwegian farmers. *American Journal of Industrial Medicine* **39**, 209-217.
- Menzi, H., Bonjour, C., Zaucker, F., Leuenberger, C., and Reidy, B. (2008). Agrammon: A new internet based model for the differentiated estimation of ammonia emissions from individual farms or at the area-wide scale. In: Koutev, V., (eds.). Albena Bulgaria. Ramiran. p 158-163.
- Misselbrook, T. H., Sutton, M. A., and Scholefield, D. (2004). A simple process-based model for estimating ammonia emissions from agricultural land after fertilizer applications. *Soil Use and Management* **20**, 365-372. DOI: 10.1111/j.1475-2743.2004.tb00385.x.
- Moldanová, J., Grennfelt, P., Jonsson, Å., Simpson, D., Spranger, T., Aas, W., Munthe, J., and Rabl, A. (2011). Chapter 18. Nitrogen as a threat to European air quality. In "The European Nitrogen Assessment. Sources, Effects and Policy Perspectives" (M. A. Sutton, C. M. Howard, J. W. Erisman, G. Billen, A. Bleeker, P. Grennfelt, H. V. Grinsven and B. Grizzetti, eds.). Cambridge University Press, 405-433 pp
- Nielsen, O.-K., Plejdrup, M. S., Winther, M., Mikkelsen, M.-H., Nielsen, M., Gyldenkærne, S., Fauser, P., Albrektsen, R., Hjelgaard, K.-H., Bruun, H.-G., and Thomsen, M. (2018). Annual Danish informative inventory report to UNECE. Scientific Report from DCE – Danish Centre for Environment and Energy. N°267. 498 pp.
- O'Hagan, A. (2006). Bayesian analysis of computer code outputs: a tutorial. *Reliability Engineering and System Safety* **91**, 1290-1300.
- OMS (2005). Lignes directrices OMS relatives à la qualité de l'air : particules, ozone, dioxyde d'azote et dioxyde de soufre. Synthèse de l'évaluation des risques. 25 pp.
- Parlement européen et conseil (2016). Directive (EU) 2016/2284 du Parlement européen et du Conseil, du 14 décembre 2016, concernant la réduction des émissions nationales de certains polluants atmosphériques, modifiant la directive 2003/35/CE et abrogeant la directive 2001/81/CE. *Journal officiel de l'Union européenne* **L 344 du 17.12.2016**, 31 pp.

- Parlement européen et du Conseil (2008). Directive 2008/50/CE du Parlement européen et du Conseil, du 21 mai 2008, concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe. *Journal officiel de l'Union européenne*. L 152/1. 44 pp.
- Parnaudeau, V., Reau, R., and Dubrulle, P. (2012). A tool to assess N losses towards environment at the cropping system scale: the software Syst'N (in French). *Innovations Agronomiques* **21**, 59-70.
- Piñeros Garcet, J. D., Ordoñez, A., Roosen, J., and Vanclooster, M. (2006). Metamodelling: Theory, concepts and application to nitrate leaching modelling. *Ecological Modelling* **193**, 629-644.
- Razavi, S., Tolson, B. A., and Burn, D. H. (2012). Review of surrogate modeling in water resources. *Water Resources Research* **48**.
- Riddick, S. N., Dragosits, U., Blackall, T. D., Daunt, F., Wanless, S., and Sutton, M. A. (2012). The global distribution of ammonia emissions from seabird colonies. *Atmospheric Environment* **55**, 319–327. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.02.052.
- Rochette, P. (2008). Gestion des engrais minéraux et organiques: volatilisation de l'ammoniac. Colloque en agroenvironnement, 27/11/2008, Drummondville, Canada., 7 pp.
- Rouil, L., Honoré, C., Vautard, R., Beekmann, M., Bessagnet, B., Malherbe, L., Meleux, F., Dufour, A., Elichegaray, C., Flaud, J.-M., Menut, L., Martin, D., Peuch, A., Peuch, V.-H., and Poisson, N. (2009). PREV'AIR: an operational forecasting and mapping system for air quality in Europe. *Bulletin of the American Meteorological Society* **90**, 73-83.
- Sahoo, G. B., Ray, C., and Wade, H. F. (2005). Pesticide prediction in ground water in North Carolina domestic wells using artificial neural networks. *Ecol. Modell.* **183**, 29-46.
- Schlesinger, W. H., and Hartley, A. E. (1992). A global budget for atmospheric NH₃. *Biogeochemistry* **15**, 191-211.
- Smith, E., Gordon, R., Bourque, C., Campbell, A., Genermont, S., Rochette, P., and Mkhabela, M. (2009a). Simulated management effects on ammonia emissions from field applied manure. *Journal of Environmental Management* **90**, 2531–2536. DOI: 10.1016/j.jenvman.2009.01.012.
- Smith, E., Gordon, R., Bourque, C., Campbell, A., Générmont, S., Rochette, P., and Mkhabela, M. (2009b). Simulating ammonia loss from surface applied manure. *Canadian Journal of Soil Science* **89**, 357-367.
- Søgaard, H. T., Sommer, S. G., Hutchings, N. J., Huijsmans, J. F. M., Bussink, D. W., and Nicholson, F. (2002). Ammonia volatilization from field-applied animal slurry- the ALFAM model. *Atmospheric Environment* **36**, 3309-3319. DOI 10.1016/S1352-2310(02)00300-X.
- Sommer, S. G., and Ersboll, A. K. (1994). Soil tillage effects on ammonia volatilization from surfaceapplied or injected animal slurry. *Journal of Environmental Quality* **23**, 493-498.
- Sommer, S. G., Friis, E., Bach, A., and Schjørring, J. K. (1997). Ammonia volatilization from pig slurry applied with trailing hoses or broadcast to winter wheat: effects of crop

- developmental stage, microclimate and leaf ammonia absorption. *Journal of Environmental Quality* **26**, 1153–1160.
- Sommer, S. G., and Hutchings, N. J. (2001). Ammonia emission from field applied manure and its reduction - invited paper. *European Journal of Agronomy* **15**, 1-15.
- Stevens, R. J., Laughlin, R. J., and Kilpatrick, D. J. (1989). Soil properties related to the dynamics of ammonia volatilization from urea applied to the surface of acidic soils. *Fertilizer research* **20**, 1-9.
- Sutton, M. A., Reis, S., Riddick, S. N., Dragosits, U., Nemitz, E., Theobald, M. R., Tang, Y. S., Braban, C. F., Vieno, M., Dore, A. J., Mitchell, R. F., Wanless, S., Daunt, F., Fowler, D., Blackall, T. D., Milford, C., Flechard, C. R., Loubet, B., Massad, R., Cellier, P., Personne, E., Coheur, P. F., Clarisse, L., Van Damme, M., Ngadi, Y., Clerbaux, C., Skjoth, C. A., Geels, C., Hertel, O., Wichink Kruit, R. J., Pinder, R. W., Bash, J. O., Walker, J. T., Simpson, D., Horvath, L., Misselbrook, T. H., Bleeker, A., Dentener, F., and de Vries, W. (2013). Towards a climate-dependent paradigm of ammonia emission and deposition. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci* **368**, 20130166.
- Thorman, R. E., Hansen, M. N., Misselbrook, T. H., and Sommer, S. G. (2008). Algorithm for estimating the crop height effect on ammonia emission from slurry applied to cereal fields and grassland. *Agronomy for Sustainable Development* **28**, 373-378.
- UNECE (1999). "Protocol to the 1979 convention on long-range transboundary air pollution to abate acidification, eutrophication and ground-level ozone." United Nations Economic Commission for Europe, Geneva.
- van Aardenne, J. A., Dentener, F. J., Olivier, J. G. J., Goldewijk, C. G. M. K., and Lelieveld, J. (2001). A 1°×1° resolution data set of historical anthropogenic trace gas emissions for the period 1890-1990. *Global Biogeochemical Cycles* **15**, 909-928.
- van Breemen, N., Burrough, P. A., Velthorst, E. J., van Dobben, H. F., Toke de Wit, Ridder, T. B., and Reijnders, H. F. R. (1982). Soil acidification from atmospheric ammonium sulphate in forest canopy throughfall. *Nature* **299**, 548–550.
- van der Eerden, L., de Vries, W., and van Dobben, H. (1998). Effects of ammonia deposition on forests in The Netherlands. *Atmospheric Environment (Ammonia Special Issue)* **32**, 491-498.
- Villa-Vialaneix, N., Follador, M., Ratto, M., and Leip, A. (2012). A comparison of eight metamodeling techniques for the simulation of N₂O fluxes and N leaching from corn crops. *Environmental Modelling & Software* **34**, 51-66. 10.1016/j.envsoft.2011.05.003.
- Voylokov, P., Flura, D., Décuq, C., Durand, B., Labat, C., Houot, S., and Générmont, S. (2014). Accounting for fym and composts in ammonia volatilization models: The case of volt'air. In "Open Science Conference Integreting impacts of air pollution and climate change on ecosystems", Budapest (Hongrie).
- Webb, J., and Misselbrook, T. H. (2004). A mass-flow model of ammonia emissions from UK livestock production. *Atmospheric Environment* **38**, 2163-2176.

- Wever, D., Coenen, P. W. H. G., Dröge, R., Geilenkirchen, G. P., Hoen, M. t., Jimmink, B. A., Koch, W. W. R., Leekstra, A. J., Molder, R. A. B. t., Peek, C. J., van der Sluis, S. M., Smeets, W. L. M., and Vonk, J. (2018). Informative Inventory Report 2018 : Emissions of transboundary air pollutants in the Netherlands 1990-2016. RIVM Report 2018-0013. 200 pp.
- WHO (2006). "Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution," World Health Organization, Denmark. 113 pp.
- WHO (2018). Exposure to ambient air pollution from particulate matter for 2016. World Health Organization. 6 pp.
- Xue, J., Lau, A. K. H., and Yu, J. Z. (2011). A study of acidity on PM_{2.5} in Hong Kong using online ionic chemical composition measurements. **45**, 7081–7088. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.09.040.
- Zejda, J., McDuffie, H., and Dosman, J. (1993). Epidemiology of health and safety risks in agriculture and related industries. Practical applications for rural physicians. *The Western Journal of Medicine* **158**, 56-63.
- Zejda, J. E., and Dosman, J. A. (1993). Respiratory disorders in agriculture. *Tubercle and Lung Disease* **74**, 74-86.

Références webographiques

<http://data.europa.eu/eli/dir/2016/2284/oj>

<http://data.europa.eu/eli/dir/2004/107/oj>

<http://data.europa.eu/eli/dir/2008/50/oj>

<http://emissions-air.developpement-durable.gouv.fr/>

www.agrammon.ch

www.ecologique-solidaire.gouv.fr/politiques-publiques-reduire-pollution-lair

www.emep.int/index.html

www.ceip.at/ms/ceip_home1/ceip_home/data_viewers/

www.prevoir.org

CHAPITRE II

A NEW FRAMEWORK TO ESTIMATE SPATIO-TEMPORAL AMMONIA EMISSIONS DUE TO NITROGEN FERTILIZATION IN FRANCE

Présentation du chapitre II

Le chapitre II correspond à un article scientifique qui a été produit dans le cadre de la thèse et est actuellement publié dans le journal *Science of the Total Environment* :

Ramanantenasoa, M. M. J., Gilliot, J.-M., Mignolet, C., Bedos, C., Mathias, E., Eglin, T., Makowski, D., and Générmont, S. (2018). A new framework to estimate spatio-temporal ammonia emissions due to nitrogen fertilization in France. Science of The Total Environment 645, 205-219. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.202>

Cet article présente une nouvelle approche visant à représenter spatialement et temporellement les émissions de NH₃ liées à la fertilisation azotée. Il met l'accent sur son originalité et ses avantages : l'utilisation d'un modèle de processus (le modèle Volt'Air), l'introduction de données représentatives de la réalité sur les pratiques culturales, la spatialisation et la temporalisation des émissions. L'article présente également un premier test d'utilisation de cette nouvelle approche pour la campagne agricole 2005-06 en France et une comparaison des résultats obtenus avec les résultats d'inventaires nationaux officiels du Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA).

Ce chapitre représente une étape déterminante de la thèse qui alimente les deux autres parties présentées dans les Chapitres III et IV. Sa réalisation a compté pour une proportion importante du travail de thèse et a été faite dans le cadre du projet « Réalisation de cadastres dynamiques des émissions d'ammoniac liées à la fertilisation azotée aux échelles régionale et nationale » (convention ADEME n°1081C0031, 2010-2015).

Résumé

En France, l'agriculture est responsable de 98% des émissions d'ammoniac (NH₃), dont plus de 50% sont dus à la fertilisation azotée (N). L'inventaire national français actuel est basé sur les facteurs d'émission par défaut (FE) et ne tient pas compte des principales variables influençant les émissions de NH₃. Pour modéliser la variabilité spatio-temporelle des émissions de NH₃ dues à la fertilisation minérale et organique, nous avons implémenté une nouvelle méthode appelée CADASTRE_NH₃. L'originalité de cette méthode réside dans l'utilisation combinée de deux types de ressources: le modèle de processus Volt'Air et les bases de données géoréférencées et temporellement explicites sur les propriétés du sol, les conditions météorologiques et la fertilisation azotée. L'unité de simulation utilisée est la petite région agricole (PRA). Plusieurs sources d'information ont été combinées pour constituer la base de données sur la fertilisation azotée : enquêtes Pratiques Culturelles du Service de la Statistique et de la Prospective du Ministère de l'Agriculture (SSP), statistiques sur la livraison des engrais de synthèse de l'Union des Industries de la Fertilisation (UNIFA) et expertise française sur les propriétés physico-chimiques des produits résiduels organiques (PRO). L'intérêt pratique de CADASTRE_NH₃ a été illustré pour la France pour la campagne agricole 2005-06. L'agrégation des résultats à l'échelle de la campagne agricole et à l'échelle nationale a montré des similarités entre les valeurs estimées dérivées de CADASTRE_NH₃ et celles de la méthode française d'inventaire en ce qui concerne les quantités d'azote total et d'azote ammoniacal (TAN) appliqués, les émissions totales de NH₃ et les facteurs d'émission de NH₃ par type d'engrais. Par contre, la différence en termes d'utilisation de TAN et en termes d'émissions de NH₃ qui en résulte était beaucoup plus grande entre les deux méthodes : CADASTRE_NH₃ calcule 62 % de TAN et 63% d'émissions de NH₃ en moins par rapport au CITEPA. Cet écart est principalement lié aux différences dans la représentation du fumier de bovin et dans le ratio TAN:N des PRO utilisés dans les deux méthodologies. Les émissions annuelles liées à la fertilisation à l'échelle France ont été estimées à 270 Gg NH₃, soit 29% de moins que l'estimation de l'inventaire national français. Au niveau régional, les PRO ont contribué à 73% des émissions de NH₃ dans les zones d'élevage intensif et à 41% dans les autres zones. Les pics d'émissions calculées correspondent aux périodes de fortes applications des engrais, en particulier en automne avec les applications de PRO après la récolte d'été et pendant la période des semis d'automne et aussi au printemps de février à juillet avec les applications d'engrais azotés de synthèse et de PRO pendant la période de croissance des cultures. Nous montrons aussi dans cette étude que l'outil CADASTRE_NH₃ peut être considéré comme une approche Tier 3 permettant d'estimer des FE régionaux spécifiques pour différents engrais de synthèse et des PRO.

Mots clés : CADASTRE_NH₃, pratiques culturelles, facteurs d'émission, France, inventaires nationaux; modèle Volt'Air.

A NEW FRAMEWORK TO ESTIMATE SPATIO-TEMPORAL AMMONIA EMISSIONS DUE TO NITROGEN FERTILIZATION IN FRANCE

Maharavo Marie Julie Ramanantenasoa^{a,b,**}, Sophie Générumont^{a,*,**}, Jean-Marc Gilliot^a, Catherine Mignolet^c, Carole Bedos^a, Etienne Mathias^d, Thomas Eglin^b, David Makowski^e.

^aUMR ECOSYS, INRA, AgroParisTech, Université Paris-Saclay, 78850, Thiverval Grignon, France

^bADEME 20, avenue du Grésillé, BP 90406, 49004 Angers Cedex 01, France

^cUR SAD, INRA, 88500, Mirecourt, France

^dCITEPA, 42 rue de Paradis, 75010 Paris, France

^eUMR Agronomie, INRA, AgroParisTech, Université Paris-Saclay, 78000, Thiverval Grignon, France

*Corresponding author:

Sophie Générumont

UMR ECOSYS, INRA, AgroParisTech, Université Paris-Saclay, 78850, Thiverval-Grignon, France

Tel.: +33 (0)1 30 81 55 52; fax: +33 (0)1 30 81 55 63.

E-mail address: sophie.genermont@inra.fr

**These two authors contributed equally to the paper.

Highlights

- Estimated NH₃ emissions from N fertilization are quantified using a new method.
- 2005-06 NH₃ emissions in France are 29% lower than the official French inventory.
- Spatial variability is due to N fertilizer use and type and pedo-climatic conditions.
- Temporal variability depends on seasonal timing of N fertilizer applications.
- Specific French emission factors are estimated per fertilizer and per region.

Abstract

In France, agriculture is responsible for 98% of ammonia (NH₃) emissions with over 50% caused by nitrogen (N) fertilization. Current French national inventory is based on default emission factors (EF) and does not account for the main variables influencing NH₃ emissions. To model the spatio-temporal variability of NH₃ emissions due to mineral and organic N fertilization, we implemented a new method named CADASTRE_NH₃. The novelty lies in the combined use of two types of resources: the process-based Volt'Air model and geo-referenced and temporally explicit databases for soil properties, meteorological conditions and N fertilization management. Simulation units are the Small Agricultural Regions. Several sources of information were combined to obtain N fertilization management: census and surveys of the French Ministry of Agriculture, statistics on commercial fertilizer deliveries, and French expertise on physicochemical properties of organic manure. The practical interest of this new framework was illustrated for France during the crop year 2005-06. Aggregation at crop year level showed a reasonable agreement between estimated values derived from CADASTRE_NH₃ and those from the French inventory method, for N and ammoniacal-N (TAN) application rates, total NH₃ emissions and NH₃ EF. Discrepancies were large for organic manure only; national TAN application rates and NH₃ emissions were 62-63% lower with CADASTRE_NH₃. This was due to divergences in the representation of cattle farm yard manure and in the TAN:N ratio of solid manure. Annual emissions for fertilization in France were estimated to be 270 kt NH₃, 29% lower than the French national inventory estimate. At the regional level, organic manure contributed to 73% of field NH₃ emissions in intensive livestock husbandry areas and to 41% in the other areas. The CADASTRE_NH₃ framework can be seen as an EMEP Tier 3 approach able to estimate specific regional EF for different mineral fertilizers and organic manure.

Keywords: National inventory, cultural practices, Volt'Air model, CADASTRE_NH₃, emission factors, France

1. INTRODUCTION

Ammonia (NH₃) is a major atmospheric air pollutant impacting human health and the environment. Atmospheric NH₃ contributes to the formation of fine particulate matter (PM_{2.5}) in the atmosphere (Erismann and Schaap, 2004), an important air pollutant that may have adverse impacts on human health (Moldanová et al., 2011). NH₃ has toxicity effect on plants surrounding the zone of emissions. But the major environmental effects are due to NH₃ deposition on semi-natural ecosystems. It contributes to soil acidification via nitrification, and indirect emissions of the greenhouse gas nitrous oxide via denitrification. When N is brought in excess, it contributes to water eutrophication and plant biodiversity decrease, due to change in species composition and dominance (Van Breemen et al., 1984; Sutton et al., 1995; Bobbink et al., 1998; IPCC, 2006).

Emissions of NH₃ are covered by the recently revised European Union (EU) National Emission Ceilings Directive (NECD 2016/2284) (EU, 2016) and by the Gothenburg protocol under the United Nations Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (LRTAP) (UNECE, 1999, revised in 2012). Both regulations set NH₃ emission ceilings: the 2012 revision of the Gothenburg protocol impose emission reduction targets for 2020 in relation to the emissions reported in 2005 by all member states. France is committed to reduce annual NH₃ emissions to 685 kt by 2020, which represents a 4% reduction from 2005. Generally, EU legislation is associated with programs and/or action plans identifying country-specific measures to reduce NH₃ emissions.

In Europe, agriculture is responsible for about 90% of total NH₃ emissions (EEA, 2014). The major NH₃ sources from agriculture are linked to livestock production and crop fertilization (Battye et al., 1994; Bouwman et al., 1997; ECETOC, 1994). As the leading agricultural producer in the EU, France is one of the largest emitters of NH₃ in Europe. It was estimated that 718 kt of NH₃ were lost in 2013: 98% of volatilized NH₃ was attributed to agriculture (CITEPA, 2015). Livestock production including livestock housing, manure storage and manure spreading accounts for 68% of the total French agricultural NH₃ emissions, while mineral fertilizer applications account for 32% (CITEPA, 2015). Using the EMEP/EEA (2009) methodology, CITEPA calculates ammonia emissions at the housing, storage and spreading stages separately. Manure spreading contributes 40% of total NH₃ emissions from livestock production in national inventories (see CITEPA internal calculation files used for the national inventories SECTEN (CITEPA, 2015)). Clearly, emissions due to manure spreading and mineral fertilizer applications represent a sizable proportion of total NH₃ emissions in France, estimated at 59%.

Reliable estimates of NH₃ emissions are essential to identify efficient mitigation strategies at both the national and regional level. The European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) guidebook (EMEP/EEA, 2013a, b) proposes NH₃ emission inventory methodologies for countries that have to report NH₃ emissions to the United Nations Economic Commission for Europe (UNECE) and/or European Commission. Estimated NH₃ emissions are obtained by multiplying activity data by their respective emission factors (EF). Three levels of EF are proposed by the EMEP guidebook: (i) Tier 1, which is based on one single default EF for all mineral N fertilizers and on one EF per livestock category and manure type (solid or slurry) for organic products; (ii) Tier 2, which is based on an intermediate level of default EF; and (iii) Tier 3, which is based on modeling. Tier 2 and Tier 3 EF require detailed and comprehensive activity data.

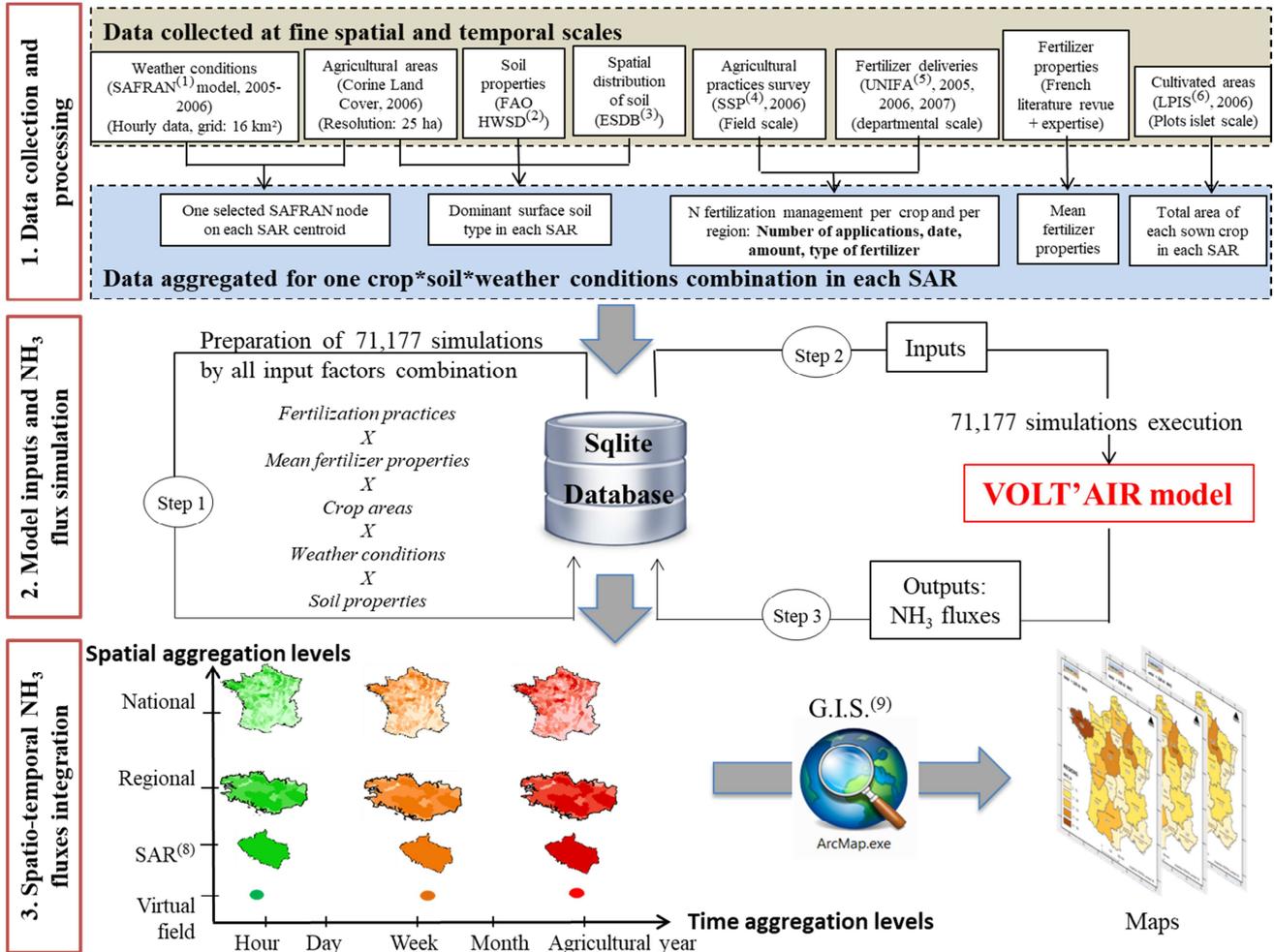
The French inventory methodology implemented by the *Centre Interprofessionnel Technique d'Étude de la Pollution Atmosphérique* (CITEPA) uses the Tier 2 method presented in the EMEP guidebook. EF are not specific to one country, but are extrapolated from an international literature review of experimental measurements of volatilization in various conditions (EMEP/EEA, 2013a, b) with various measurement methods (Sintermann et al., 2012). Activity data refer to the characteristics of emission sources, such as the total amount of fertilizer applied and the total amount of livestock manure excreted. The CITEPA uses various types of activity data, mainly drawn from French agricultural statistics (CITEPA, 2014). This emission estimation methodology does not account for all variables that may have significant effects on NH₃ emissions in the field (EMEP/EEA, 2013a, b; Sommer et al., 2003; Garcia et al., 2012; Le Cadre, 2004; Générumont and Cellier, 1997; Smith et al., 2009a; Huijsman et al., 2014): soil and meteorological conditions are not accounted for and details on cultural practices and fertilizer and manure properties are neglected. This methodology does not provide the spatial distribution or the dynamics of NH₃ emissions. Given these limitations, the French inventory methodology cannot be used to obtain an accurate evaluation of (i) the impact of NH₃ emissions on the formation of PM_{2.5} using current chemical transport models such as CHIMERE (Hamaoui-Laguel et al., 2014) or (ii) the effectiveness of mitigation techniques at fine spatial and time scales.

Our objective was to develop a new framework allowing the spatio-temporal distribution of NH₃ to be estimated as a function of N fertilization management practices. We developed the CADASTRE_NH₃ framework based on the process-based Volt'Air model (Garcia et al., 2011; Garcia et al., 2012; Générumont and Cellier, 1997; Le Cadre, 2004) and on a description of the activity data in France at the Small Agricultural Region (SAR) level. The Volt'Air model was chosen because (i) it is process-based and incorporates current knowledge on NH₃ volatilization after application of the main types of organic manure and mineral N fertilizers in the field, (ii) it uses major factors known to influence NH₃ volatilization in the field (soil properties, weather conditions, cultural practices and properties of mineral fertilizers and organic products) as input data, and (iii) it has been successfully assessed in different studies for a relatively large range of agro-pedo-climatic conditions and organic products and mineral fertilizers (Le Cadre, 2004, Le Cadre et al., 2008, Smith et al., 2009b, Garcia et al., 2012, Huijsmans et al., 2014; Langevin et al., 2015). Furthermore, Volt'Air has already been applied at the national scale in England and Wales, U.K. (Theobald et al., 2005), France (Hamaoui-Laguel et al., 2014) and at the European scale (Theobald et al., 2014). In this paper, we describe the CADASTRE_NH₃ framework, and we implement it in France to derive EF at both national and regional levels and per fertilizer and manure type. The EF derived with the new framework are compared with the default EF currently used by the French national inventory.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. General framework

Figure 6 presents the general flowchart of CADASTRE_NH₃ based on the process-based Volt'Air model.



⁽¹⁾ SAFRAN: *Système d'Analyse Fournissant des Renseignements Atmosphériques à la Neige*.

⁽²⁾ FAO HWSD: Harmonized World Soil Database of the Food and Agriculture Organization.

⁽³⁾ ESDB: European Soil DataBase.

⁽⁴⁾ SSP: *Service de la Statistique et de la Prospective* (Department of Statistics and Forecasting of the French Ministry of Agriculture).

⁽⁵⁾ UNIFA: *Union des Industries de la Fertilisation*.

⁽⁶⁾ LPIS: Land Parcel Identification System.

⁽⁷⁾ SAR: Small Agricultural Region.

⁽⁸⁾ GIS: Geographical Information System.

Figure 6: General flowchart of CADASTRE_NH₃ to estimate spatial and temporal NH₃ emissions due to N fertilization.

The simulation unit of Volt'Air was a virtual field of 300m x 300m (i.e., 9 ha), equivalent to the mean field size in France estimated as the mean of surface area of the agricultural fields declared in the Land Parcel Identification System in 2006. As the input data required to run Volt'Air were not available at this scale in France, we defined an intermediate geographical unit in which all information was allocated: the Small Agricultural Region (SAR). These geographical units are homogenous agricultural regions delineated in the early 50s according to criteria mainly related to soil and climatic conditions. This choice was compatible with the confidentiality of data on farming practices. The number of SAR units in continental France is 713, with a size ranging from 1,096 to 440,650 ha. Data were processed using a Geographical Information System (GIS) in order to be integrated into each SAR unit. All input data required by Volt'Air (detailed in 2.2.4) were geographically overlaid and intersected with the GIS to generate input combinations in each SAR. Each input combination was used as the input data for a virtual field for a simulation using Volt'Air. Input data as well as output emissions were stored in a Sqlite database. NH₃ emissions were aggregated at different spatial and temporal scales. At the spatial scale, the aggregation was done at the SAR, regional or national scale. The outputs of Volt'Air were weighted with the contribution of (i) the N fertilization management applied to each crop in each SAR, (ii) the area of the crop cultivated in the SAR and (iii) the contribution of the SAR to the selected area. Resulting emissions were mapped using GIS software (ArcGIS 10.3). At the temporal scale, emissions were aggregated from one hour to the crop year. NH₃ emissions during a crop year were calculated in each SAR unit for a single type of weather conditions and a single type of soil following Equation 1. The collection and calculation of the various terms are explained in section 2.3.

$$E_{SAR} = \sum_c S_c \frac{F_c}{100} \sum_m \frac{P_{cm}}{100} \sum_a \frac{P_{cma}}{100} * \frac{CE_{cma}}{1000} \quad (\text{Eq. 1})$$

with

E_{SAR} : total NH₃ emissions of the SAR (tons NH₃ per crop year)

c : crop index within the SAR

m : index of fertilization management strategy for each crop within the SAR

a : index of fertilization for each fertilization management strategy within the SAR

S_c : area on which crop c is grown within the SAR (ha)

F_c : percentage of fields on which crop c is fertilized.

P_{cm} : percentage of fertilization management strategy m for crop c .

P_{cma} : percentage of fertilization a for fertilization management strategy m for crop c .

CE_{cma} : cumulative NH₃ emissions of fertilization a for fertilization management strategy m for crop c (kg. ha⁻¹. year⁻¹) (i.e., one elementary combination).

According to (Eq. 1), the value of E_{SAR} was computed as a function of different types of organic and mineral N fertilization management strategies applied to each crop, and in function of the areas of the crop species cultivated in each SAR.

2.2. The Volt'Air model

2.2.1. Volt'Air description

Volt'Air is a process-based 1D model predicting NH₃ emissions from the application of organic manure and N mineral fertilizers on bare soils, on the basis of the physical, chemical and biological process descriptions. It takes into account the influence of the soil, meteorological and agricultural variables (Garcia et al., 2011; Garcia et al., 2012; Générmont and Cellier, 1997; Le Cadre, 2004). Volt'Air runs at an hourly time step and at the field scale for a period of several weeks i.e., covering the duration of the volatilization event. A more detailed description of the different modules of the model can be found in Générmont and Cellier (1997) and in Garcia et al. (2012).

Process descriptions are adapted from the most commonly accepted formalisms and parameterizations. Volt'Air explicitly describes the physical and chemical equilibria between the various types of ammoniacal-N (N as NH₄⁺ and NH₃) using the Henry's law for solubility, the acid-base equilibrium for ionic dissociation and a Freundlich equation for adsorption to soil minerals and organic matter. Heat, water and ammoniacal-N transfers in the topsoil (traditionally 0-1m) are described using respectively Fick's law, the Richards' equation and Fourier's law. The transfer of NH₃ between the soil surface and the lower atmosphere is calculated using the equation of advection from Itier and Perrier (1976). Nitrification which consumes ammoniacal-N is described using the "Cardinal pH and Temperature Formalism" following Le Cadre et al. (2009). Volt'Air thus takes into account the influence of the main factors known to affect ammonia volatilization, i.e., (i) the soil properties at the time of application and their evolution after application, (ii) the properties of the product applied as well as (iii) the agricultural techniques used to apply it and (iv) the meteorological conditions and their evolution after application at a chosen time resolution (hour or less). No calibration to observed emissions is required.

2.2.2. Volt'Air application domain

Volt'Air was initially developed for slurry and has recently been adapted to organic manure with large solid fractions that stay on the surface of the soil, such as typical cattle farmyard manure (FYM) (Garcia et al., 2012; Voylokov et al., 2014). It was adapted for mineral fertilizers (Le Cadre, 2004) and its current version takes into account the three main forms of mineral N used in France, i.e., ammonium nitrate in granular form (50% N as NH₄⁺, 50% N as NO₃⁻), N solution (50% N as urea, 25% N as NH₄⁺, 25% N as NO₃⁻) and urea (100% N as urea) in granular form; these mineral fertilizers account for more than 80% of N applied in France (see 2.3.2). Five modules were specifically added for the simulation of (i) dissolution of fertilizers applied in granular form as a function of fertilizer granular properties and environmental conditions, (ii) ammoniacal spatial heterogeneity at soil surface for granule application, after dissolution and during diffusion, using the SAHGA model (Le Cadre et al., 2004), (iv) urea hydrolysis depending on soil properties and weather conditions, (v) consumption of ammoniacal N by the biological reaction of nitrification highly competing with ammonia volatilisation, using an original cardinal pH and temperature formalism (Le Cadre et al., 2009).

Volt'Air does not account for the canopy effect on NH₃ volatilization. Well-developed canopies reduce soil surface temperature and wind speed in the canopy, i.e. the rate of vertical NH₃ transport from the soil surface. Growing canopies also absorb the NH₃ gas emitted by the mineral

fertilizer or manure, in large quantities for well-developed canopies (Sommer et al., 1997; Générumont et al., 2003; Thorman et al., 2008; Ni et al., 2012). In the case of applications to the soil surface beneath the crop canopy, the use of Volt'Air would lead to an overestimation of emissions for fertilizations occurring during the plant growth, depending on the type, the height or the leaf area index, and the phenological stage of the crop. This would be mainly the case for slurry applied using either trailing hose or trailing shoe. But, in France in 2005-06, (i) manure applications on arable crops occurred mainly before sowing, i.e. on bare soils; (ii) band spreading techniques were not of wide use, and anyway, this study was performed without accounting for abatement technique (see Section 2.4); (iii) in practice, grassland fertilization is most often carried out immediately after the grass is cut when it is in need of mineral N, i.e. when the canopy has no effect on ammonia volatilization (Thorman et al., 2008). Furthermore, when fertilizers and manure are applied on well-developed canopies, part of them may coat the crop or grass leaves, partially enhancing exchange surface with air. Volatilization is not that much reduced in this case. That is why in a first approach, we used Volt'Air for bare soils.

As Volt'Air takes into account the field size, this model can be used at various scales, i.e., for large, medium or even small fields as well as for wind-tunnel measurement conditions (Générumont and Cellier, 1997).

2.2.3. Volt'Air evaluation

Ammonia volatilization is a surface process. It is driven first by the total amount of the ammoniacal-N available at the soil surface, which depends on downward solute and water transfers; and second by the availability of ammonia in gaseous phase for volatilization, which is determined by physical and chemical equilibria that depend heavily on soil surface water content and temperature, on the one hand, and on pH, buffering capacity and also Cation Exchange Capacity (C.E.C.), on the other hand (Sommer et al., 2003; Le Cadre, 2004; Garcia et al., 2011; Garcia et al., 2012). Volt'Air was evaluated against experimental data in several field studies as fully described in Annex A1 of this thesis dissertation. First, it was evaluated for its adequacy for the prediction of the two main pedo-climatic factors governing NH₃ volatilization intensity and dynamics, soil surface water content and soil surface temperature. It was also evaluated for the transfers of heat and water in the topsoil and between the soil surface and the lower atmosphere at the required time and space resolution. Volt'Air was fully assessed by Garcia et al. (2011) using three experimental datasets focused on bare soil energy balance, and compared with the outputs from the reference Soil-Vegetation-Atmosphere Transfer model (SiSPAT).

Volt'Air predictions of ammonia volatilization were assessed in independent studies covering a large range of agro-pedo-climatic conditions: pig manure in Eastern Canadian conditions (Smith et al., 2009b), cattle manure in French conditions (Garcia et al., 2012), pig slurries for The Netherlands conditions (Huijsmans et al., 2014) as well as mineral fertilizers in France (Le Cadre, 2004; Le Cadre et al., 2008). They were compared according to seven statistical criteria to the default Tier 2 NH₃ EF proposed by EMEP (EMEP/EEA, 2013a, b) and used by the current French inventory methodology implemented by the CITEPA for the calculation of cumulative ammonia volatilization after fertilization. Volt'Air showed better performance for all criteria compared to the EMEP EF. More details are given in Annex A1.

2.2.4. Volt'Air input variables

Table 4 lists all the input variables including soil properties, meteorological conditions and agricultural practices needed to run the Volt'Air model at the field scale.

Table 4: List of input variables used by the Volt'Air model

Category	Variable	Unit
Weather conditions (at an hourly time step)	- Air temperature	°C
	- Relative air humidity	%
	- Incident solar radiation	W.m ⁻²
	- Wind speed	m.s ⁻¹
	- Rainfall	mm
Soil properties	- pH	-
	- Texture	g.kg ⁻¹ of dry soil
	- Organic carbon content	g.kg ⁻¹ of dry soil
	- Bulk density	kg.m ⁻³
	<i>Soil hydraulic properties</i>	
	- Initial water content	g.kg ⁻¹ of dry soil
	- van Genuchten water transfer parameters (van Genuchten, 1980; Wosten et al., 1999)	
Cultural practices	<i>N fertilization, for each application</i>	
	- Type of product (mineral fertilizer, organic manure)	
	- Day and hour of N application	Decimal calendar day
	- Amount of application	kg N.ha ⁻¹ for mineral fertilizer m ³ .ha ⁻¹ for organic manure
	- Type of application technique (surface, strip, injection)	-
	<i>Soil management</i>	
	- Day and hour of soil management	Decimal calendar day
	- Depth of cultivation	m
	- Proportion of soil incorporated	-
	<i>Irrigation, for each irrigation</i>	
- Day and hour of irrigation	Decimal calendar day	
- Water volume applied	mm	
Agronomic properties of organic manure	- Total ammoniacal N (TAN) content	g.kg ⁻¹ fresh matter
	- pH	
	- Density	kg.m ⁻³
	- van Genuchten water transfer parameters ^a	

^a Water content at saturation (m³.m⁻³), residual water content (m³.m⁻³), alpha (m⁻¹), n (-), conductivity at saturation (m.s⁻¹).

2.3. Input data sources and processing

Table 5 lists the sources and main characteristics of all input data collected to implement the CADASTRE_NH₃ framework. The crop year 2005-06 was chosen in this work because all required input data were available for this year, especially data on cultural practices.

Table 5: Sources and characteristics of input data collected. Years at which the input data are available are indicated.

Category	Sources	Years	Resolution/Scale	Spatial scale
Weather conditions	SAFRAN ^a model of Météo France	2005 to 2011	8 km x 8 km Hourly time step	France
Soil properties	FAO HWSD ^b database		1:1,000,000	World/France
Soil distribution	ESDB ^c		1:1,000,000	Europe/France
Agricultural areas	Corine Land Cover	1990, 2000, 2006	1: 100,000	Europe/France
Farmed areas	LPIS ^d	2006 to 2010	Islet of plots	France
Agricultural practice surveys	SSP ^e	1993/94, 1997/98, 2000/01, 2005-06, 2010-11	Field scale	France
Fertilizer deliveries	UNIFA ^f	1990 to 2013	Department	France
Fertilizer/manure properties	Literature and expertise			France

^a SAFRAN: *Système d'analyse fournissant des renseignements atmosphériques à la neige.*

^b FAO HWSD: Harmonized World Soil Database of the Food and Agriculture Organization

^c ESDB: European Soil Database.

^d LPIS: Land Parcel Identification System.

^e SSP: *Service de la Statistique et de la Prospective* (Department of Statistics and Forecasting of the French Ministry of Agriculture).

^f UNIFA: *Union des Industries de la Fertilisation.*

2.3.1. Pedo-climatic conditions

Weather conditions were described by five meteorological variables: air temperature and air humidity 2 m above the ground, precipitation, incident solar radiation, and wind speed 10 m above the ground (Table 5). These data were generated by the SAFRAN model (Durand et al., 1993), a meteorological model developed by Météo-France that calculates weather conditions at various spatial resolutions. As Volt'Air runs at hourly time step, hourly meteorological variables of SAFRAN were used. They were calculated on 239 an 8 km x 8 km grid which represents 8,602 sites (SAFRAN nodes) over continental France and thereby providing several sites per SAR. One SAFRAN node on each SAR was selected by combining three geographical maps: (i) the map of the geographically and climatically homogeneous zones defined by Météo-France for SAFRAN, (ii) the Corine Land Cover map of agricultural land use, and (iii) the map of the SAR delimitation. The node closest to the biggest polygon centroid obtained was selected. The hypothesis that a SAR is accurately described with only one representation of weather conditions is reasonable, as a SAR is defined according to its homogeneity from an agricultural and meteorological standpoint.

Soil characteristics were described by four variables: soil pH, texture, organic carbon content, and bulk density (Table 5). The initial water content of the soil was not available so it was set at the value of the field capacity, and simulations with Volt'Air started one month before the fertilization to allow the model to balance the soil water content conditions of the upper layers of the soil which influence volatilization.

The spatial distribution of soils in the ESDB database was provided by the European Soil Data Center (ESDC) in the form of a soil map (scale 1:1,000,000) (Panagos et al., 2012) and the soil properties in the HWSO by the Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO, 2012). Other analytical soil databases exist but are based solely on local information, such as the French National Soil Tests database or the French Soil Monitoring Network (www.gissol.fr). The dominant soil type in agricultural areas of each SAR was selected by overlaying and intersecting the soil map with the Corine Land Cover and SAR maps. The data associated with the soil type selected in each SAR were used for the simulations. Soil hydraulic properties required to implement the model (Table 5) were predicted using pedo-transfer rules as described in Wosten et al. (1999) following Garcia et al. (2012).

2.3.2. Nitrogen fertilization

Two sources of information were used to describe nitrogen fertilization practices. The main one is the cultural practice survey conducted by the SSP of the French Ministry of Agriculture for arable crops and grasslands during the crop year 2005-06 (AGRESTE, 2006). As the type of mineral fertilizer was not detailed in this survey, additional national statistics on commercial deliveries of mineral fertilizers were provided by the Union des Industries de la Fertilisation (UNIFA). The data used and processing details are given in Annex A2 of this document. They provided the classification of N-fertilization per crop and per region, the aggregation methods being different for mineral fertilizer and organic manure. For mineral fertilization, one to three classes of N-fertilization per crop and per region were defined following Mignolet et al. (2007). Each fertilization was characterized by the total number of fertilizations, and for each fertilization: the amount of N applied, and when it was applied with a resolution of fortnight or month. For organic manure application, classification per

crop and per region described the first organic manure application, with the type and the amount of the organic manure applied and the period of the application, expressed as several two week intervals scattered throughout the crop year. The three dominant types of mineral fertilizer accounted on average for 81% of the total amount of mineral fertilizer delivered during these three crop years. The remaining 19% was distributed homogeneously in accordance with the distribution of the three dominant fertilizers. The management of the variable 'Day and hour of N application' for organic manure and mineral N fertilizer management is described in section 2.4.

Some agronomic and physicochemical properties of the organic manure (e.g. total N and TAN contents, pH, etc.) are needed to run Volt'Air but were not available in the survey. We built one product representative of each category of organic product of the framework: its physicochemical properties were the averages of the values found in French literature (Houot et al., 2014; Institut-de-l'Elevage et al., 2001; Leclerc, 2001; Levasseur, 2005).

Finally, the area of land allocated to each crop in each SAR unit was used to calculate total emissions per SAR. The proportions were derived from the European Land Parcel Identification System (LPIS) for France (Martin et al., 2014), which was built within the framework of the Common Agricultural Policy (CAP) regulations. However, the amount of N potentially applied to vegetables, fruits, vines, etc. was not included, but the farming land occupied by these types of crop only counted for 5% of the total agricultural area in France (AGRESTE, 2010) which would only result in a minor underestimation of NH₃ emissions from N fertilization.

2.4. Dynamic modelling

NH₃ emissions were simulated at an hourly time step at the virtual field scale. Each simulation was run for a period of two months, starting one month before the fertilization. Exact times and dates of fertilizations were required to run the Volt'Air model, but these data were only available at two week intervals in the survey conducted in 2005-06. For our simulations, we chose to randomly select a fertilization day within the two week intervals of application extracted from the farm survey. The time of the fertilization during the day was arbitrarily fixed at 8:00 a.m. UT for all simulations, even though it is acknowledged that the time of application may affect NH₃ emissions (Gordon et al., 2001; Moal et al., 1995). Later applications would have led to slightly lower emissions (Smith et al., 2009a), but late application in the evening is unlikely, especially for organic products when manure spreading or incorporation may take a considerable period of time.

Due to the lack of information on the timing of the fertilization and the abatement technique (if applicable) in the surveys, it was assumed that fertilizers and manure were applied in the field without any abatement technique deployment.

The Volt'Air model was run with a python script used to produce all input combinations across all SAR and to automate large series of simulations. A total of 71,177 combinations was produced for France as a whole. Each elementary combination was then used as virtual field input data for a Volt'Air simulation.

2.5. Comparison with the French national inventory

2.5.1. Activity data for the French national inventory

The total amount of N and TAN applied in the field represents the activity data for the French national inventory which is implemented by the CITEPA. For mineral fertilizers, the total amount of N applied is obtained from the commercial fertilizer deliveries provided annually by the UNIFA and smoothed over three years at a national scale.

The amount of TAN in each type of mineral fertilizer was calculated as the product of the amount of total N and the TAN content: 100% for urea as urea is hydrolyzed and forms ammoniacal-N within several hours to few days after application in the field, 75% for N solution, 50% for ammonium nitrate and 75% for other types of mineral fertilizers (i.e., an intermediate value between the three dominant fertilizer types).

For organic manure, three types of sources were considered: manure produced from livestock in each region, sewage sludge and composts produced in France, and imported animal manure. For animal manure, the amount of TAN applied was obtained at the regional level by combining: (i) a global N budget based on all French livestock mainly drawn from annual agricultural statistics, (ii) their relative excretion rates for each livestock category, (iii) the proportion of N applied in liquid form (slurry) or solid form (FYM) depending on manure management, and (iv) a mass flow approach (CITEPA, 2014). The EMEP Tier 2 methodology developed to calculate NH₃ emissions from livestock production treats indeed these emissions as part of a chain of sources, enabling the impact of NH₃ and other N emissions at one stage of manure management on the NH₃ emissions from subsequent sources to be estimated (EMEP/EEA, 2013b). The TAN concentration of manure at the time of land application is influenced by N losses in animal housing and manure storage and N transformation rates (i.e., mineralization and immobilization). Thus, the amount of TAN applied was a product of the original manure TAN content and the amount of residual N available at the spreading step. The relative proportions of slurry and FYM for each animal category were derived from the 2008 livestock building surveys conducted with farmers extrapolated to the crop year 2005-06 and from statements by experts from livestock technical institutes. Slurry and FYM are characterized by different EF (EMEP/EEA, 2013a, b, see also Table 8 in section 3.4).

The TAN:N ratios used by the two methodologies were sometimes different, especially in the case of cattle and sheep FYM, for which CITEPA used ratios of 1:3 or near 1:4, respectively, whereas CADASTRE_NH₃ used ratios of 1:10, which are much lower (Table 6).

The amounts of sewage sludge and imported animal manure and the NH₃ emissions resulting from the application of these products were accounted for separately at the national level; missing years were estimated by CITEPA. With regard to imported animal manure, the amount of TAN applied was the product of the total amount of N applied and the TAN content for each type of product. For sewage sludge, the amount of TAN applied was calculated from information provided by CITEPA (2014), EMEP/CORINAIR (1996) and Houot et al. (2014).

Table 6: TAN:N ratio used by the two methodologies, CADASTRE_NH₃ for the crop year 2005-06 and CITEPA for 2006. As one organic product per crop X region couple was kept, only 5 types of organic manure were used in CADASTRE_NH₃.

		Ratio TAN:N	
	Type	CITEPA	CADASTRE_NH ₃
Mineral fertilizers	Ammonium nitrate	50%	50%
	Nitrogen solution ^a	75%	75%
	Urea ^a	100%	100%
	Other N ^a	75%	-
Organic manure	Cattle FYM	33%	10%
	Cattle slurry	54%	40%
	Sheep FYM	23%	10%
	Pig FYM	28%	-
	Pig slurry	63%	60%
	Poultry FYM	43%	-
	Poultry slurry	57%	-
	Goat FYM	24%	-
	Equine FYM	18%	-
	Vinasse	-	20%
	Sewage sludge	41%	-
	Imported manure	70%	-

^a Urea-N is recognized as TAN as urea is hydrolyzed into TAN within several hours to few days after application in the field

In the conventional CITEPA method, abatement coefficients that were derived from the livestock buildings survey of 1994, 2001 and 2008 (CITEPA, 2014) are currently applied for pig and cattle slurry for band spreading and injection. However, in this comparison, NH₃ emissions were calculated without any consideration of abatement technique deployment.

For CITEPA, NH₃ emissions only due to fertilization management in the field were specifically calculated for this comparison. The annual cumulative NH₃ emissions were obtained for 2006 for CITEPA at the regional and national scales and for the crop year 2005-06 for CADASTRE_NH₃ at the SAR, regional and national scales.

2.5.2. Comparison between French national inventory and CADASTRE_NH₃

The French national inventory method implemented by the CITEPA was compared with the CADASTRE_NH₃ method according to three types of variable: (i) comparison of the input data in terms of the total amount of N and amount of TAN applied, (ii) comparison of the outputs in terms of cumulative NH₃ fluxes emitted, and (iii) comparison of the NH₃ EF. As the CITEPA results were available only for an annual period, comparisons were made for an annual time scale.

For each type of variables, differences between CITEPA and CADASTRE_NH₃ estimations were expressed as a percentage relative to CITEPA estimation (Eq. 2):

$$\text{Difference (\%)} = \frac{(\text{CADASTRE_NH}_3 - \text{CITEPA})}{\text{CITEPA}} * 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

CITEPA uses the Tier 2 default EF proposed by the EMEP guidebook (EMEP/EEA, 2013a, b). We compared these with mean regional and mean national EF per fertilizer/manure type derived from CADASTRE_NH₃. For CADASTRE_NH₃, EF for mineral fertilizers were calculated as the ratio of estimated NH₃ emissions to the amount of total N fertilizer of each type applied (Eq. 3). This ratio ranges from 0 to 1.214 (which corresponds to 17 g.mol⁻¹ of NH₃/14 g.mol⁻¹ of N). For organic manure, EF were calculated as estimated TAN emissions expressed as a percentage of the amount of TAN of each manure type applied (Eq. 4).

$$\text{EFmin. fert. (kg NH}_3\text{/kg N)} = \frac{\text{Estimated total NH}_3\text{ emission}}{\text{Amount of total N applied}} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\text{EForg. fert. (\% TAN)} = \frac{\text{Estimated TAN emission}}{\text{Amount of TAN applied}} * 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

In order to explore the influence of some key methodological choices, ammonia emissions were also calculated using (i) the fine description of the fertilizations of the CADASTRE_NH₃ methodology, (ii) either the French TAN:N ratios or the CITEPA TAN:N ratios and (iii) the EMEP/CITEPA EF instead of Volt'Air simulations.

In addition to these comparisons, we used several published datasets to evaluate the NH₃ EF estimated by Volt'Air and those derived by the default Tier 2 method proposed by EMEP (EMEP/EEA, 2013a). The accuracy of the EF estimated by the two approaches was evaluated by computing several standard statistical criteria from the experimental data. Results showed that Volt'Air was more accurate. Details are given in Annex A1 of this document.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Temporal dynamic of ammonia emissions

Figure 7 presents an example of the temporal dynamic of N fertilizations in Rhône-Alpes region during the crop year 2005-06 and the corresponding temporal NH₃ emission simulated with CADASTRE_NH₃.

The majority of NH₃ losses occurred during autumn and spring. The autumn emissions from September to December resulted mainly from organic manure applications after the summer harvest and during the autumn sowing period. The spring emissions from February to July resulted from both mineral and organic manure applications during the spring fast-growing period of the crops. This dynamic of NH₃ emission is common in North-Western Europe and is related to the temporal variation of fertilizations (Backes et al., 2016a; Skjøth et al., 2011).

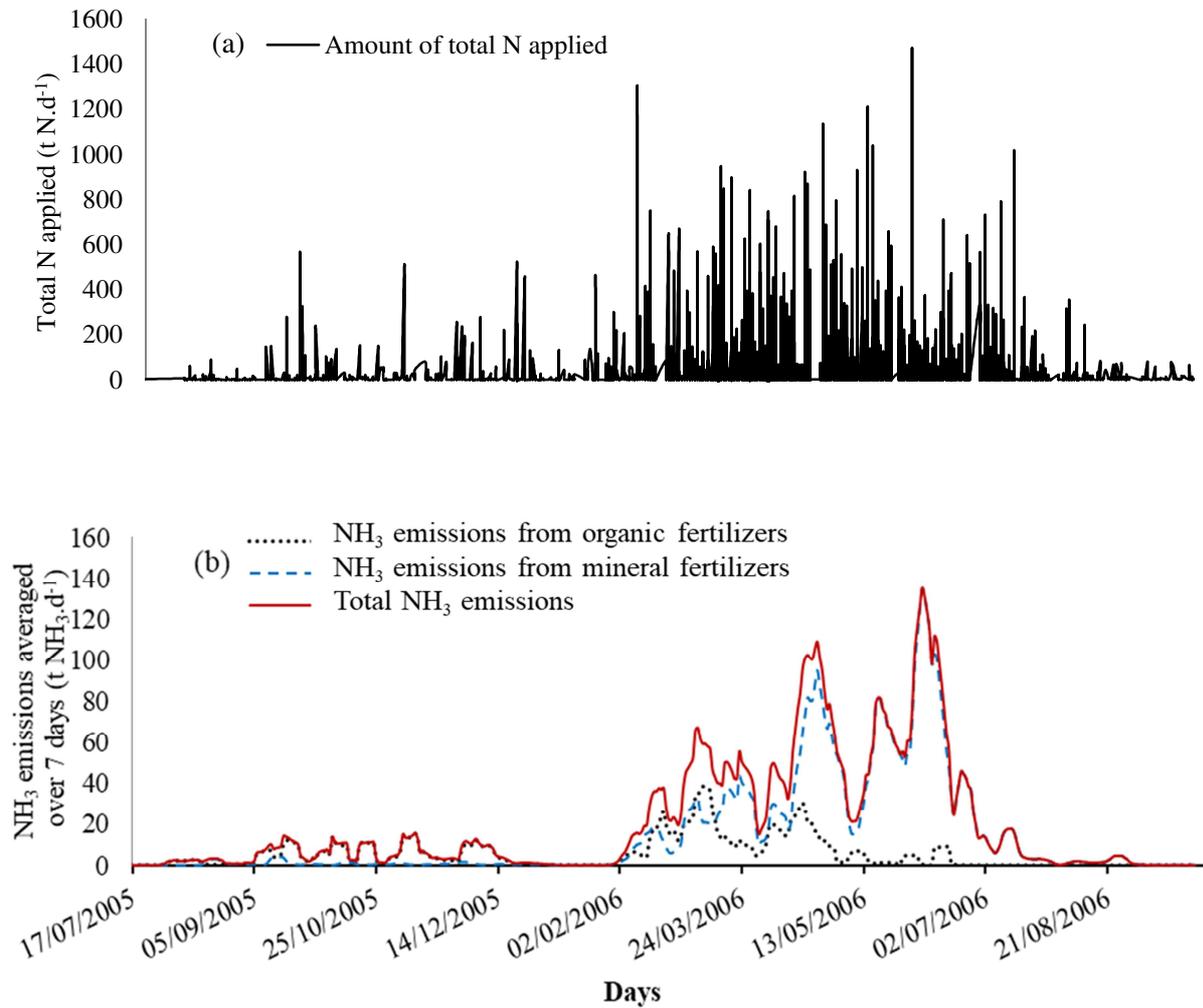


Figure 7: a) Daily amount of total nitrogen (N) applied and b) Simulated ammonia (NH₃) emissions due to N fertilization of arable crops and grasslands in Rhône-Alpes in 2005-06. The simulated NH₃ emissions were averaged over seven consecutive days.

3.2. Nitrogen applied

Table 7 presents the contributions of the different fertilizer and manure types to the amounts of N and TAN applied (this section) and to NH₃ emissions (section 3.3) for France for the crop year 2005-06 as calculated using CADASTRE_NH₃ and CITEPA methodologies.

Table 7: Amounts of N fertilizer and manure applied in France and associated NH₃ emissions estimated using the CADASTRE_NH₃ approach for 2005-06 and the CITEPA approach for 2006

Types	N applied (kt N)		TAN applied (kt TAN)		Annual emission (kt NH ₃)		
	CITEPA	CADASTR	CITEPA	CADAST	CITEPA	CADAST	
	inventory	E_NH ₃	inventory	RE_NH ₃	inventory	RE_NH ₃	
Mineral fertilizers	Ammonium nitrate	956	1214	478	604	35	48
	Nitrogen solution	589	677	442	504	74	97
	Urea	249	211	249	211	61	55
	Other mineral fertilizers	411	-	308	-	22	-
	Total mineral	2205	2102	1477	1320	192	200
Organic manure	Cattle FYM	152	539	50	54	48	43
	Cattle slurry	215	36	115	14	77	11
	Sheep FYM	26	12	6	1	7	1
	Pig FYM	3	-	1	-	1	-
	Pig slurry	69	43	44	26	20	12
	Poultry FYM	64	-	28	-	21	-
	Poultry slurry	11	-	6	-	5	-
	Goat FYM	10	-	2	-	3	-
	Equine FYM	10	-	2	-	2	-
	Vinasse	-	31	-	6	-	2
	Sewage sludge	20	-	8	-	1	-
	Imported FYM	8	-	5	-	6	-
	Total organic	587	661	267	102	190	69
Total	2792	2764	1744	1421	382	270	

3.2.1. Annual N and TAN applications

CITEPA and CADASTRE_NH₃ were in very good agreement concerning amounts of N applied with a difference of 1% only, although the calculations relied on completely different methodologies and databases, and concerned a really large activity data with almost 2,800 kt of N applied per year for France. The small differences observed within the two categories mineral fertilizer and organic manure were in the same order of magnitude and acted in the opposite way (-103 kt N for mineral fertilizer versus +74 kt N for organic manure) leading to a compensatory effect: the relative proportions of the contribution of these two categories mineral fertilizer and organic manure were thus in good agreement between both methods: mineral fertilizers accounted for 76% and 79% of the total N applied for CADASTRE_NH₃ and CITEPA respectively.

A more detailed analysis showed that both methodologies are in fairly good agreement for mineral fertilizers, whereas there are some discrepancies for organic manure. The CADASTRE_NH₃ calculated 13% more organic manure use in terms of total-N than CITEPA. This difference is lower than the level of uncertainty recommended by EMEP for estimation of the activity data, i.e., $\pm 20\%$ of uncertainty. This activity data combined two sets of information: (i) livestock population, and (ii) manure N-content.

The use of cattle FYM type was over-represented in CADASTRE_NH₃ because only the most frequent type of organic manure per crop and per region was selected. It accounts for 82% of total N applied with organic manure, whereas it is only 26% for CITEPA. But part of the difference is also due to the huge difference of the proportion of FYM versus slurry in the cattle manure category: the ratio FYM:slurry 0.7 is very low for CITEPA whereas it is quite high with a value of 15 for CADASTRE_NH₃. Values found by Houot et al.(2014) on French data were closer to the CADASTRE_NH₃ ones than the CITEPA ones, with FYM accounting for 59% of total N applied with organic manure and a ratio FYM:slurry of 6.6: this may reflect the fact that CITEPA calculations are based on default values proposed for EMEP/EEA (2013b) which may be not appropriate for French husbandry. Consequently, amounts of cattle FYM applied were much higher in CADASTRE_NH₃ than in CITEPA methodology with 539 versus 152 kt N (i.e., +387 kt N, 4 times more). The total quantity of N applied was partly compensated by the under-representation of the other organic manure types with 122 versus 435 kt N (i.e., -313 kt N) applied, because of the methodological choice.

But the difference in terms of TAN use was much larger, CADASTRE_NH₃ calculating 62% less TAN applied than CITEPA. This discrepancy should be related to the differences in the TAN:N ratio used in both methodologies, which were sometimes very large (Table 8). This is especially the case for cattle FYM, with a TAN:N ratio of 1:3 for CITEPA versus 1:10 for CADASTRE_NH₃. Such a potential overestimation by CITEPA of the proportion of TAN in manure at spreading may be due to the fact that TAN immobilization is not taken into account. Another explanation is that the dominating French housing system characteristics (e.g. naturally-ventilated buildings, buildings with slatted floors) may not have been considered by CITEPA for estimating TAN:N at the beginning of the storage stage. Using the CADASTRE_NH₃ methodology with the CITEPA TAN:N ratio (even if they may not be correct) led to a better agreement of total TAN applied with organic manure between CITEPA (207 kt TAN) and CADASTRE_NH₃ (218 instead of the initial 102 kt TAN) (Table 8). The difference between the two methodologies was thus reduced from 62% to only 18%, indicating that the overall TAN:N ratio differences explain 44% of the TAN applied discrepancy. The other 18% fall under the $\pm 20\%$ of uncertainty recommended by EMEP for activity data.

Table 8: Amounts of TAN applied for organic manure in France and associated NH₃ emissions estimated using the CITEPA approach for 2006 and the CADASTRE_NH₃ approach for the crop year 2005-06 (i) as it is, (ii) replacing its TAN:N ratios by the CITEPA TAN:N ratio, and (iii) replacing the calculations with Volt'Air by the use of the EMEP/CITEPA EF

Types	TAN applied (kt TAN)			Annual emission (kt NH ₃)			
	CITEPA inventory	CADASTRE_NH ₃	CADASTRE_NH ₃ with CITEPA TAN:N ratio except for Vinasse	CITEPA inventory	CADASTRE_NH ₃	CADASTRE_NH ₃ EMEP/CITEPA EF	CADASTRE_NH ₃ with CITEPA TAN:N ratio, except for vinasse and EMEP/CITEPA EF
Cattle FYM	50	54	178	48	43	43	141
Cattle slurry	115	14	19	77	11	8	11
Sheep FYM	6	1	3	7	1	1	2
Pig FYM	1	-	-	1	-	-	-
Pig slurry	44	26	27	20	12	10	10
Poultry FYM	28	-	-	21	-	-	-
Poultry slurry	6	-	-	5	-	-	-
Goat FYM	2	-	-	3	-	-	-
Equine FYM	2	-	-	2	-	-	-
Vinasse	-	6	6	-	2		2*
Sewage sludge	8	-	-	1	-	-	-
Imported FYM	5	-	-	6	-	-	-
Total organic	267	102	218	190	69	63	166

* in the EMEP/EEA Guide book, vinasse belongs to the "Other organic wastes" category, for which ammonia emissions are calculated as 0.08 kg NH₃ kg⁻¹ waste N applied

Overall, for organic manure, estimated amounts of TAN applied were lower for CADASTRE_NH₃ (102 kt) than for CITEPA (267 kt) (i.e., -166 kt TAN, representing a difference of -62%).

However, even if the difference in organic manure contribution to N and TAN applied between CADASTRE_NH₃ and CITEPA is high, the contribution of organic manure to N and TAN applied is relatively low compared to that of mineral fertilizers. Thus the respective contributions of organic manure and mineral fertilizers to the overall difference of TAN applied between both methodologies (-19%) are almost equal (-10 and -9% respectively). The relative contributions of the two categories mineral fertilizer and organic manure to the total TAN applied were also relatively similar, despite the difference between both methods for organic manure; mineral fertilizers accounted for 93% and 85% of the TAN applied for CADASTRE_NH₃ and for CITEPA respectively. CITEPA and CADASTRE_NH₃ consider very different proportions of cattle FYM, cattle slurry and pig slurry in the total TAN applied; for CADASTRE_NH₃, cattle FYM, cattle slurry and pig slurry represented 53%, 14% and 25% of the total TAN applied, respectively, while they represented 19%, 43% and 16% of the total TAN applied respectively for CITEPA. But, the two approaches both consider that these three types of organic fertilizer are the most important ones in France. All together, they accounted for 93% of TAN from manure applied for CADASTRE_NH₃ and 78% of TAN from manure applied for CITEPA.

3.2.2. Regional distributions of fertilization rates

According to CADASTRE_NH₃, regional amounts of N fertilization ranged from 10 kt TAN (Provence-Alpes-Côte-d'Azur region) to 179 kt TAN (Centre), with an average value of 68 kt TAN (Figure 8). According to CITEPA, these values ranged from 17 kt TAN (Provence-Alpes-Côte-d'Azur) to 188 kt TAN (Centre), with an average value of 82 kt TAN (Figure 8). In most cases, results of both approaches were consistent in identifying the regions with the lowest and highest N use. For example, Centre and Champagne-Ardenne were the leading two regions for mineral N fertilization while Bretagne was the top for organic manure application according to both approaches. Regions in South-Eastern France such as Provence-Alpes-Côte-d'Azur and Languedoc-Roussillon had the lowest N use according to both approaches. CADASTRE_NH₃ calculated lower total regional N uses than CITEPA, except in the regions of Bourgogne, Île-de-France, Limousin and Franche-Comté.

Both approaches showed a clear difference between the regions located in Western and South-Western France on the one hand and the regions located in Central and Northern France on the other. The regions in Western and South-Western France were characterized by a high use of organic manure accounting for over 70% of TAN from organic manure applied in France; organic manure represented on average 12% of TAN applied according to CADASTRE_NH₃ (22% according to CITEPA) compared to 4% of TAN applied in Central and Northern France (8% according to CITEPA). Livestock farming indeed produces large amounts of livestock manure (mainly cattle and pig) available for application on grassland and arable crops. Regions in Central and Northern France accounted for over 55% of mineral fertilizers applied in France, according to both approaches, because they are major arable crop (especially cereals) farming areas. The majority of organic manure applied in Central and Northern France were produced primarily by industries (vinasse), such as the sugar industry in the Picardy, Champagne-Ardenne, Île-de-France, Haute-Normandie and Centre regions.

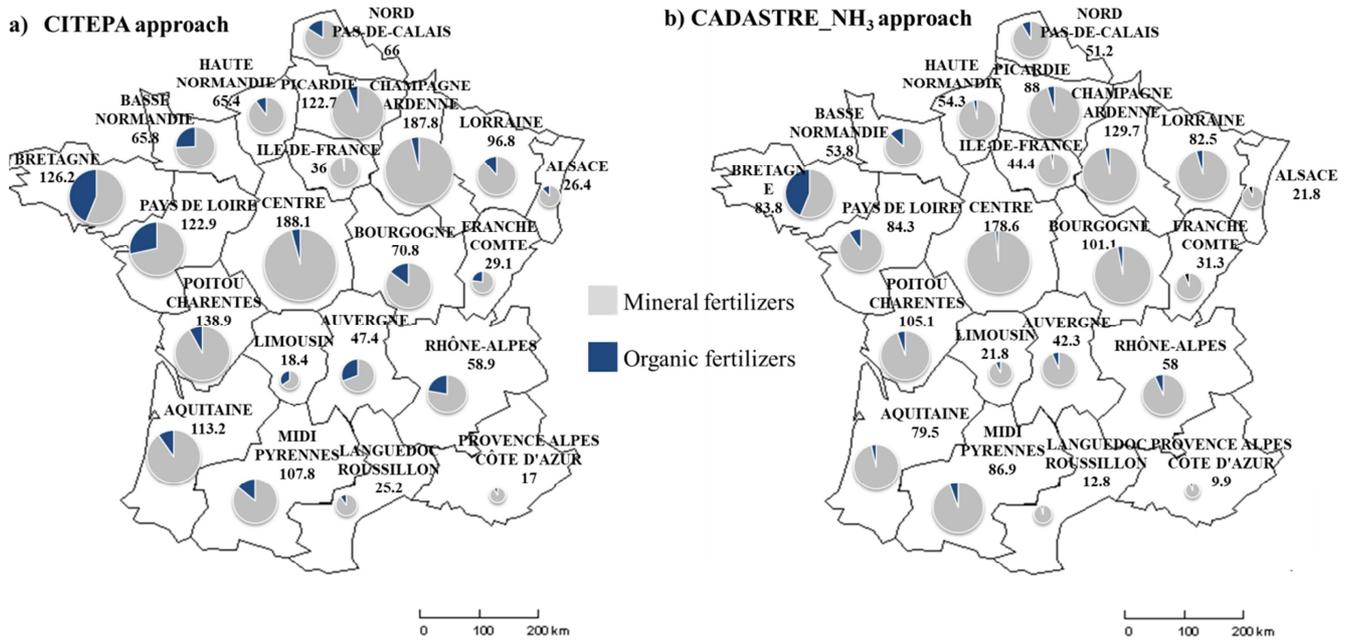


Figure 8: Regional distribution of N fertilization in France estimated using (a) the CITEPA approach for 2006 and (b) the CADASTRE_NH₃ approach for 2005-06. The size of each pie chart in a given region is proportional to the amount of the TAN applied as shown by the numbers below the names of the regions. For example, in (b) 178.6 kt TAN were applied in Centre, and 9.9 kt TAN in Provence-Alpes-Côte d’Azur. For the CITEPA figures, the share of organic manure use in each pie chart includes only the amounts of livestock manure produced per region; the amounts of sewage sludge and imported livestock manure were computed at national level.

3.3. Ammonia emissions

CADASTRE_NH₃ gave an estimate of total NH₃ emissions 29% lower (270 kt NH₃) than that of CITEPA (382 kt NH₃) (Table 7). This value has to be compared to the uncertainties reported in the literature for similar ammonia inventories calculated using Tier 3 approaches: ± 21% for the United Kingdom (Webb and Misselbrook, 2004) and ± 17% for The Netherlands (van Gijlswijk et al., 2004). As the difference between the two methodologies was higher than the reported uncertainties, it reflected a probable disagreement between the two approaches. Another discrepancy relied on the relative contributions of the fertilizer categories on the emissions: according to CADASTRE_NH₃, mineral fertilizer and organic manure applications accounted for 74% and 26% respectively of total NH₃ emissions versus 50% and 50% according to CITEPA.

CADASTRE_NH₃ emissions from mineral N fertilizer applications were 4% higher than those of CITEPA, whereas they were 63% lower for organic manure applications.

The good agreement for mineral fertilizers was in direct line with the good agreement also observed for amounts of N applied (-4%) and TAN applied (-10%), indicating that ammonia emission rates were comparable according to both methods (see 3.4). As the “other mineral fertilizer” category is not treated in the same manner in the two methodologies, the potential effect on the small discrepancy observed in the NH₃ annual emissions of mineral fertilizer was assessed. Their contribution to NH₃ annual emissions was higher for CADASTRE_NH₃ with 34.3 kt NH₃ i.e. 18% higher than for CITEPA with 22 kt NH₃ i.e. 12%. This discrepancy corresponds to a small part of the difference between both methods.

According to CADASTRE_NH₃, cattle FYM, pig slurry and cattle slurry accounted for 95% of total NH₃ emissions from organic manure applications while cattle slurry, cattle FYM, poultry FYM and pig slurry accounted for 87% according to CITEPA. In both approaches, other manure types made only a marginal contribution to the total NH₃ emissions from manure applications.

Figure 9 presents the regional distribution of annual NH₃ emissions for mineral fertilizers and organic manure in France estimated using the CADASTRE_NH₃ and CITEPA approaches. Emissions differed across regions: total annual accumulated regional emissions ranged from 2 kt NH₃ (Limousin) to 32 kt NH₃ (Centre) according to CADASTRE_NH₃, with an average value equal to 13 kt NH₃. According to CITEPA, it ranged from 3 kt NH₃ (Provence-Alpes-Côte-d'Azur) to 40 kt NH₃ (Bretagne), with an average value equal to 18 kt NH₃. In all regions, CADASTRE_NH₃ produced lower estimates of total regional NH₃ emissions than CITEPA, except in Centre and Île-de-France. Regional N use and regional NH₃ emissions were positively correlated according to both approaches. The highest estimated emissions occurred in regions characterized by high N fertilizations, i.e., in most major arable crop (especially cereals) and livestock farming areas such as Centre, Champagne-Ardenne, Poitou-Charentes, Pays-de-Loire and Bretagne. In the same way, the lowest estimated emissions occurred in regions characterized by low N fertilizations, especially in Limousin, Provence-Alpes-Côte d'Azur and Languedoc-Roussillon.

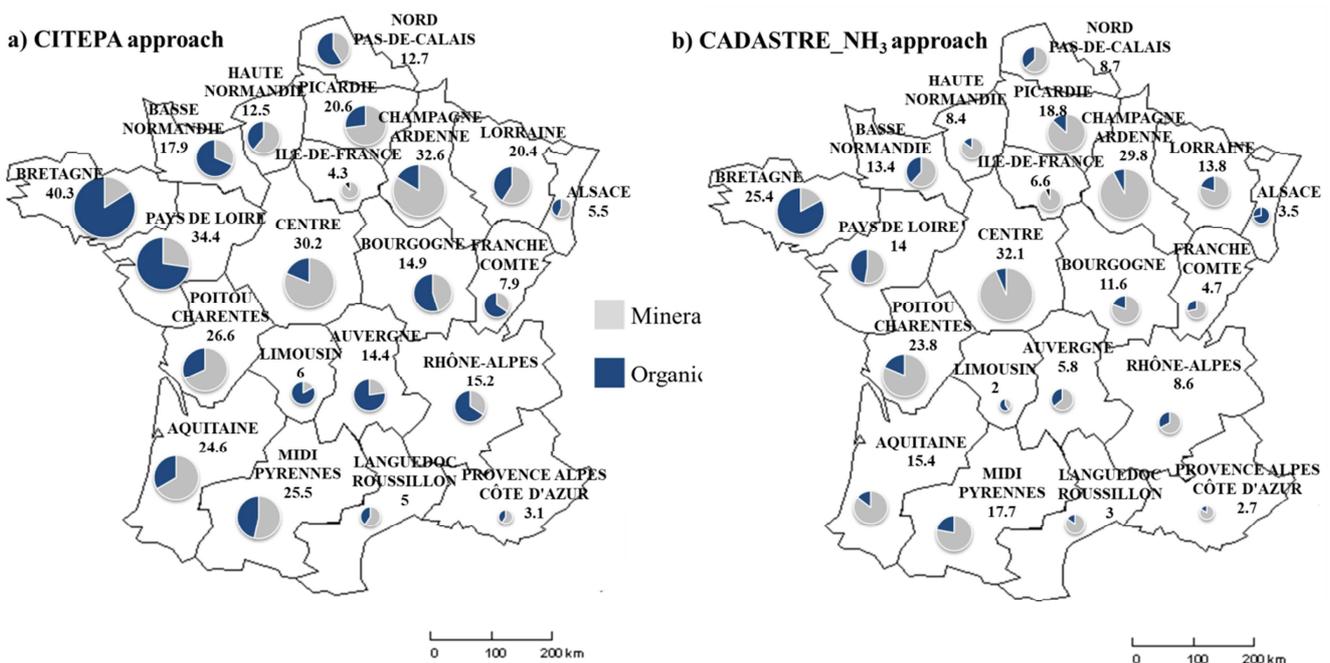


Figure 9: Regional distribution of NH₃ emissions for mineral fertilizers and organic manure in France estimated using (a) the CITEPA approach for 2006 and (b) the CADASTRE_NH₃ approach for 2005-06. The size of each pie chart in a given region is proportional to the amount of NH₃ emitted and indicated by the numbers below the names of the regions. For example, in (b) 32.1 kt NH₃ were emitted in Centre, and 2 kt NH₃ in Limousin. For the CITEPA approach, the proportion of NH₃ emissions from organic manure applications in each pie chart only includes the emissions from applications of livestock manure produced per region; the emissions from applications of sewage sludge and imported livestock manure are computed at the national level and not at the regional one.

Regions in Western and West-Southern France were responsible for 73% of total NH₃ emissions from organic manure applications in France according to CADASTRE_NH₃ and 71%

according to CITEPA. In these regions, CADASTRE_NH₃ indicated that emissions from organic manure applications represented on average 38% of total NH₃ emissions (61% according to CITEPA) compared to 14% (33% according to CITEPA) in the rest of France. According to CADASTRE_NH₃, the regions in Central and Northern France were responsible for 59% of NH₃ emissions from mineral fertilizer applications in France (56% according to CITEPA).

3.4. Ammonia emission factors

Table 9 compares Tier 2 EF provided by the EMEP guidebook used by the CITEPA to estimate the emissions presented in section 2.3 and those derived from CADASTRE_NH₃.

For mineral fertilizers, the differences with CADASTRE_NH₃ proved to be minor giving EF 7%, 15% and 8% higher for ammonium nitrate, N solution and urea, respectively, compared to the EMEP guidebook. For the “other mineral fertilizer” category, the resulting EF were much higher (56%) for CADASTRE_NH₃ with 0.086 kg NH₃ per kg N applied than for CITEPA with of 0.055 kg NH₃ per kg N applied, partly explaining the 12.3 kt NH₃ difference between the two methodologies for this category (see section 3.3).

For cattle and sheep FYM, CADASTRE_NH₃ calculated EF were 17% and 19% lower, respectively, compared to the EMEP guidebook. For cattle slurry, CADASTRE_NH₃ calculated EF was 9% higher, than that provided by the EMEP guidebook. For pig slurry, the effective EF for CITEPA was 37% TAN, as a result of the relative proportions of both pig slurry categories (Fattening pigs and sows with piglets), and CADASTRE_NH₃ estimated EF was very close to this value, only 5% higher. These relative differences between EF were smaller than the level of uncertainty given for EF by EMEP/EEA (2013a, b), which range from ±14% for slurry spreading, to ±136% for beef cattle grazing. This means that the mean volatilization rate calculated by Volt'Air on the CADASTRE_NH₃ datasets is not significantly different from the default EMEP EF. This explains why only a very small difference (5%) was found in ammonia emissions using the CADASTRE_NH₃ methodology with Volt'Air (69 kt NH₃) or with the CITEPA EF (63 kt NH₃) (Table 8). A more substantial effect was due to the discrepancy between TAN:N ratios (166 instead of 63 kt NH₃, i.e. 263%), explaining 54% of the differences in ammonia emissions.

One advantage of the CADASTRE_NH₃ method is its representation of spatial variability of NH₃ emission rates with regional specific particularities. For mineral fertilizers, regional EF calculated using CADASTRE_NH₃ varied by region. In 10 regions, CADASTRE_NH₃ EF were higher than those of EMEP for the three mineral fertilizers. The EF of CADASTRE_NH₃ were lower in four regions, and higher or lower depending on the fertilizer type in the other seven regions. In Provence-Alpes-Côte-d'Azur, very high EF values (the highest for three mineral fertilizers, throughout France) could be ascribed to the high temperatures usually occurring in this region at the times of application. The low EF values obtained in Limousin were probably due to the low soil surface pH characterizing this region. Such relationships between the regional EF and the local variables were expected, and the model was able to retrieve them.

The data on regional distribution of N fertilization, NH₃ emissions and EF per fertilizer/manure type in France estimated using the CADASTRE_NH₃ approach for 2005-06 and the CITEPA approach for 2006 are also available.

Table 9: NH₃ emission factors for each type of mineral fertilizers and organic manure

	Emission factors							
	Mineral fertilizer (kg NH ₃ kg ⁻¹ N applied)			Organic manure (% TAN applied)				
	Ammonium nitrate	N solution	Urea	Cattle FYM	Cattle slurry	Sheep FYM	Pig slurry	Vinasse
EMEP Guidebook ^a	0.037	0.125	0.243	79	55	90	29 – 40 37 ^c	-
CADASTRE_NH ₃ Mean national	0.040	0.143	0.262	66	60	73	39	29
CADASTRE_NH ₃ Mean regional ^b								
Alsace	0.031	0.117	0.290	59	62	-	49	13
Aquitaine	0.039	0.205	0.205	64	-	-	-	15
Auvergne	0.022	0.088	0.244	62	-	-	-	12
Basse-Normandie	0.057	0.153	0.310	69	48	-	52	17
Bourgogne	0.028	0.095	0.220	62	-	-	-	22
Bretagne	0.033	0.091	0.220	69	62	-	36	10
Centre	0.041	0.140	0.290	68	-	-	-	26
Champagne-Ardenne	0.043	0.180	0.303	66	-	-	-	32
Franche-Comté	0.035	0.134	0.177	58	-	-	-	20
Haute-Normandie	0.035	0.115	0.248	67	-	-	-	14
Île-de-France	0.042	0.140	0.305	66	-	-	-	32
Languedoc-Roussillon	0.075	0.195	0.357	72	-	77	-	34
Limousin	0.010	0.040	0.091	67	-	-	-	-
Lorraine	0.028	0.119	0.265	64	-	-	-	-
Midi-Pyrénées	0.059	0.181	0.301	65	-	73	-	-
Nord-Pas-de-Calais	0.045	0.134	0.306	67	54	-	-	23
Pays-de-la-Loire	0.028	0.088	0.207	70	-	-	-	19
Picardie	0.048	0.183	0.357	64	-	-	-	31
Poitou-Charentes	0.039	0.183	0.292	69	-	-	60	-
Provence-Alpes-Côte- d'Azur	0.079	0.301	0.436	62	-	72	-	43
Rhône-Alpes	0.039	0.086	0.202	61				9

^a Source: (EMEP/EEA, 2013a, b).

^b In bold are the minimum and maximum of mean regional EF.

^c Mean value for CITEPA due to the proportion of both pig slurry categories.

4. CONCLUSION AND PERSPECTIVES

This study demonstrated the feasibility of calculating ammonia emissions from fertilization at small scales (hour, SAR). This was achieved following a bottom-up approach, by combining two types of resources: the process-based Volt'Air model and reliable geo-referenced and temporally explicit databases on soil properties, meteorological conditions and N fertilization management.

Estimates of N, TAN, NH₃ emissions and EF obtained with our approach and with the current national emission inventory (CITEPA) were in close agreement in the case of mineral fertilizers. In the case of organic manure, discrepancies for TAN and NH₃ emissions were large between the two approaches, which were mainly attributable to the divergences in the representation of cattle FYM compared to other organic manure and in the TAN:N ratio of organic manure at the time of application. This implies that the quantification of the TAN:N ratio for organic manure still requires further examination, in concertation with technical institutes for animal husbandry, and by compiling measurements performed in France. The use of the dominant manure type per crop per region in the CADASTRE_NH₃ calculations led to an over-representation of cattle FYM. This is a significant flaw in this framework for the crop year 2005-06. This will become worse with years since the quantity and variety of organic products are increasing: the use in agriculture of wastes as alternative ways to waste-disposal landfill or incineration is increasing; furthermore, new organic products (e.g., organic amendments and fertilizers in an easy marketable form) are emerging in connection with the development of industrial processes (e.g., energy production from biomass, agrofood industries) and manure treatment (e.g., composting, digestion) in relation to current EU and national policies on environmental, climate and renewable energy matters (see Houot et al., 2014). There is a challenge to overcome the flaw identified by considering a larger variety of organic manure per crop per region. All the 21 categories surveyed in the census cannot be accounted for as the number of calculations would drastically increase. Subcategories in reasonable quantity could be elaborated in the light of the knowledge of their potential to volatilize. The overestimation of FYM use due the simplification approach adopted in the CADASTRE_NH₃ framework alone cannot explain the high discrepancy between the two methodologies: CITEPA proportions of FYM and liquid manure leaving buildings were calculated on the basis of information available at the European scale, accounting only partly for the French husbandry specificities. Rebalancing FYM versus slurry proportions for cattle manure for CITEPA will contribute to reduce the differences.

Neither CADASTRE_NH₃ nor the CITEPA methodology accounts for the possible effect of a crop cover on ammonia volatilization. Our framework could be adapted to plant cover by coupling Volt'Air with a Soil-Vegetation-Atmosphere Transfer model (SVAT), or by applying a reduction factor to NH₃ emissions after the Volt'Air calculations. As not available in the agricultural practice survey, N fertilizations of vegetables, fruits, vines, etc. were not accounted for in CADASTRE_NH₃: their contribution is minor for entire France, but can be important in regions where market gardening and/or wine-growing activities are well represented.

The originality of this work lies in the fact that we did not use mean data estimated from a general knowledge of fertilization practices in France, but real cultural practices data on a specific crop year, thereby extracting specific fertilization practices which are coherent with the specific weather conditions encountered during the crop year described. Total NH₃ emissions in 2005-06 in France estimated using CADASTRE_NH₃ were 29% lower than the official French inventory performed by the CITEPA in 2006, mainly due to differences in estimating the application of organic manure. CADASTRE_NH₃ and CITEPA showed a clear, spatial variability of NH₃ emissions in France. However, CITEPA accounted only for the spatial variability of N fertilization while CADASTRE_NH₃ accounted for the spatial variability of both N fertilization and NH₃ emission rate, making it possible to obtain opposite and compensatory effects.

The CADASTRE_NH₃ framework can be seen as an EMEP Tier 3 approach and its adoption in France is open to debate. A practical issue is that the Volt'Air model requires numerous inputs, some of which are difficult to access, especially data on cultural practices. However, a major advantage of the proposed framework is its flexibility and its ability to explore different scenarios under changing conditions (climate change, new EU directives, new mitigation practices, etc.).

An alternative approach is to elaborate new EF from the CADASTRE_NH₃ adapted to the specific French regional or sub-regional contexts which could then be used in the national French inventories instead of default EF proposed by the EMEP Guidebook; a wide range of EF covering contrasting soil conditions, meteorological conditions, crops, mineral fertilizers or organic manure and period can be produced using CADASTRE_NH₃. Once estimated, the EF could be applied in France without running CADASTRE-NH₃ again. Another option would be to replace the Volt'Air model by a metamodel (i.e., a statistical model fitted to a set of simulations generated by the original complete model). Metamodels require fewer inputs and very short computation times and could thus easily be applied on a large scale and to the entire time series of the national inventory. Metamodels were successfully developed to summarize complex, process-based crop models used for studying the effects of climate change on crop yields (Makowski et al., 2015). This approach would consist of three steps: (i) the generation of datasets using CADASTRE_NH₃ on a given set of conditions, (ii) the development of a metamodel of Volt'Air based on the datasets, and (iii) the estimation of EF using the metamodel.

As France is one of the leading emitters of NH₃ within the European Union, it is important to improve N fertilization management techniques to mitigate NH₃ emissions in this country. CADASTRE_NH₃ could be used to assess the relevance of mitigation techniques in different French regions. It is therefore useful to design efficient control strategies at regional levels (Plan de Protection de l'Atmosphère (PPA) or Atmospheric Protection Plans) and at national level (Plan national de Réduction des Emissions de Polluants Atmosphériques (PREPA) or National plan of Reduction of the Atmospheric Pollutant emissions) to meet the negotiated NECD (2016/2284) directive and Gothenburg emission ceilings. Abatement measures for the land spreading of manures will be introduced to the greatest extent, since these are among the most cost effective (EMEP/EEA, 2009; Mathias and Martin, 2013). From this perspective, CADASTRE_NH₃ represents a promising tool to support public policies in reducing NH₃ emissions related to the management of N fertilization.

In this study, mineral fertilizers and organic manure were assumed to be applied without abatement technique deployment. Abatement coefficients currently used for pig and cattle slurries (see section 2.5.1) by CITEPA lead to a reduction of only 3% (4.3 kt NH₃) compared to the total emissions without taking into account the abatement techniques. For the CADASTRE_NH₃ framework, the usual method carried out to reduce ammonia volatilization in the field could be accounted for in a more precise and robust way than CITEPA. In Volt'Air, it is possible to finely tune organic manure incorporation parameters, such as the timing, the efficiency and depth of incorporation. Fine tuning can also be done for slurry band-spreading and injection. Volt'Air has proved to reproduce their abating effect in a realistic way in a large range of agro-pedo-climatic conditions (Langevin et al., 2015; Huijsman et al., 2014). This could easily be adapted to mineral fertilizer (e.g. local fertilization, incorporation during seed bed preparation).

CADASTRE_NH₃ is the first attempt to represent spatio-temporal NH₃ emissions in France in a detailed manner. It could be coupled with air quality models (PREV’AIR, Honoré et al., 2008; Rouil et al., 2009) and chemistry-transport models (CHIMERE, Bessagnet et al., 2004, 2008) at the national level in a manner similar to that recently applied at the European level (Backes et al., 2016a, b). At present, these models do not accurately predict air pollution peaks, in part due to the poor availability of temporal and spatial NH₃ emissions data (Hamaoui-Laguel et al., 2014). Hourly NH₃ emissions provided by our approach could be used as inputs for these models to better account for the effect of the variations in NH₃ emissions in terms of time and amount on the formation and transport of secondary aerosols, thereby providing a better characterization of background pollution and an improved forecast of air pollution peaks. This will also help to quantify the contribution of diffuse agricultural sources compared with that of traffic and industrial sectors.

Acknowledgments

This work was conducted through the project “Spatial and temporal high-resolution inventory of ammonia emissions from agricultural soils over France at regional and national scales (2010-2015)” supported by the *Agence de l’Environnement et de la Maîtrise de l’Energie* (ADEME) and the *Environnement et Agronomie* Department of the *Institut National de la Recherche Agronomique* (INRA) (convention n° 1081C0031). The authors are indebted to all those who provided input data: the SSP for the French cultural practices survey, supported by a public grant overseen by the French National Research Agency (ANR) as part of the “Investissements d’avenir” program (reference: ANR-10-EQPX-17 – Centre d’accès sécurisé aux données – CASD); the UNIFA for national statistics on deliveries of mineral fertilizers; Météo-France for the data on weather conditions; the *Agence de Service et de Paiement* (ASP) and the *Observatoire du Développement Rural* (ODR) service unit for data on LPIS for France. The authors are grateful to Olivier Maury for his valuable technical assistance, Polina Voylokov for her help in Volt’Air tests and would like to thank Pierre Cellier for his encouragement and his invaluable advice.

References

- AGRESTE (2006). Méthodologie Enquête sur les pratiques culturales en 2006. In "Agreste Chiffres et Données Agriculture", n° 200, pp. 11.
- AGRESTE (2010). Pratiques culturales 2006. In "Agreste Les Dossiers", n° 8 – juillet 2010, pp. 86.
- Backes, A. M., Aulinger, A., Bieser, J., Matthias, V., and Quante, M. (2016a). Ammonia emissions in Europe, part I: Development of a dynamical ammonia emission inventory. *Atmospheric Environment* 131, 55-66. DOI:10.1016/j.atmosenv.2016.01.041.
- Backes, A. M., Aulinger, A., Bieser, J., Matthias, V., and Quante, M. (2016b). Ammonia emissions in Europe, part II: How ammonia emission abatement strategies affect secondary aerosols. *Atmospheric Environment* 126, 153-161. DOI:10.1016/j.atmosenv.2015.11.039.
- Battye, R., Battye, W., Overcash, C., and Fudge, S. (1994). "Development and selection of ammonia emission factors." Prepared by EC/R, Inc. for the US-EPA Atmospheric Research and Exposure Assessment Laboratory, Durham, NC. pp. 111.
- Bessagnet, B., Hodzic, A., Vautard, R., Beekmann, M., Cheinet, S., Honoré, C., Liousse, C., and Rouil, L. (2004). Aerosol modeling with CHIMERE - preliminary evaluation at the continental scale. *Atmospheric Environment* 38, 2803-2817. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.02.034.
- Bessagnet, B., Menut, L., Aymoz, G., Chepfer, H., and Vautard, R. (2008). Modelling dust emissions and transport within Europe: the Ukraine March 2007 event. *Journal of Geophysical Research* 113, D15202, pp. 13. DOI: 10.1029/2007JD009541.
- Bobbink, R., Hornung, M., and Roelofs, J. G. M. (1998). The effects of air-borne nitrogen pollutants on species diversity in natural and semi-natural European vegetation. *Journal of Ecology* 86, 717-738. DOI: 10.1046/j.1365-2745.1998.8650717.x.
- Bouwman, A. F., Lee, D. S., Asman, W. A. H., Dentener, F. J., Van Der Hoek, K. W., and Olivier, J. G. J. (1997). A global high-resolution emission inventory for ammonia. *Global Biogeochemical Cycles* 11 (4), 561-587. DOI: 10.1029/97GB02266.
- CITEPA (2014). "National inventories of air emissions in France: organisation and methodology." Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique. OMINEA report - 11th edition. pp. 1365.
- CITEPA (2015). "Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France - Séries sectorielles et analyses étendues - Format SECTEN." Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique. pp. 322.
- Durand, Y., Brun, E., Merindol, L., Guyomarc'h, G., Lesaffre, B., and Martin, E. (1993). A Meteorological estimation of relevant parameters for snow models. *Annals of Glaciology* 18, 65-71. DOI: 10.3198/1993AoG18-1-65-71.
- ECETOC (1994). "Ammonia emissions to air in Western Europe." ECETOC Technical Report. N° 62, pp. 195.
- EEA (2014). Ammonia (NH₃) emissions. In "<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-ammonia-nh3-emissions-1/assessment-4>". EEA. accessed 05 Sep 2015.
- EMEP/CORINAIR (1996). "Atmospheric emission inventory guidebook. Group 9 - Waste Treatment and Disposal. Chapter B9103." EMEP/CORINAR First edition 1996. pp. 4.
- EMEP/EEA (2013a). "Air pollutant emission inventory guidebook 2013: Crop production and agricultural soils." Technical report N° 12/2013. pp. 43.
- EMEP/EEA (2013b). "Air pollutant emission inventory guidebook 2013: Manure Management." Technical report N° 12/2013. pp. 65.

- Erismann, J. W., and Schaap, M. (2004). The need for ammonia abatement with respect to secondary PM reductions in Europe. *Environmental Pollution* 129, 159-163. DOI:10.1016/j.envpol.2003.08.042.
- EU (2016). Directive (EU) 2016/2284 of the European Parliament and of the Council of 14 December 2016 on the reduction of national emissions of certain atmospheric pollutants, amending Directive 2003/35/EC and repealing Directive 2001/81/EC
- FAO, I., ISRIC, ISS-CAS, JRC (2012). "Harmonized World Soil Database (Version 1.2)," FAO, Rome, Italy and IIASA, Laxenburg, Austria.
- Garcia, L., Bedos, C., Générumont, S., Braud, I., and Cellier, P. (2011). Assessing the ability of mechanistic volatilization models to simulate soil surface conditions: a study with the Volt'Air model. *Science of the Total Environment* 409, 3980-92. DOI:10.1016/j.scitotenv.2011.05.003.
- Garcia, L., Générumont, S., Bedos, C., Simon, N. N., Garnier, P., Loubet, B., and Cellier, P. (2012). Accounting for Surface Cattle Slurry in Ammonia Volatilization Models: The Case of Volt'Air. *Soil Science Society of America Journal* 76, 2184. DOI:10.2136/sssaj2012.0067.
- Générumont, S., and Cellier, P. (1997). A mechanistic model for estimating ammonia volatilization from slurry applied to bare soil. *Agricultural and Forest Meteorology* 88, 145-167. DOI: 10.1016/S0168-1923(97)00044-0.
- Générumont S., Hénault C., Laville P., Jeuffroy M.H., Flura D. (2003). Gaseous losses of various nitrogenous compounds from fertilisation of a wheat crop, in: C. D. R. Hatch D.J., Jarvis S.C., Roker J.A. (Ed.), Controlling nitrogen flows and losses, 12th N Workshop, 20-24/09/2003, Wageningen Academic Publ., Exeter (GBR). pp. 311-313.
- Gordon, R., Jamieson, R., Rodd, V., Patterson, G., and Harz, T. (2001). Effects of surface manure application timing on ammonia volatilization. *Can. J. Soil Sci.* 81, 525-533. DOI: 10.4141/S00-092.
- Hamaoui-Laguel, L., Meleux, F., Beekmann, M., Bessagnet, B., Générumont, S., Cellier, P., and Létinois, L. (2014). Improving ammonia emissions in air quality modelling for France. *Atmospheric Environment* 92, 584-595. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.08.002.
- Honoré, C., Rouil, L., Vautard, R., Beekmann, M., Bessagnet, B., Dufour, A., Elichegaray, C., Flaud, J.-M., Maleherbe, L., Meleux, F., Menut, L., Martin, D., Peuch, A., Peuch, V.-H., and N., P. (2008). Predictability of European air quality: The assessment of three years of operational forecasts and analyses by the PREV'Air system. *Journal of Geophysical Research* 113, D04301. pp. 19. DOI: 10.1029/2007JD008761.
- Houot, S., Pons, M. N., Pradel, M., Tibi, A. c., Aubry, C., Augusto, L., Barbier, R., Benoît, P., Brugère, H., Caillaud, M. A., Casellas, M., Chatelet, A., Dabert, P., De Mareschal, S., Doussan, I., Etrillard, C., Fuchs, J., Générumont, S., Giamberini, L., Hélias, A., Jardé, A., Le Perchec, S., Lupton, S., Marron, N., Ménasseri, S., Mollier, A., Morel, C., Mougin, C., Nguyen, C., Parnaudeau, V., Patureau, D., Pourcher, A. M., Rychen, G., Savini, I., Smolders, E., Topp, E., Vieublé, L., and Viguié, C. (2014). "Valorisation des matières fertilisantes d'origine résiduaire sur les sols à usage agricole ou forestier, impacts agronomiques, environnementaux, socio-économiques." Expertise scientifique collective, INRA-CNRS-Irstea (France). pp. 930.
- Huijsmans, J. F. M., Holterma, H., Vermeulen, G. D., Stolk, A. J., and van Pul (2014). "Simulating emission of ammonia after liquid manure application on arable land; Preliminary performance assessment of the Volt'Air model for manure application conditions in the Netherlands." Plant Research International, Wageningen, The Netherlands. pp. 32.
- Institut-de-l'Elevage, ITAVI, ITCF, and ITP (2001). "Fertiliser avec les engrais de ferme." Institut-de-l'Elevage, ITAVI, ITCF, ITP. pp. 104.

- IPCC (2006). "IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Volume 4 – Agriculture, Forestry and Other Land Use. Chapter 10: Emissions from Livestock and Manure Management." IPCC. pp. 87.
- Itier, B., and Perrier, A. (1976). Présentation d'une étude analytique de l'advection : I. Advection liée aux variations horizontales de concentration et de température. *Annales Agronomiques* 27, 111-140. <http://prodinra.inra.fr/record/96358>
- Langevin, B., Générumont, S., Basset-Mens, C., and Lardon, L. (2015). Simulation of field NH₃ and N₂O emissions from slurry spreading. *Agronomy for Sustainable Development* 35, 347-358. DOI: 10.1007/s13593-014-0248-z.
- Le Cadre, E. (2004). "Modélisation de la volatilisation d'ammoniac en interaction avec les processus chimiques et biologiques du sol: le modèle Volt'Air." Doctoral thesis, ABIES ; UMR INRA INAPG Environnement et Grandes Cultures de Grignon. pp. 315. http://infodoc.agroparistech.fr/index.php?lvl=notice_display&id=48284
- Le Cadre, E., Générumont, S., Azam, F., and Recous, S. (2004). The SAHGA model to calculate the spatial ammoniacal heterogeneity at the soil surface after fertiliser granule application. *Biology and Fertility of Soils*. DOI : 10.1007/s00374-004-0762-2.
- Le Cadre, E., Générumont, S., Bedos, C., Recous, S., and Cellier, P. (2008). Adapting the mechanistic model volt'air to model ammonia volatilisation from industrial fertilisers applied to bare soil as related to chemical and biological processes at the soil surface *In "Open Science Conference on Reactive Nitrogen and the European Greenhouse Gas Balance"*, Ghent, Belgium.
- Le Cadre, E., Gérard, F., Générumont, S., Morvan, T., and Recous, S. (2009). Which formalism to model the pH and temperature dependence of the microbiological processes in soils? Emphasis on nitrification. *Environmental Modeling and Assessment* 14, 539-544. DOI: 10.1007/s10666-008-9155-5.
- Leclerc, B. (2001). "Guide des matières organiques." ITAB, Paris. pp. 238.
- Levasseur, P. (2005). "Composition des effluents porcins et de leurs co-produits de traitement. Quantités produites." Institut Technique du Porc, Paris, France. pp. 68.
- Makowski, D., Asseng, S., Ewert, F., Bassu, S., Durand, J. L., Li, T., Martre, P., Adam, M., Aggarwal, P. K., Angulo, C., Baron, C., Basso, B., Bertuzzi, P., Biernath, C., Boogaard, H., Boote, K. J., Bouman, B., Bregaglio, S., Brisson, N., Buis, S., Cammarano, D., Challinor, A. J., Confalonieri, R., Conijn, J. G., Corbeels, M., Deryng, D., De Sanctis, G., Doltra, J., Fumoto, T., Gaydon, D., Gayler, S., Goldberg, R., Grant, R. F., Grassini, P., Hatfield, J. L., Hasegawa, T., Heng, L., Hoek, S., Hooker, J., Hunt, L. A., Ingwersen, J., Izaurralde, R. C., Jongschaap, R. E. E., Jones, J. W., Kemanian, R. A., Kersebaum, K. C., Kim, S. H., Lizaso, J., Marcaida, M., Müller, C., Nakagawa, H., Naresh Kumar, S., Nendel, C., O'Leary, G. J., Olesen, J. E., Oriol, P., Osborne, T. M., Palosuo, T., Pravia, M. V., Priesack, E., Ripoche, D., Rosenzweig, C., Ruane, A. C., Ruget, F., Sau, F., Semenov, M. A., Shcherbak, I., Singh, B., Singh, U., Soo, H. K., Steduto, P., Stöckle, C., Stratonovitch, P., Streck, T., Supit, I., Tang, L., Tao, F., Teixeira, E. I., Thorburn, P., Timlin, D., Travasso, M., Rötter, R. P., Waha, K., Wallach, D., White, J. W., Wilkens, P., Williams, J. R., Wolf, J., Yin, X., Yoshida, H., Zhang, Z., and Zhu, Y. (2015). A statistical analysis of three ensembles of crop model responses to temperature and CO₂ concentration. *Agricultural and Forest Meteorology* 214-215, 483-493. DOI: 10.1016/j.agrformet.2015.09.013.
- Martin, P., Ronfort, C., Laroutis, D., Souchère, V., and Sebillotte, C. (2014). Cost of best management practices to combat agricultural runoff and comparison with the local populations' willingness to pay: Case of the Austreberthe watershed (Normandy, France). *Land Use Policy* 38, 454-466. DOI: 10.1016/j.landusepol.2013.12.014.

- Mathias E. and Martin E. (2013) Analyse du potentiel de 10 actions de réduction des émissions d'ammoniac des élevages français aux horizons 2020 et 2030. Étude réalisée pour le compte de l'ADEME par le Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA). pp. 239. (<http://www.ademe.fr/servlet/getDoc?sort=-1&cid=96&m=3&id=90653&ref=14223&nocache=yes&p1=111>.)
- Mignolet, C., Schott, C., and Benoit, M. (2007). Spatial dynamics of farming practices in the Seine basin: methods for agronomic approaches on a regional scale. *Sci Total Environ* 375, 13-32. DOI:10.1016/j.scitotenv.2006.12.004.
- Moal, J. F., Martinez, J., Guisiou, F., and Coste, C. M. (1995). Ammonia volatilization following surface-applied pig and cattle slurry in France. *J. Agric. Sci.* 125, 245–252. DOI: 10.1017/S0021859600084380.
- Moldanová, J., Grennfelt, P., Jonsson, Å., Simpson, D., Spranger, T., Aas, W., Munthe, J., and Rabl, A. (2011). Chapter 18. Nitrogen as a threat to European air quality. In "The European Nitrogen Assessment. Sources, Effects and Policy Perspectives" (M. A. Sutton, C. M. Howard, J. W. Erisman, G. Billen, A. Bleeker, P. Grennfelt, H. V. Grinsven and B. Grizzetti, eds.). Cambridge University Press, pp. 405-433.
- Panagos, P., Van Liedekerke, M., Jones, A., and Montanarella, L. (2012). European Soil Data Centre: Response to European policy support and public data requirements. *Land Use Policy* 29, 329-338. DOI:10.1016/j.landusepol.2011.07.003.
- Rouil, L., Honoré, C., Vautard, R., Beekmann, M., Bessagnet, B., Malherbe, L., Meleux, F., Dufour, A., Elichegaray, C., Flaud, J.-M., Menut, L., Martin, D., Peuch, A., Peuch, V.-H., and Poisson, N. (2009). PREV'AIR: an operational forecasting and mapping system for air quality in Europe. *Bulletin of the American Meteorological Society* 90, 73-83. DOI:10.1175/2008BAMS2390.1.
- Sintermann, J., Neftel, A., Ammann, C., Häni, C., Hensen, A., Loubet, B., and Flechard, C. R. (2012). Are ammonia emissions from field-applied slurry substantially over-estimated in European emission inventories? *Biogeosciences* 9, 1611-1632. DOI:10.5194/bg-9-1611-2012.
- Skjøth, C. A., Geels, C., Berge, H., Gyldenkerne, S., Fagerli, H., Ellermann, T., Frohn, L. M., Christensen, J., Hansen, K. M., Hansen, K., and Hertel, O. (2011). Spatial and temporal variations in ammonia emissions – a freely accessible model code for Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 5221-5236, DOI:10.5194/acp-11-5221-2011.
- Smith, E., Gordon, R., Bourque, C., Campbell, A., Générmont, S., Rochette, P., and Mkhabela, M. (2009a). Simulated management effects on ammonia emissions from field applied manure. *Journal of Environmental Management* 90, 2531–2536. DOI:10.1016/j.jenvman.2009.01.012.
- Smith, E., Gordon, R., Bourque, C., Campbell, A., Générmont, S., Rochette, P., and Mkhabela, M. (2009b). Simulating ammonia loss from surface applied manure. *Canadian Journal of Soil Science* 89, 357-367. DOI: 10.4141/CJSS08047.
- Sommer S.G., Friis E., Bach A., Schjørring, J.K. (1997) Ammonia volatilization from pig slurry applied with trailing hoses or broadcast to winter wheat: Effects of crop developmental stage, microclimate and leaf ammonia absorption, *Journal of Environmental Quality* 26, 1153–1160.
- Sommer, S. G., Générmont, S., Cellier, P., Hutchings, N. J., Olesen, J. E., and Morvan, T. (2003). Processes controlling ammonia emission from livestock slurry in the field. *European Journal of Agronomy* 19, 465-486. DOI: 10.1016/s1161-0301(03)00037-6.
- Sommer S.G., Schjørring J.K., Denmead O.T. (2004) Ammonia emission from mineral fertilizers and fertilized crops. *Advances in Agronomy* 82, 557-622.

- Sutton, M. A., Place, C. J., Eager, M., Fowler, D., and Smith, R. I. (1995). Assessment of the magnitude of ammonia emissions in the UK. *Atmospheric Environment* 29(12), 1393–1411. DOI:10.1016/1352-2310(95)00035-W.
- Theobald, M. R., Makowski, D., Bedos, C., Ramanantenasoa, M. M. J., and Générumont, S. (2014). An ammonia emission model for fertiliser applications suitable for use in climate change scenarios. In "Open Science Conference Integreting impacts of air pollution and climate change on ecosystems", Budapest (Hongrie). 01-03/10/2014.
- Theobald, M. R., Williams, A. G., Rosnoblet, J., Campbell, C., Cumby, T. R., Demmers, T. G. M., Loubet, B., Parsons, D. J., Gabrielle, B., Nemitz, E., Générumont, S., Le Cadre, E., Dragosits, U., Van Oijen, M., Cellier, P., and Sutton, M. A. (2005). "An assessment of how process modelling can be used to estimate agricultural ammonia emissions and the efficacy of abatement techniques." pp. 27. +annexes.
- UNECE (1999). "Protocol to the 1979 convention on long-range transboundary air pollution to abate acidification, eutrophication and ground-level ozone." United Nations Economic Commission for Europe, Geneva. pp. 65.
- van Breemen, N., Mulder, J., and Driscoll, C. T. (1984). Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters. *Nature* 307, 599-604. DOI:10.1038/307599a0.
- van Genuchten, M.T. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal* 44, 892–898. DOI:10.2136/sssaj1980.03615995004400050002x.
- van Gijlswijk, R., Coenen, P., Pulles, T. van der Sluijs, J. (2004), Uncertainty assessment of NO_x, SO₂ and NH₃ emissions in the Netherlands, TNO-report R 2004/100, Apeldoorn, the Netherlands, 102 pp.
- Voylovkov, P., Flura, D., Décuq, C., Durand, B., Labat, C., Houot, S., and Générumont, S. (2014). Accounting for FYM and composts in ammonia volatilization models: The case of volt'air. In "Open Science Conference Integreting impacts of air pollution and climate change on ecosystems", Budapest (Hongrie). 01-03/10/2014.
- Webb, J., and Misselbrook, T. H. (2004). A mass-flow model of ammonia emissions from UK livestock production. *Atmos. Environ.* 38, 2163-2176.
- Wosten, J. H. M., Lilly, A., Nemes, A., and Le Bas, C. (1999). Development and use of a database of hydraulic properties of European soils. *Geoderma* 90, 169–185. DOI:10.1016/S0016-7061(98)00132-3.

CHAPITRE III

METAMODELS FOR ESTIMATING AMMONIA VOLATILIZATION FROM NITROGEN FERTILIZER AND MANURE APPLICATIONS

Présentation du chapitre III

Le Chapitre III correspond à un article scientifique soumis pour publication dans le *Journal of Environmental Management*, le 20 juillet 2018 et en cours de révision.

Cet article présente la méthodologie mise au point au cours de la thèse pour produire des métamodèles à partir de Volt'Air par type d'engrais, sur la base des simulations obtenues pour l'année culturale 2005-06 avec l'outil CADASTRE_NH₃ présenté dans le chapitre précédent. Des simulations supplémentaires ont été réalisées en considérant deux autres années climatiques. Plusieurs types de modèles statistiques ont été évalués, dans différentes configurations, appliqués à plusieurs sous-ensembles de jeux de données : des régressions linéaires ordinaires, des modèles *random forest* (ou forêt aléatoire), des modèles additifs généralisés (GAM), des régressions partielles des moindres carrés (PLS) et des régressions par opérateur de sélection et de rétrécissement moins absolues (LASSO). Au total 9030 métamodèles ont été étudiés. Une méthode de sélection des meilleurs métamodèles a été proposée sur la base de critères de performances et de sobriété en termes de données et variables d'entrée. Cette étude montre la faisabilité de développer des métamodèles de types statistiques ajustés à partir d'un grand nombre de données simulées par le modèle Volt'Air pour prédire des taux d'émission de NH₃ liés à l'application d'engrais azotés. L'article met l'accent sur les intérêts pratiques liés à l'utilisation de ces métamodèles par rapport à l'utilisation d'un modèle mécaniste ou encore des modèles empiriques de volatilisation de NH₃.

Résumé

Des estimations précises des émissions d'ammoniac (NH_3) dues à la fertilisation azotée (N) sont nécessaires pour identifier des techniques d'atténuation efficaces des émissions et améliorer les pratiques agricoles. Des modèles de processus ou modèles mécanistes tels que Volt'Air peuvent être utilisés à cette fin, car ils intègrent les effets de plusieurs facteurs clés influençant la volatilisation de NH_3 à des résolutions spatio-temporelles fines. Cependant, ces modèles nécessitent un grand nombre de variables d'entrée et leur mise en œuvre à grande échelle nécessite de longs temps de calcul susceptibles de limiter leur utilisation par les agences environnementales publiques. Dans cette étude, nous évaluons les capacités de divers types de métamodèles à émuler le modèle de processus Volt'Air pour prédire les taux d'émission de NH_3 liés à l'application d'engrais azotés de synthèse et des produits résiduels organiques (PRO). Des métamodèles ont été développés pour trois types d'engrais (solution azotée, fumier de bovin et lisier de porc) pour quatre grandes régions agricoles françaises avec des situations de pratiques culturales et de sols-climat contrastées (Bretagne, Champagne-Ardenne, Ile-de-France et Rhône-Alpes) ainsi qu'à l'échelle France entière. Les métamodèles ont été développés à partir de 106 099 émissions de NH_3 simulées par Volt'Air en France. Leurs performances ont été évaluées par validation croisée et les métamodèles fournissant la meilleure approximation du modèle originel ont été sélectionnés. Les résultats ont montré que les modèles de régression linéaire ordinaire et les modèles *random forest* (ou forêt aléatoire) étaient plus précis que les modèles additifs généralisés, les régressions PLS et régressions LASSO. De meilleures approximations des simulations de Volt'Air ont été obtenues pour le fumier de bovin (3% <erreur quadratique moyenne de prédiction (RRMSEP) <8%) que pour le lisier (17% <RRMSEP <19%) et la solution azotée (21% <RRMSEP <40%). Les métamodèles sélectionnés comprenaient entre 6 et 15 variables d'entrée liées aux conditions météorologiques, aux propriétés du sol et aux pratiques culturales. En raison de leur simplicité et de leur faible temps de calcul, ces métamodèles offrent une alternative prometteuse aux modèles de processus pour réaliser des inventaires d'émissions de NH_3 à l'échelle régionale et nationale. Notre approche pourrait être mise en œuvre pour imiter d'autres modèles de processus dans d'autres pays.

Mots clés : Méta-modélisation, Volt'Air, émission d'ammoniac, fertilisation azotée, modèle de processus.

METAMODELS FOR ESTIMATING AMMONIA VOLATILIZATION FROM NITROGEN FERTILIZER AND MANURE APPLICATIONS

Maharavo Marie Julie Ramanantenasoa^{a,b}, Sophie Générumont^{a,*}, Jean-Marc Gilliot^a, Carole Bedos^a,
David Makowski^c.

^aUMR ECOSYS, INRA, AgroParisTech, Université Paris-Saclay, Route de la Ferme, 78850
Thiverval Grignon, France

^bADEME 20, avenue du Grésillé, BP 90406, 49004 Angers Cedex 01, France

^cUMR Agronomie, INRA, AgroParisTech, Université Paris-Saclay, Avenue Lucien Brétignières,
78850 Thiverval Grignon, France

*Corresponding author:

Sophie Générumont

UMR ECOSYS, INRA, AgroParisTech, Université Paris-Saclay, Route de la Ferme, 78850
Thiverval-Grignon, France

Tel.: +33 (0)1 30 81 55 52; fax: +33 (0)1 30 81 55 63.

E-mail address: sophie.genermont@inra.fr

Highlights

- Metamodels were able to emulate a complex process-based model of ammonia volatilization
- Selected metamodels use a small number of inputs and have short computational times
- Metamodels performed better for cattle manure than for pig slurry and N solution
- Random forest and linear regressions proved to be reliable metamodeling tools

Abstract

Accurate estimations of ammonia (NH_3) emissions due to nitrogen (N) fertilization are required to identify efficient mitigation techniques and improve agricultural practices. Process-based models such as Volt'Air can be used for this purpose because they incorporate the effects of several key factors influencing NH_3 volatilization at fine spatio-temporal resolutions. However, these models require a large number of input variables and their implementation on a large scale requires long computation times that may restrict their use by public environmental agencies. In this study, we assess the capabilities of various types of metamodels to emulate the complex process-based Volt'Air for estimating NH_3 emission rates from N fertilizer and manure applications. Metamodels were developed for three types of fertilizer (N solution, cattle farmyard manure, and pig slurry) for four major agricultural French regions (Bretagne, Champagne-Ardenne, Ile-de-France, and Rhône-Alpes) and at the national (France) scale. The metamodels were developed from 106,099 NH_3 emissions simulated by Volt'Air in France. Their performances were evaluated by cross-validation, and the metamodels providing the best approximation of the original model were selected. The results showed that random forest and ordinary linear regression models were more accurate than generalized additive models, partial least squares regressions, and least absolute shrinkage and selection operator regressions. Better approximations of Volt'Air simulations were obtained for cattle farmyard manure ($3\% < \text{relative root mean square error of prediction (RRMSEP)} < 8\%$) than for pig slurry ($17\% < \text{RRMSEP} < 19\%$) and N solution ($21\% < \text{RRMSEP} < 40\%$). The selected metamodels included between 6 and 15 input variables related to weather conditions, soil properties and cultural practices. Because of their simplicity and their short computation time, our metamodels offer a promising alternative to process-based models for NH_3 emission inventories at both regional and national scales. Our approach could be implemented to emulate other process-based models in other countries.

Keywords: Metamodeling, Volt'Air, ammonia emission, fertilization, process-based model.

1. INTRODUCTION

In France, ammonia (NH_3) is 98% emitted by the agricultural sector of which 35% is due to the application of nitrogen (N) fertilization and 65% to manure management including manure spreading (CITEPA, 2017a). A better estimation of the quantities of NH_3 emitted is necessary to define effective strategies for reducing emissions at national and regional levels, and mitigating the potential negative impact of NH_3 on human health (Moldanová et al., 2011) and ecosystems (Bobbink et al., 1998; IPCC, 2006). Accurate NH_3 volatilization estimations are also required for improved fertilization management and better adjustment of N fertilization to soil and climate characteristics (Dupas et al., 2015; Parnaudeau et al., 2012).

Currently, the French national inventories of NH_3 emissions use the default Tier 2 emission factors (EF) proposed by the EMEP Guidebook (CITEPA, 2017; EMEP/EEA, 2016a, b). Tier 2 EF do not take into account national specificities such as agricultural practices that may differ between countries. EF values were estimated from an international literature review of experimental measurements of volatilization collected in different conditions (EMEP/EEA, 2016a, b) and with various measurement methods (Sintermann et al., 2012). Process-based models represent an interesting alternative by describing the effect of different factors on NH_3 volatilization. They can be used to calculate EF for different regions with different pedo-climatic conditions and various types of fertilizer, as shown by Ramanantenasoa et al. (2018). In France, Volt'Air was developed to predict NH_3 volatilization after N fertilizer and manure applications. This model incorporates the effect of the main agronomic, soil and meteorological factors influencing NH_3 volatilization in agricultural fields (EMEP/EEA, 2016a, b; Garcia et al., 2012; Générumont and Cellier, 1997; Huijsmans et al., 2014; Le Cadre, 2004; Smith et al., 2009; Sommer et al., 2003). However, Volt'Air includes a rather large number of input variables and its implementation on a large scale requires long computation times that may restrict its use by public environmental agencies.

In this study, we emulate the Volt'Air process-based model using simple statistical metamodels. A metamodel is a model of a model. It may be seen as a simplified version of the original model. A metamodel may be run as a substitute for the original complex model when that model cannot be conveniently used, such as when the number of inputs in the original model is high, when these inputs cannot be easily measured, or when the computation time of the original model is too high for some applications. Metamodels are currently used in various research areas, for example, in hydrology (Razavi et al., 2012), ecology (Conti and O'Hagan, 2010) and agronomy (Makowski et al., 2015; Britz and Leip, 2009). However, not many publications describe metamodels for estimating emissions of gas produced by agricultural practices, such as nitrous oxide (N_2O) emissions (Giltrap and Ausseil, 2016; Villa-Vialaneix et al., 2012) and CH_4 emissions (Katayanagi et al., 2016). Regarding NH_3 emissions, this study is the first attempt to develop metamodels emulating an NH_3 volatilization process-based model as complex as Volt'Air.

Here we present an approach for producing metamodels used as surrogates of the Volt'Air process-based model for estimating N emission rates after mineral fertilizer and manure applications in France. We develop and compare a large number of metamodels based on different statistical methods and on different sets of input variables for three types of fertilizer (N solution, pig slurry and cattle farmyard manure (FYM)) with average agronomic properties, at regional and national scales. All developed metamodels are fitted to a set of NH_3 emissions simulated by the Volt'Air

process-based model. The metamodels are evaluated by cross-validation for their ability to approximate the emissions simulated by Volt'Air, and the results are used to select parsimonious metamodels providing a good approximation of Volt'Air.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. The Volt'Air model

Volt'Air is a process-based model predicting NH_3 emissions after N fertilization and manure applications on bare soils. It explicitly describes the physical and chemical equilibria between the various types of ammoniacal N (N as NH_4^+ and NH_3) using Henry's law for air/water equilibrium, the acid-base equilibrium for ionic dissociation and the Freundlich adsorption equation for soil minerals and organic matter. This model takes into account the effect of agricultural, soil and meteorological factors on NH_3 volatilization (Garcia et al., 2011; Garcia et al., 2012; Générmont and Cellier, 1997; Le Cadre, 2004). Volt'Air runs at an hourly time step and at field scale for a period of several weeks, i.e., covering the duration of the volatilization event after fertilizer application. Volt'Air simulates NH_3 emissions following applications of slurries and organic manures, such as typical cattle farmyard manure (FYM) (Garcia et al., 2012; Voylokov et al., 2014) and mineral fertilizers such as ammonium nitrate in granular form (50% N as NH_4^+ , 50% N as NO_3^-), N solution (50% N as urea, 25% N as NH_4^+ , 25% N as NO_3^-) and urea (100% N as urea) in granular form (Le Cadre, 2004). The main inputs of Volt'Air used in this study include variables describing agricultural practices, soil properties and weather conditions at an hourly time step over the volatilization period. A more detailed description of the model may be found in Générmont and Cellier (1997) and Garcia et al. (2012).

Here we consider a single model output: the N emission rate over 30 days after fertilizer application, i.e., the cumulative N emission over 30 days after fertilizer application divided by N fertilizer dose. Volatilization is assumed to be complete 30 days after the date of fertilizer application. Volt'Air can be run for real or virtual fields, with an average computation time of 32 s per simulation using a Dell precision T7910 workstation with two Intel Xeon 2.4 GHz processors (20 cores) and 128 GB RAM.

2.2. Simulated datasets used to develop the metamodels

Metamodels were developed from 106,092 NH_3 emissions simulated by Volt'Air in five geographical areas (France, Bretagne, Champagne-Ardenne, Ile-de-France, Rhône-Alpes) and three types of fertilizer (N solution, cattle FYM, and pig slurry) and in the weather conditions corresponding to crop years 2005-06, 2007-08 and 2010-11. Metamodels were developed separately per type of fertilizer at the regional and national scales. The four selected French regions experience contrasting soil and weather conditions. The three selected fertilizers were among the most applied fertilizers in France in 2005-06; N solution accounted for 38% of N applications from simple mineral N fertilizers (UNIFA, 2015), and cattle FYM and pig slurry accounted for 82% and 7% respectively of N applications from organic fertilizers (estimation from the survey conducted by the *Service de la Statistique et de la Prospective* of the French Ministry of Agriculture on arable crops and grasslands in 2005-06 (AGRESTE, 2006, 2010)).

Crop year 2005-06 was characterized by a dry spring and a hot summer (AGRESTE, 2010). Crop year 2007-08 enjoyed favorable conditions for crop growth, i.e., a humid spring with temperatures close to the seasonal average and a hot summer with rainfall close to the seasonal average (JRC, 2008), and 2010-11 was characterized by a very dry, hot spring and a rainy summer (AGRESTE, 2014). The same sites and cultural practices were analyzed for the three years; only the weather conditions were changed, in order to capture the possible effect of climate variables between years. Each simulation covered the cumulative NH₃ emissions over 30 days after a specific fertilizer application on a specific site*crop*fertilization*year combination. Each site was characterized by the weather conditions and soil type of its Small Agricultural Area. Small Agricultural Areas (SARs) are geographical areas demarcated within French regions, with a size ranging from 1,096 to 440,650 ha. A SAR is considered to be the smallest geographical entity with homogeneous characteristics of soil, agricultural activities and weather conditions (<http://agreste.agriculture.gouv.fr>). Fertilization is defined as a succession of fertilizations on a given crop specie. Each fertilizer application was characterized by the date of application, type of fertilizer, and dose applied. Fertilizers were assumed to be applied on the surface without abatement techniques, at a single time, 8:00 am UTC. Data on weather conditions were provided by the French national meteorological service “Météo-France”. Data on the spatial distribution of soils were derived from the European Soil DataBase (ESDB) (Panagos et al., 2012) and the soil properties were derived from the Harmonized World Soil Database (FAO et al., 2012). Data on cultural practices were derived from the survey conducted in 2005-06 by the *Service de la Statistique et de la Prospective* of the French Ministry of Agriculture, on arable crops and grasslands in 21 French regions (Corse region was excluded), following the methodology of Mignolet et al. (2007). Data on the area of each cultivated crop species were derived from the European Land Parcel Identification System for France (Martin et al., 2014). The simulated outputs and their associated inputs were then stored in Sqlite database software. A more detailed description of the dataset may be found in Ramanantenasoa et al. (2018) and Générmont et al. (2015). The sizes of national and regional datasets per fertilizer type and per geographical area and the numbers of SARs per geographical area are given in Table 10. These datasets include simulations obtained for the three selected crop years 2005-06, 2007-08 and 2010-11. Note that no simulation was available for pig slurry in Champagne-Ardenne, Ile-de-France and Rhône-Alpes. This type of fertilizer is barely used in these three regions.

Table 10: Numbers of simulations of the Volt’Air model in the national and regional datasets and numbers of SARs per geographical area

Type of fertilizer		France	Bretagne	Champagne -Ardenne	Ile-de-France	Rhône-Alpes
N solution	Number of simulations	70,299	2,388	3,852	5,286	6,951
	Share of total (%)	100	3	5	8	10
Cattle FYM	Number of simulations	13,725	147	804	558	1,452
	Share of total (%)	100	1	6	4	11
Pig slurry	Number of simulations	405	225	0	0	0
	Share of total (%)	100	56	0	0	0
Total number of simulations		84,429	2,760	4,656	5,844	8,403
Total number of SARs		706	25	34	36	76

2.3. Inputs of the metamodels

A total of 16 original input variables were chosen from all the Volt'Air input variables for metamodeling because they were expected to have an impact on NH₃ volatilization and showed a wide range of variation in the data sources (Table 11). Some of these 16 inputs were not taken into account in a few fertilizer * region combinations considered. Thus, *Dose of application* was not used for cattle FYM and pig slurry because its range of variation for these two types of fertilizer was too narrow. *Bulk density* was not used for Bretagne, for the same reason. Note that variables describing fertilizer and manure properties were not considered here because specific metamodels were developed for each fertilizer separately.

The variables describing geographical location, soil and cultural practices were not time-dependent. In contrast, all variables describing weather conditions were defined for 23 different time-periods:

- 10 different daily periods; 1st (i.e., the day of fertilizer application), 2nd, 3rd, 4th, 5th, 6th, 7th, 8th, 9th and 10th days following fertilizer application.
- 10 different cumulative periods; 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 20 and 30 days following fertilizer application.
- three ten-day periods; 1st, 2nd and 3rd, from the 1st to the 10th day, from the 11th to the 20th day, from the 21th to the 30th day respectively following fertilizer application,.

For each period, the values for *Mean air temperature*, *Relative air humidity*, *Incident solar radiation*, and *Wind speed* were averaged over the period considered. The values for *Minimum air temperature* and *Maximum air temperature* were set at the minimum and maximum air temperature over the period. The values for *Cumulative rainfall* were set at the sum of rainfall over the time-periods considered. A separate metamodel was constructed for each time-period.

Three additional non-weather related variables were considered to account for regional effects on volatilization; the categorical variable *Region* and the continuous variables *Longitude* and *Latitude*. With these three variables, we were able to produce a unique metamodel per fertilizer type at the France scale while accounting for regional specificities.

Additional input variables were defined from the original variables listed in Table 11 for potential inclusion in the metamodels; the quadratic terms of several variables (see Annex B1 of this document) and interaction terms between pairs of variables. Interactions were chosen with respect to formalisms chosen to describe the processes of Volt'Air. Interaction between *Cumulative rainfall* and *Air temperatures* (minimum, mean, maximum) (i.e., three pairs), interaction between *Cumulative rainfall* and *Wind speed*, and interaction between *Cumulative rainfall* and *Soil texture* (*Silt*, *Clay*) were chosen because infiltration depends on both the quantity of water and the state of the soil surface, which in turn depends on evaporation potential, driven by both temperature and wind-speed, and on soil texture (Garcia et al., 2012).

The interaction between *Cumulative rainfall* and *Air temperatures* reflects the effect of these factors on physicochemical equilibria, through dilution by rainfall and the high dependence of the equilibrium constants on temperature. For N solution and pig slurry, interactions between *Soil pH* and *Air temperatures* (minimum, mean, maximum) were also considered. As those products are

incorporated to the first soil layer, soil pH together with N solution pH or pig slurry pH directly drive physicochemical equilibria, which are also highly dependent on temperature.

Table 11: List of input variables of the metamodells

Category	Variable	Unit
Location of site	- Latitude	°
	- Longitude	°
	- Region ^(a)	Categorical variable
N fertilization management	- Date of N application	- Number of days from origin 01/01/2005
	- Dose of application ^(b)	- kg N.ha ⁻¹
Soil properties	- pH	
	- Bulk density	- kg.m ⁻³
	- Silt content	- g.kg ⁻¹ of dry soil
	- Clay content	- g.kg ⁻¹ of dry soil
	- Organic carbon content	- g.kg ⁻¹ of dry soil
	- Initial water content	- g.kg ⁻¹ of dry soil
Weather conditions	- Minimum air temperature	- K
	- Mean air temperature	- K
	- Maximum air temperature	- K
	- Relative air humidity	- %
	- Incident solar radiation	- W.m ⁻²
	- Wind speed	- m.s ⁻¹
	- Cumulative rainfall	- mm.s ⁻¹ / 3600

^(a) The *Region* variable was added for the development of metamodells at the national scale only.

^(b) *Dose of application* was not used for cattle FYM and pig slurry metamodells.

^(c) *Bulk density* was not used for Bretagne.

2.4. Types of metamodel

For a given type of fertilizer, metamodells were fitted to each regional dataset of simulated NH₃ emissions and then to the whole dataset at the national scale. Five different types of metamodel were developed with each dataset. The first three types of model (ordinary regression, LASSO, PLSR) assumed a linear relationship between N emission rate over 30 days (or its transformed-value) and input variables. The last two types of model (GAM, Random Forest) dealt with nonlinear relationships. Below, we briefly present the main characteristics of each type of model. Details on the metamodel selection procedure are given in Section 2.5.

Ordinary linear regression (LM, Linear Model) was used to relate emission rates to quantitative and categorical input variables. Here the flexibility of linear models was increased

through the inclusion of quadratic terms and interactions between inputs. Several variants of ordinary linear regression models were developed. In some variants, model inputs were selected using a stepwise or a forward selection procedure (Figure 10). All linear models were fitted using ordinary least squares (OLS) with the R function `lm()`.

Least Absolute Shrinkage and Selection Operator (LASSO) is a well-known regularization technique that can be applied to reduce variance of the parameter estimators in linear regression models (Tibshirani, 1996). Instead of using OLS for obtaining the parameter estimates, LASSO is subjected to constraints on parameters defined through a penalty term based on the absolute values of the parameters. With this approach, some parameters become equal to zero by tuning the penalty term for minimizing prediction errors, leading to the selection of a reduced subset of input variables. LASSO was implemented here using the R function `cv.glmnet()` of the package `glmnet`.

Partial Least Squares Regression (PLSR) can improve the accuracy of linear regression models when the input variables are strongly correlated (Abdi, 2010). PLSR may be seen as an improved version of principal component regression (PCR). In PCR, principal components are expressed as linear combinations of original variables, such that the variability in the data may be described by a small number of these new variables. In PLSR, the original input variables are also replaced by linear combinations of inputs, but these combinations are selected to describe most of the input data variability while showing a strong correlation to the response. PLSR was implemented here using the R function `pls()` of the `pls` package.

Generalized additive models (GAM) assume that the response variable Y (emission rate) can be expressed as a linear combination of several unknown smooth functions of the inputs (Wood, 2017). The general expression of GAM is $g[E(Y)] = \mu + s(X_1) + \dots + s(X_p)$, where $g()$ is a link function relating the expected value of Y to a linear combination of several smoothing functions (nonparametric) of the inputs $s()$. Here, the link function is the identity function and the expected value of Y is directly expressed as a linear combination of the smoothing functions. We used smoothing splines as smoothing functions because these types of function are very flexible. As the model is expressed as a sum of independent functions, the effect of each input on the output can be easily interpreted. GAMs were fitted here using the R function `gam()` of the `mgcv` package.

Random Forest (RF) is a machine learning technique that builds an ensemble of classification (or regression) trees (Breiman and Cutler, 2003). RF creates a set of binary decision rules based on the input variables. The first step of the method is the random selection, with replacement, of a sample of data (called the “in-bag”) of equal size to the total number of data. The remaining part of the data is referred to as “out-of-bag” (OOB) data. The second step involves the random selection of explanatory variables. The third step involves the building of a tree based on the in-bag data and a subset of variables selected. The tree is built by recursively partitioning the initial data into smaller groups, called nodes, through binary splits based on a single input variable. The whole process is repeated several thousand times, to generate trees. At each iteration, the OOB data are used to evaluate the accuracy of the fitted trees. Here RF models were fitted with the R function `randomForest()` of the `randomForest` package and the R function `ranger()` of the `ranger` package. `Ranger` is a fast implementation of random forests (Breiman 2001) and was used here to fit the RF metamodel for N solution in France to reduce computation time.

2.5. Selection of metamodels

For each type of fertilizer and each geographical area, 602 metamodels were developed and assessed according to the four-step selection procedure presented in Figure 10 and detailed below. Each model was defined by a specific statistical method (among LM, LASSO, PLSR, RF, GAM), the type of response variable (untransformed or log/box-cox-transformed emission rate), the time-period used to define the weather inputs, the inclusion or not of quadratic terms and interactions, and the input selection method (none, stepwise, forward). The box-cox transformation has the form $w_i = y_i^\lambda$, if $\lambda \neq 0$ and $w_i = \log(y_i)$, if $\lambda = 0$ with w_i the transformed variable, y_i the initial response variable, and λ the parameter for the transformation (estimated from the data).

In Step 1, three types of linear model were fitted and compared by cross-validation: ordinary linear models (LM), LASSO, and PLSR. Two sets of inputs were considered successively: the inputs listed in Table 11, and an expanded set of inputs including quadratic terms and interactions. With LM, input variables were selected using either a stepwise or a forward selection procedure based on the AIC criterion (Akaike, 1974). The total number of models tested in Step 1 was 598.

In Step 2, the two best linear metamodels were selected using two types of cross-validation. The first type of cross-validation was implemented SAR by SAR in order to estimate the root mean square error of prediction of each metamodel (RMSEP_SBS). RMSEP_SBS measures the ability of each metamodel to approximate the emission rates simulated by Volt'Air in a new SAR, i.e., a SAR not originally included in the dataset used to develop the metamodel considered. The second type of cross-validation consisted of dividing the dataset by years. This is also referred to as year-by-year cross-validation and the associated RMSEP is denoted RMSEP_YBY. This value of RMSEP measures the ability of each metamodel to approximate the emission rates simulated by Volt'Air for a new year, not originally included in the dataset used to develop the metamodel.

In Step 3, two RF and two GAM metamodels were developed. They included the input variables of the two best linear models selected in Step 2, i.e., the linear models characterized by the lowest values of RMSEP_SBS and RMSEP_YBY (Linear MM_SAR and MM_YEAR). The output and input variables were used in their original form, i.e., without transformation or interaction.

In Step 4, cross-validations (SAR-by-SAR and year-by-year) were carried out again to select the two best metamodels from the two best linear models, RF, and GAM. The two metamodels selected at this step were denoted Final MM_SAR and MM_YEAR.

The whole procedure was applied for each fertilizer type, for each region and for France. When two or more metamodels had similar RMSEP (to two decimal places), we favored the metamodel including the smallest number of inputs (inputs related to the geographical location of the site, i.e., latitude, longitude and region, were not counted because they are always available at zero cost). When two metamodels had similar RMSEPs and the same number of inputs, we chose the metamodel with weather condition variables calculated over the longest time-period because these variables were smoother than variables calculated over shorter time-periods, and were thus less sensitive to extreme or short-term meteorological events.

STEP 1	LM1			LM2			LM1 stepwise selection			LM2 stepwise selection			LM1 forward selection			LM2 forward selection			LASSO1		LASSO2		PLSR1		PLSR2		Method
	none	log	box-cox	none	log	box-cox	none	log	box-cox	none	log	box-cox	none	log	box-cox	none	log	box-cox	none	none	none	none	none	log	box-cox	none	Output transformation
	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	Number of tested time-periods ⁽¹⁾
STEP 2	<p>SELECTION OF THE TWO BEST LINEAR METAMODELS</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>Linear MM_SAR with the lowest RMSEP_SBS Linear MM_YEAR with the lowest RMSEP_YBY</p>																										
STEP 3	RF						RF						GAM						GAM						Method		
STEP 3	Inputs are those selected in the linear model with the lowest RMSEP_SBS						Inputs are those selected in the linear model with the lowest RMSEP_YBY						Inputs are those selected in the linear model with the lowest RMSEP_SBS						Inputs are those selected in the linear model with the lowest RMSEP_YBY						Inputs		
STEP 4	<p>SELECTION OF THE FINAL TWO BEST METAMODELS AMONG THE TWO BEST LINEAR MODELS, THE TWO GAMs, AND THE TWO RFs</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>Final MM_SAR with the lowest RMSEP_SBS Final MM_YEAR with the lowest RMSEP_YBY</p>																										

⁽¹⁾ For each type of linear model, 23 variants were developed; each variant corresponds to a specific time-period.

Figure 10: Metamodeling selection procedure. This four-step approach is applied for each type of fertilizer for each region and at the national scale. The selected models are those minimizing the root mean square error of prediction (RMSEP) computed by cross-validation. Two types of cross-validation are implemented, i.e., by removing each small agricultural region (SAR) in turn, or each year in turn. The two cross-validations lead to two different RMSEPs (RMSEP_SBS and RMSEP_YBY, respectively). Two sets of inputs were considered: Set 1 with the original variables, and Set 2 including in addition quadratic terms and interactions. LM1-LM2: ordinary linear models (with/without quadratic and interaction terms). LASSO1-LASSO2: LASSO regression models (with/without quadratic and interaction terms). PLSR1-PLSR2: PLSR regression models (with/without quadratic and interaction terms). RF: random forest. GAM: generalized additive models.

2.6. Comparison of metamodels at the regional scale

After the selection described in Figure 10, two types of metamodel were available for estimating emission rates in a given region: the regional metamodels derived from the set of simulated NH_3 emissions obtained for that region specifically, and the France metamodels derived from the whole set of simulated emissions at the national level (i.e., over the 21 French regions).

The metamodels selected at the national level can be used to estimate emission rates in a specific region because they include the categorical input *Region* and/or the quantitative inputs *Latitude* and *Longitude* accounting for a possible regional effect. So we compared regional and France metamodels for their ability to estimate emission rates for each selected type of fertilizer and each region. To do this, the best France metamodels were run on site*crop*fertilization*year of the regional datasets, and the resulting RMSEP values were compared with those calculated with the best regional metamodels. For each selected region and fertilizer type, the RMSEP of the regional and France metamodels were compared and the model producing the lowest value was finally selected.

3. RESULTS

3.1. Comparison of Volt'Air and metamodel outputs

Over all metamodels (before selection), values of RMSEP range from 0.002 to 0.729 $\text{kg N.kg}^{-1} \text{N}$ and values of RRMSEP range from 3% to 755% of the mean emission rates. For N solution, values of RMSEP range from 0.033 to 0.729 $\text{kg N.kg}^{-1} \text{N}$ and values of RRMSEP range from 24 to 755 % of the mean emission rates. For cattle FYM and pig slurry, values of RMSEP range from 0.002 to 0.074 $\text{kg N.kg}^{-1} \text{N}$ and 0.045 to 0.598 $\text{kg N.kg}^{-1} \text{N}$, respectively, and values of RRMSEP range from 3 to 105 % and 17 to 260 % of the mean emission rates, respectively.

For a given fertilizer type, the RMSEP of the best metamodels fitted at the regional and national scales are close, and the regional metamodels do not systematically outperform the national metamodels (Figure 11). For N solution, the France metamodel produces a smaller RMSEP, thus providing a more accurate approximation of Volt'Air than regional metamodels in all considered regions except in Bretagne for the metamodel selected using a year-by-year cross validation. For pig slurry in Bretagne, the France metamodel performs better than the regional metamodel. For cattle FYM, regional and France metamodels show very similar performances.

In the following, only the metamodels showing the lowest RMSEP are considered. Regional emission rates are thus further estimated using either France or regional metamodels, depending on their RMSEP values. Similar results are observed for SAR-by-SAR and year-by-year cross-validation methods.

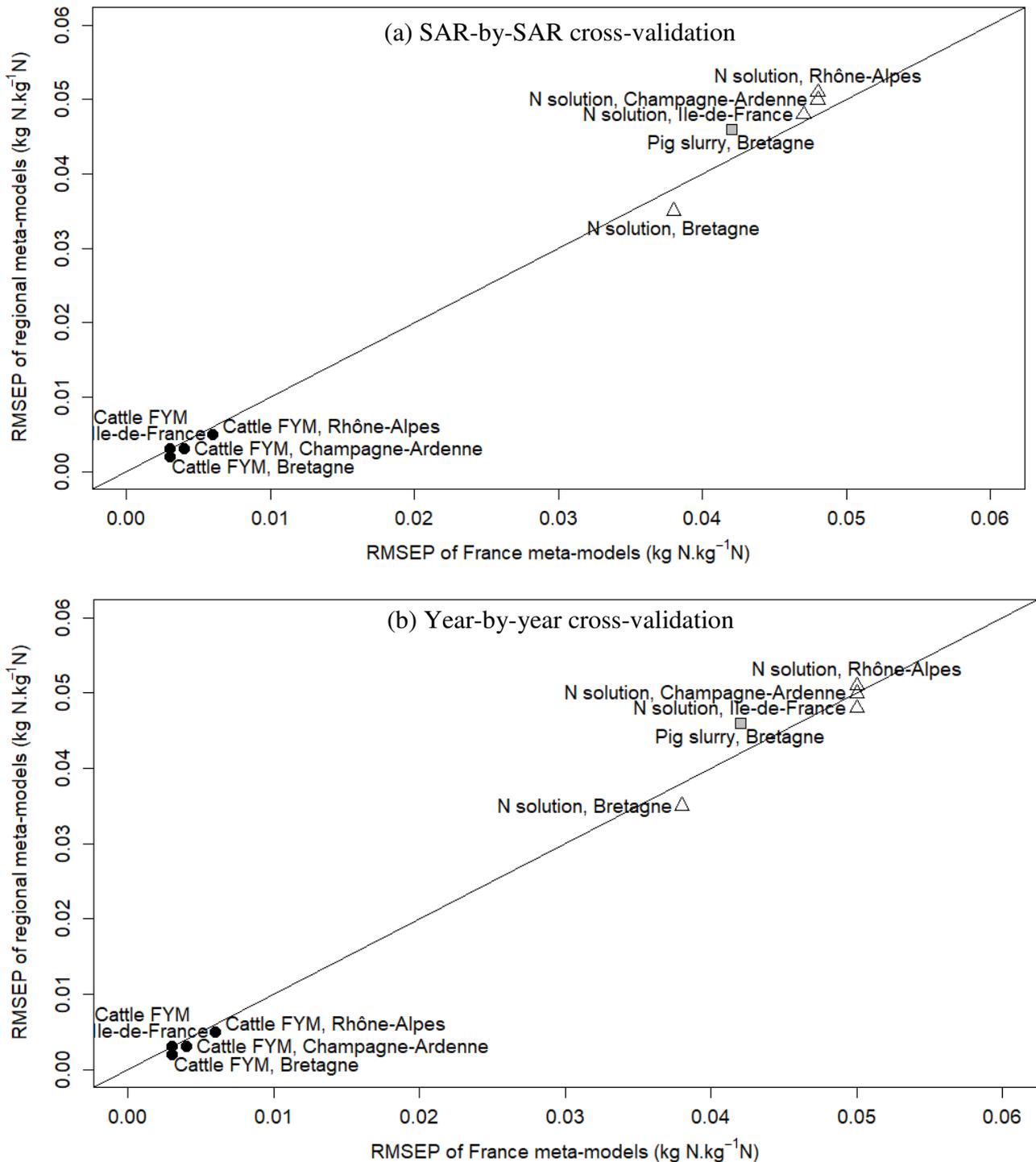


Figure 11: Comparison of RMSEP by (a) SAR-by-SAR cross-validation and (b) year-by-year cross-validation, obtained for each region and each type of fertilizer with metamodells fitted at the regional and France scales.

The RMSEP values from the best metamodells are shown in Figure 12, as absolute values and as relative values compared to the mean emission rates (relative root mean square error of prediction (RRMSEP) as %). For cattle FYM, the RMSEP values were very low (<0.005 kg N.kg⁻¹ N) and the RRMSEP did not exceed 8% of the mean emission rates. Values of RMSEP were higher for pig slurry and the corresponding RRSMEP ranged from 17 to 19% for this type of fertilizer. For N solution, the

RMSEP values were of the same order of magnitude as those obtained for pig slurry; they never exceeded $0.06 \text{ kg N.kg}^{-1}$. But as the mean emission rates were low for N solution, the corresponding RRMSEP values were systematically higher than 21% (Figure 12). These results show that the metamodells provided a better approximation of Volt'Air for cattle FYM than for pig slurry and N solution. This result is confirmed in Figure 13, where the relationships between the metamodel and the Volt'Air outputs are stronger for cattle FYM than for the other two types of fertilizer.

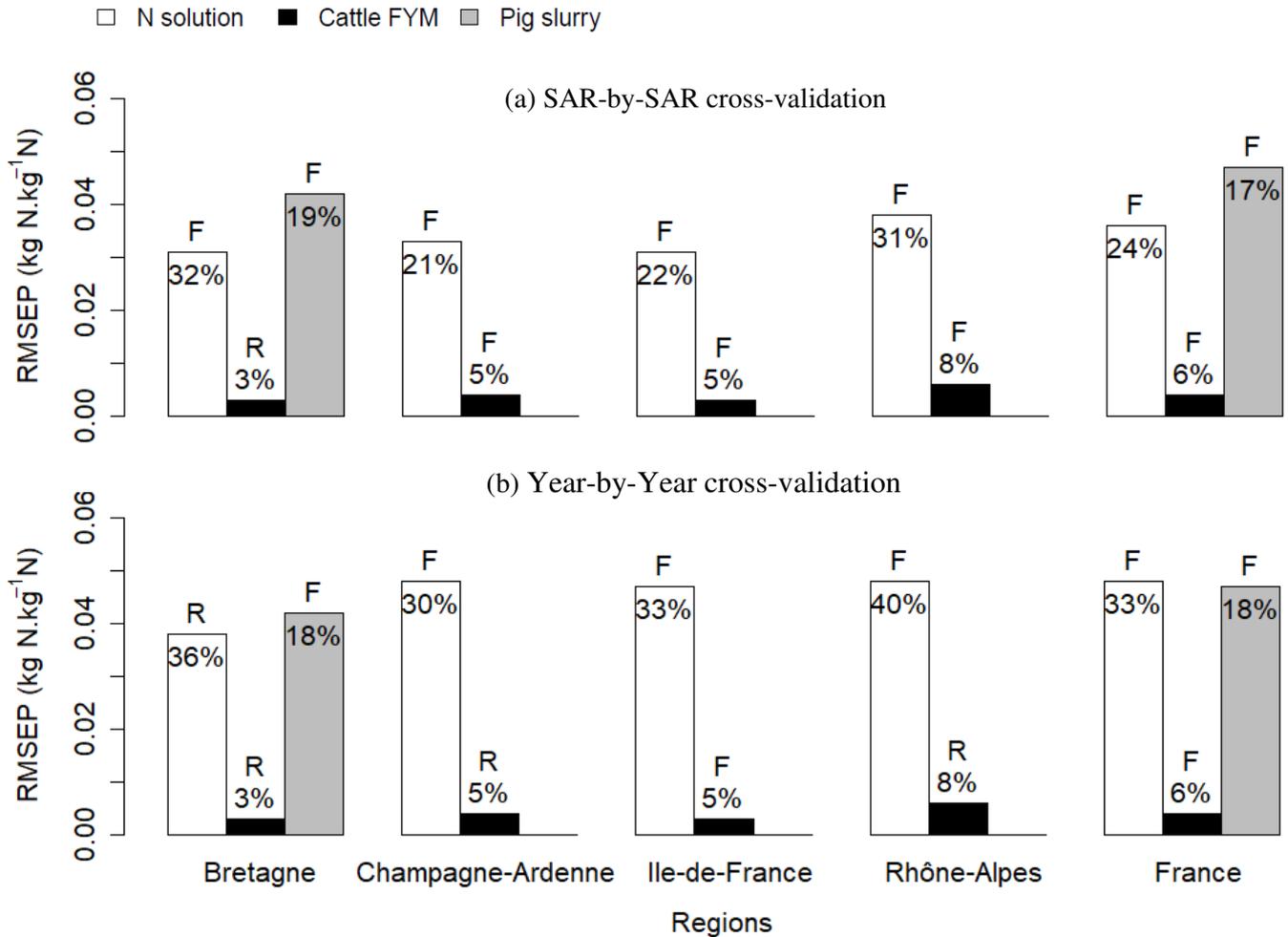


Figure 12: Root Mean Square Error of Prediction (RMSEP) of the best metamodells selected per type of fertilizer per region. The letters R and F refer to the regional and France metamodel, respectively, for each fertilizer type. The percentages indicate the relative root mean square error of prediction (RRMSEP) of each metamodel (i.e., RMSEP/mean of emission rates).

The performances of the metamodells did not differ much among regions. No single region showed systematically lower RMSEP or RRMSEP. The RMSEP tended to be higher when calculated year by year than SAR by SAR (Figure 12ab). This result was expected, because a larger number of data were removed at each iteration of the cross-validation when implemented year by year. The differences were large for N solution, small for pig slurry, and non-detectable for cattle FYM.

The distributions of the emission rates obtained with the selected metamodells were very similar to those obtained with Volt'Air, both at regional and national scales. This is illustrated in **Figure 13** for the metamodells selected by year-by-year cross-validation; results were similar with the

metamodels selected by SAR-by-SAR cross-validation and are therefore not shown. In Figure 14, each box-plot presents the minima, 1st quartiles, medians, 3rd quartiles, and maxima calculated over the entire considered site*crop*fertilization*year, using the selected metamodels and Volt'Air. Differences between the metamodels and Volt'Air were very small, especially for the minima, 1st quartiles, medians, and 3rd quartiles. These results indicate that the emission rate distributions produced by the metamodels and by the process-based model shared similar characteristics.

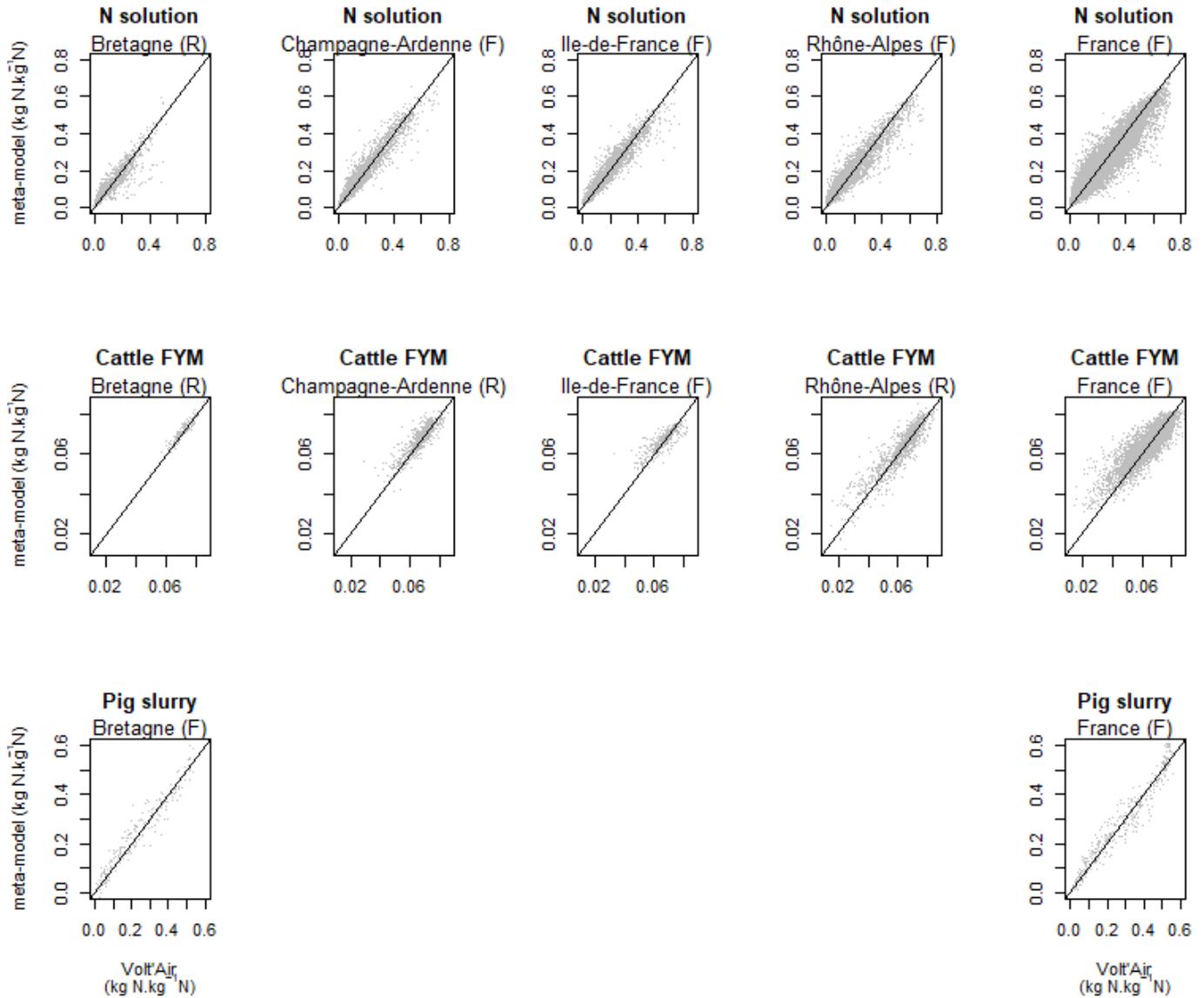


Figure 13: Scatter plot of metamodels selected by year-by-year cross-validation versus Volt'Air simulated emission rates (in $\text{kg N.kg}^{-1} \text{N}$). The letters R and F stand for regional and France metamodel, respectively, for each fertilizer type.

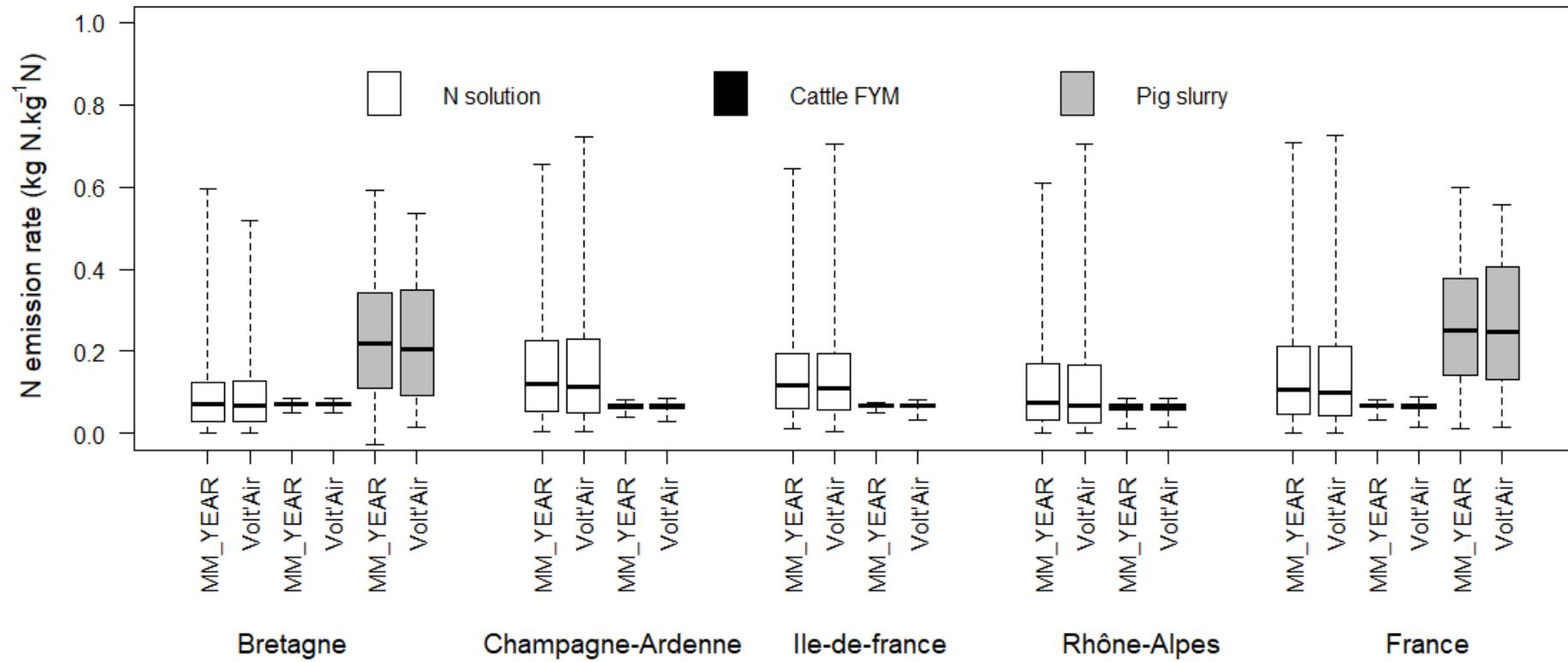


Figure 14: Distributions of the nitrogen emission rate calculated with the metamodels selected by year-by-year cross validation (MM_YEAR) and with the process-based model Volt'Air (in kg.kg⁻¹ N). Each box-plot describes the minimum, 1st quartile, median, 3rd quartile and maximum values of the emission rates over the considered site*crop*fertilization*year.

3.2. Characteristics of selected metamodels

Over the five considered geographical areas (four regions plus France) and the three types of fertilizer, four different metamodels were selected by SAR-by-SAR cross-validation, versus seven by year-by-year cross-validation (Table 12). This difference is due to the number of metamodels selected for N solution and cattle FYM. For N solution, a single metamodel (the France metamodel) was indeed selected using SAR-by-SAR cross-validation for four different regions (Table 12) while the same metamodel was selected using year-by-year cross-validation for three different regions (Table 13). For cattle FYM, a single metamodel (the France metamodel) was selected using SAR-by-SAR cross-validation for three different regions (Table 12) while the same metamodel was only selected using year-by-year cross-validation for one region, Ile-de-France (Table 13).

Half of the metamodels selected by SAR-by-SAR cross-validation were Random Forest models; while the other half were ordinary linear regression models (Table 12). The two linear regression models selected by SAR-by-SAR cross-validation included quadratic and interaction terms and one of them (Metamodel 4) was fitted using a box-cox transformation of the output. The interaction *Wind speed * Cumulative rainfall* and the quadratic terms *Latitude²*, *Longitude²*, *Date of N application²*, *Mean air temperature²* and *Cumulative rainfall²* were frequently selected (see Annex B1 of this document). The quadratic terms of “*Dose of fertilizer application*”, “*Soil organic carbon content*” and “*Maximum air temperature*” were never selected, nor was the interaction “*Mean air temperature * Cumulative rainfall*”. Among the considered statistical methods, GAM, PLSR, and LASSO were never selected whatever the type of cross-validation used.

In the four metamodels selected by SAR-by-SAR cross-validation, a number of weather input variables (e.g., *Mean air temperature*, *Wind speed*, *Cumulative rainfall* and *Incident solar radiation*) and *Initial soil water content* were systematically selected. The *Soil organic carbon content* was selected in one metamodel only, as was the *Region* variable, which was an input candidate for three metamodels. The *Dose of fertilizer application* was never selected but it was an input candidate for one metamodel only (Table 12). All other variables were selected in at least half of the metamodels. The number of selected inputs ranged from 6 to 15 (if we exclude the quadratic and interaction terms), depending on the metamodel considered. These numbers should be compared to the total number of candidate inputs, comprised between 15 and 18 (Table 11). Metamodels 1 and 3 were the most parsimonious; they included 10 selected inputs from the 18 input candidates and 6 selected inputs from the 17 input candidates, respectively, i.e., about half or one third of the number of candidate inputs (Table 12). Conversely, the metamodels 2 and 4 included a large share of the input candidates (12/15 and 15/18, respectively). The time-period used to calculate the weather inputs ranged from six to seven successive days for N solution and from one to three successive days for cattle FYM; for pig slurry, it was five successive days (Table 12, Table 13).

The seven metamodels selected by year-by-year cross-validation shared certain similarities with the four metamodels selected by SAR-by-SAR cross-validation. The inputs of these metamodels (Table 13) were often the same as those reported in Table 12. *Initial soil water content*, *Mean air temperature*, *Incident solar radiation*, *Wind speed* and *Cumulative rainfall* were frequently selected, while the *Dose of fertilizer application*, *Soil organic carbon content*, *Region*, *Latitude*, *Longitude* and *Relative air humidity*, were less frequently selected. Soil properties (*Bulk density*, *Silt content*, *Clay content* and *Organic carbon content*) were less frequently selected in N solution metamodels. The total number of selected inputs also

ranged from 6 to 15 (if we exclude the quadratic and interaction terms), depending on the metamodel considered. These metamodels exhibited several differences compared to those selected by SAR-by-SAR cross-validation. In particular, most of the metamodels selected by year-by-year cross-validation were ordinary linear regression models (Table 13); RF was used by only two metamodels. All the five selected ordinary linear regression models included quadratic and interaction terms (Table 13); two out of them included a box-cox transformation of the output while the other three linear metamodels included untransformed output. In the five selected linear regression metamodels, the interactions *Minimum air temperature* * *Cumulative rainfall*, *Maximum air temperature* * *Cumulative rainfall*, and the quadratic terms *Wind speed*², *Soil bulk density*², *Mean air temperature*², *Incident solar radiation*² and *Cumulative rainfall*² were frequently selected (see Annex B1 of this document).

Table 12: Description of the eight metamodells selected by SAR-by-SAR cross-validation LM2: ordinary linear models with quadratic and interaction terms. RF: random forest.

Metamodel number	1	2	3	4	
Type of fertilizer	N solution	Cattle farmyard manure		Pig slurry	
Geographical areas	France Bretagne Champagne-Ardenne Ile-de-France Rhône-Alpes	Bretagne	France Champagne-Ardenne Ile-de-France Rhône-Alpes	France Bretagne	
Type of metamodel: regional (R) or France (F)	F	R	F	F	
Metamodeling method	RF	LM2 + stepwise selection	RF	LM2 + stepwise selection + box-cox transformation of the output	
Period (successive days)	6	1	3	5	
Score⁽¹⁾	Selected input variables				
2/4	Latitude	ns	x	ns	x
2/4	Longitude	ns	x	ns	x
1/3	Region	x	na	ns	ns
¾	Date of N application	x	x	ns	x
0/1	Dose of application	ns	na	na	na
2/4	Soil pH	x	ns	ns	x
2/3	Bulk density	ns	na	x	x
2/4	Silt content	ns	x	ns	x
2/4	Clay content	ns	x	ns	x
¼	Organic carbon content	x	ns	ns	ns
4/4	Initial water content	x	x	x	x
2/4	Minimum air temperature	ns	x	ns	x
4/4	Mean air temperature	x	x	x	x
2/4	Maximum air temperature	ns	x	ns	x
2/4	Relative air humidity	x	ns	ns	x
4/4	Incident solar radiation	x	x	x	x
4/4	Wind speed	x	x	x	x
4/4	Cumulative rainfall	x	x	x	x
Number of selected variables ⁽²⁾	10/18 (10/45)	12/15 (21/33)	6/17 (6/40)	15/18 (30/43)	

⁽¹⁾ Score gives the number of times each input variable was selected. ⁽²⁾ The first ratio gives the number of inputs selected when quadratic and interaction terms are excluded from the total original input candidates considered (for the RF metamodells, the total of original input candidates corresponds to the one used in the linear regression methods when selecting variables). The second ratio (between brackets) gives the total number of selected input variables including quadratic and interaction terms from the total input candidates considered (for the RF metamodells, the total input candidates corresponds to the one used in the linear regression methods when selecting variables). “ns” stands for not selected, and “na” stands for not available, i.e., not available for selection because not used to build the metamodel.

Table 13: Description of the ten metamodells selected by year-by-year cross-validation. LM2: ordinary linear models with quadratic and interaction terms. RF: random forest.

Metamodel number	1	2	3	4	5	6	7
Type of fertilizer	N solution			Cattle farmyard manure			Pig slurry
Geographical areas	Bretagne	France Champagne-Ardenne Ile-de-France Rhône-Alpes	Bretagne	Champagne-Ardenne	Rhône-Alpes	France Ile-de-France	France Bretagne
Origin of metamodel: regional (R) or France (F)	R	F	R	R	R	F	F
Metamodeling method	LM2 + forward selection + box-cox transformation of the output	RF	LM2 + forward selection	LM2 + forward selection	LM2 + stepwise selection	RF	LM2 + stepwise selection + box-cox transformation of the output
Period (successive days)	7	6	1	2	3	3	5
Score⁽¹⁾ Selected input variables							
1/7 Latitude	ns	ns	ns	ns	ns	ns	X
2/7 Longitude	ns	ns	ns	ns	x	ns	X
1/3 Region	na	x	na	na	na	ns	Ns
4/7 Date of N application	x	x	ns	ns	x	ns	X
0/2 Dose of application	ns	ns	na	na	na	na	Na
3/7 Soil pH	x	x	ns	ns	ns	ns	X
3/5 Bulk density	na	ns	na	ns	x	x	X
3/7 Silt content	ns	ns	ns	x	x	ns	X
4/7 Clay content	ns	ns	x	x	x	ns	X
2/7 Organic carbon content	ns	x	ns	ns	x	ns	Ns
7/7 Initial water content	x	x	x	x	x	x	X
4/7 Minimum air temperature	x	ns	x	ns	x	ns	X
6/7 Mean air temperature	x	x	ns	x	x	x	X
4/7 Maximum air temperature	ns	ns	x	x	x	ns	X
2/7 Relative air humidity	ns	x	ns	ns	ns	ns	X
7/7 Incident solar radiation	x	x	x	x	x	x	X
7/7 Wind speed	x	x	x	x	x	x	X
7/7 Cumulative rainfall	x	x	x	x	x	x	X
Number of selected variables ⁽²⁾	8/16 (10/38)	10/18 (10/45)	7/15 (10/33)	8/16 (10/34)	13/16 (27/39)	6/17 (6/40)	15/17 (30/42)

⁽¹⁾ Score gives the number of times each input variable was selected. ⁽²⁾ The first ratio gives the number of inputs selected when quadratic and interaction terms are excluded from the total of original input candidates considered (for the RF metamodells, the total original input candidates corresponds to the one used in the linear regression methods when selecting variables). The second ratio (between brackets) gives the total number of selected input variables including quadratic and interaction terms from the total input candidates considered (for the RF metamodells, the total input candidates corresponds to the one used in the linear regression methods when selecting variables). “ns” stands for not selected and “na” stands for not available i.e., not available because not used to build the metamodel.

4. DISCUSSION - CONCLUSION

Our metamodel assessments show contrasting results. For cattle FYM and pig slurry, on the one hand, metamodels provide a good approximation of Volt'Air, with an RRMSEP always lower than 8% and 19% of the mean emission rates, respectively. On the other hand, the metamodels are less accurate for N solution with an RRMSEP ranging from 21% to 40% of the mean emission rates. Despite these contrasting results, our metamodels provide a good approximation of the distributions of emission rates at the regional scales for all fertilizer types, including N solution (Figure 14). They give realistic ranges of emission rates and could thus be used for regional NH₃ emission inventories.

The relatively poor performances of the N solution metamodels may be due to the small number of soil variables selected (see below). Our metamodels may not fully account for the soil characteristics influencing soil transfer of heat, water and ammoniacal-N species.

Almost all the selected metamodels incorporate some nonlinear effects. The regression models include quadratic terms and interactions, and Random Forest models deal with nonlinear responses through their splitting rules. The presence of nonlinear terms in the selected metamodels emphasizes the need to take nonlinear responses and interactions into account. The results of our selection are consistent with those reported in previous metamodeling studies. Regression metamodels including linear, interaction, and quadratic terms and transformation of the output were indeed commonly used for metamodeling (Britz and Leip, 2009; Giltrap and Ausseil, 2016). RF metamodels were also already used by Villa-Vialaneix et al. (2012) and were found to be an accurate metamodeling method for emulating models of nitrous oxide (N₂O) emission and N leaching.

Four weather variables (*Wind speed, Air temperature, Cumulative rainfall, Incident solar radiation*) were always selected in the metamodels regardless of the type of fertilizer and geographical area. This is consistent with the Volt'Air sensitivity analyses published by Theobald et al. (2014, 2015) which showed that air temperature and wind speed are the most influential climatic factors in the Volt'Air model. This result is due to the fact that Henry's Law and the acid-base equilibrium constants are both expressed as exponential functions of temperature, increasing temperatures leading to increased volatilization (Sommer et al., 2003). Furthermore, wind speed promotes the dispersion of NH₃ in the gas phase and thus volatilization. Volt'Air is also sensitive to rainfall (Génermont and Cellier, 1997); rainfall events after fertilizer application decrease NH₃ emissions by promoting the infiltration of slurry and soil solution containing ammoniacal N (Sanz-Cobena et al., 2011; Sanz-Cobena et al., 2008; van der Weerden and Jarvis, 1997).

The time-periods selected to calculate the effect of the weather variables correspond to the period of high volatilization for each type of fertilizer. The time-period selected for cattle FYM is the shortest (less than three successive days versus five days or more for other fertilizers); there are two reasons for this. First, cattle FYM has high dry matter content and is known not to infiltrate into the soil: this was conceptualized in Volt'Air by adding a cattle FYM layer on the soil surface (Garcia et al., 2012; Voylokov et al., 2014) whereas pig slurry and N solution are directly added to the first soil layer. Second, cattle FYM has a higher pH (8.00) than pig slurry (7.50) and N solution (5.77), and Volt'Air is highly sensitive to pH; the higher the pH, the higher the volatilization (Génermont and Cellier, 1997; Le Cadre, 2004; Theobald et al., 2005). This information on the time-period during which weather factors drive NH₃ volatilization is useful for further recommendations to adapt the experimental design to

capture the dynamics of NH_3 volatilization, as the time window for applying abatement techniques depends on fertilizer type.

Soil properties were less frequently selected than weather variables in all metamodells, especially for N solution (Table 12 and Table 13). These variables had smaller variation ranges than the meteorological variables, which probably led to their elimination during automatic variable selection. Moreover, several soil properties are strongly correlated with *Soil pH* and *Initial soil water content* (see Annex B2 of this document), which were always selected in our metamodells (except for cattle FYM, as explained below). As stated above, Volt'Air is highly sensitive to *Soil pH*. Similarly, *Initial soil water content* is among the most influential parameters in the Volt'Air model (Theobald et al., 2005). It influences the availability of volatile N on the soil surface by conditioning the infiltration of the fertilizer's liquid fraction. The fact that cattle FYM stays on the soil surface and does not infiltrate also explains why soil properties (especially *Soil pH*) are less frequently selected for FYM metamodells.

The variable *Region* at the France level was selected only for N solution metamodells. For cattle FYM and pig slurry, this variable was not selected in the France metamodells regardless of cross-validation type but regional metamodells performed better than France metamodel. For these two types of fertilizer, the metamodells account for regional characteristics through their soil and weather inputs, *Latitude* and *Longitude*, and the *Dates of fertilizer application*.

The first advantage of using metamodells instead of Volt'Air is their extremely short computation time. For example, the metamodel for N solution in France required less than 1s to make 70,299 simulations whereas Volt'Air required approximatively 1.5 days for the same number of simulations with a parallel implementation on a Dell precision T7910 workstation with two Intel Xeon 2.4 GHz processors (20 cores) and 128 GB RAM. Metamodells can thus easily be implemented at large scales or in other applications requiring large amounts of data. The time required to build the metamodells and to select the best metamodells according to the selection method in Figure 10 was approximatively three days with the R software on a desktop computer (Processor 2.7 GHz, 8Go RAM). SAR-by-SAR cross-validation was the most computationally expensive step, especially for calculations at the France scale where the number of SARs was 706 while it ranged from 25 to 76 for the four selected regions. RF and GAM required more computation time than the other techniques, especially when the dataset was large, as with N solution in France. Ordinary linear regression had the lowest computational cost.

The second advantage of using the metamodells is that they need fewer inputs than the total number required for running Volt'Air. In our case study, Volt'Air required 16 types of input variable, and five of them (i.e., the weather variables) needed to be provided at an hourly time-step for one month (Section 2.1) leading to at most a total of 3,611 input variables. The use of Volt'Air is thus relatively costly in terms of data acquisition. The total number of selected inputs in the metamodells ranged from 6 to 15 (if we exclude the quadratic and interaction terms). In the metamodells, weather inputs need to be supplied over at most seven days.

The metamodells produced here combine qualities of both the process-based model Volt'Air and the empirical models developed and used for calculating NH_3 volatilization in the field (Génermont, 2014). Our metamodells include a small number of input variables and have a very short computation time. But they do not suffer from the same drawbacks as purely empirical models based on a limited number of experimental datasets. The domain of validity of our metamodells is related to the domain of validity of Volt'Air and the extent of the dataset used to build the metamodells. Thus we can expect a

larger domain of validity than for the empirical models which generally focus on specific conditions, for example, that of Menzi (Menzi et al., 1998), which was constructed for cattle slurry applied to grassland with a splash plate, a total ammoniacal nitrogen (TAN) content of 0.75 g. kg⁻¹, a mean temperature ranging from 0 to 25°C, mean relative humidity of air ranging from 0.5 to 0.9 % and no rain. The model constructed by Misselbrook et al. (2004) and adjusted by Chadwick et al. (2005) does not account for the effect of wind speed on NH₃ volatilization from mineral fertilizers.

Our metamodelling offer a good alternative to the default emission factors proposed by the EMEP guidebook for the official French NH₃ emission inventories (CITEPA, 2017; EMEP/EEA, 2016), because of their relative simplicity compared to process-based models. The metamodelling could also be connected to crop models (e.g., CERES-EGC, Gabrielle et al., 2006; STICS, Brisson et al., 2003; SYST'N, Dupas et al., 2015; Parnaudeau et al., 2012) to improve decision support tools used for fertilization management.

The metamodelling approach presented here is generic. It can be implemented again with new sets of simulations provided by an upgraded version of Volt'Air, in new geographical areas, for new management techniques (i.e., abatement techniques), or for new types of fertilizer. Our approach can thus be used to produce a variety of metamodelling suitable for a diversity of situations and applications.

References

- Abdi, H. (2010). Partial least squares regression and projection on latent structure regression (PLS regression). *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics* 2, 97–106. DOI: 10.1002/wics.051.
- AGRESTE (2006). "Méthodologie Enquête sur les pratiques culturelles en 2006". Agreste Chiffres et Données Agriculture N°200. 11 pp.
- AGRESTE (2010). "Pratiques culturelles 2006". AGRESTE Les Dossiers N° 8 - JUILLET 2010. 77 pp.
- AGRESTE (2014). "Enquête Pratiques culturelles 2011: Principaux résultats". AGRESTE Les Dossiers N° 21 - JUILLET 2014. 70 pp.
- Akaike, H. (1974). A new look at the statistical model identification. *IEEE Transactions on Automatic Control* 19, 716-723. DOI: 10.1109/TAC.1974.1100705.
- Bobbink, R., Hornung, M., and Roelofs, J. G. M. (1998). The effects of air-borne nitrogen pollutants on species diversity in natural and semi-natural European vegetation. *Journal of Ecology* 86, 717-738. DOI: 10.1046/j.1365-2745.1998.8650717.x.
- Breiman, L. (2001). Random forests. *Mach Learn*, 45, 5-32. DOI: <http://dx.doi.org/10.1023/A:1010933404324>.
- Brisson N., Garya C., Justes E., Roche R., Mary B., Ripoche D., Zimmer D., Sierra J., Bertuzzi P., Burger P., Bussi re F., Cabidoche Y.M., Cellier P., Debaeke P., Gaudill re J.P., Hénault C., Maraux F., Seguin B., and H., S. (2003). An overview of the crop model STICS. *European Journal of Agronomy* 13, 309-332. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1161-0301\(02\)00110-7](https://doi.org/10.1016/S1161-0301(02)00110-7).
- Britz, W., and Leip, A. (2009). Development of marginal emission factors for N losses from agricultural soils with the DNDC–CAPRI metamodel. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 133, 267-279. DOI: 10.1016/j.agee.2009.04.026.
- Chadwick D.R. (2005). Emissions of ammonia, nitrous oxide and methane from cattle manure heaps: effect of compaction and covering. *Atmospheric Environment*, Vol 39, 4, 787-799. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.10.012>
- CITEPA (2017a). "Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz   effet de serre en France - Séries sectorielles et analyses étendues - Format SECTEN." Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique. 320 pp.
- CITEPA (2017b). "National inventories of air emissions in France: organisation and methodology." Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique. OMINEA report - 14th edition. 838 pp.
- Conti S., O'Hagan A. (2010). Bayesian emulation of complex multi-output and dynamic computer models. *Journal of Statistical Planning and Inference* 140, 640-650. DOI: 10.1016/j.jspi.2009.08.006
- Dupas, R., Parnaudeau, V., Reau, R., Jeuffroy, M.-H., Durand, P., and Gascuel-Oudou, C. (2015). Integrating local knowledge and biophysical modeling to assess nitrate losses from cropping systems in drinking water protection areas. *Environmental Modelling & Software* 69, 101-110. DOI: 10.1016/j.envsoft.2015.03.009.

- EMEP/EEA (2016a). "Air pollutant emission inventory guidebook 2016. Part B, Chapter 3.B Manure management." European Monitoring and Evaluation Programme/European Environment Agency. 62 pp.
- EMEP/EEA (2016b). "Air pollutant emission inventory guidebook 2016. Part B, Chapter 3.D Crop production and agricultural soils 2016." European Monitoring and Evaluation Programme/European Environment Agency. 41 pp
- FAO, IIASA, ISRIC, ISS-CAS, and JRC (2012). "Harmonized World Soil Database (Version 1.2)," FAO, Rome, Italy and IIASA, Laxenburg, Austria.
- Gabrielle B., Laville P., Duval O., Nicoulaud B., Germon J-C., et al. (2006). Process-based modeling of nitrous oxide emissions from wheat-cropped soils at the subregional scale. *Global Biogeochemical Cycles*, American Geophysical Union, 20, pp.GB4018. <10.1029/2006GB002686>. <hal-00017134v3>.
- Garcia, L., Bedos, C., Générumont, S., Braud, I., and Cellier, P. (2011). Assessing the ability of mechanistic volatilization models to simulate soil surface conditions: a study with the Volt'Air model. *Sci Total Environ* 409, 3980-92. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.05.003.
- Garcia, L., Générumont, S., Bedos, C., Simon, N. N., Garnier, P., Loubet, B., and Cellier, P. (2012). Accounting for Surface Cattle Slurry in Ammonia Volatilization Models: The Case of Volt'Air. *Soil Science Society of America Journal* 76, 2184. DOI: 10.2136/sssaj2012.0067.
- Générumont, S. (2014). Ammonia volatilisation after application of fertilisers and organic products: Potential for updating emission factors. In "Proceedings International Fertiliser Society 762". IFS International Fertiliser Society (no ISSN 1466-1314), Cambridge (UK), 12/12/2014, 44 pp.
- Générumont, S., and Cellier, P. (1997). A mechanistic model for estimating ammonia volatilization from slurry applied to bare soil. *Agricultural and Forest Meteorology* 88 145-167. DOI: 10.1016/S0168-1923(97)00044-0.
- Générumont, S., Gilliot, J.-M., Ramanantenasoa, M. M. J., Maury, O., Mignolet, C., Personne, E., Loubet, B., Bedos, C., and Cellier, P. (2015). "Réalisation de cadastres dynamiques des émissions d'ammoniac liées à la fertilisation azotée aux échelles régionale et nationale (Spatial and temporal high-resolution inventory of ammonia emissions from agricultural soils over France at regional and national scales)." Convention ADEME n° 1081C0031. Final report. 90 pp + annexes.
- Giltrap, D. L., and Ausseil, A. G. (2016). Upscaling NZ-DNDC using a regression based metamodel to estimate direct N₂O emissions from New Zealand grazed pastures. *Sci Total Environ* 539, 221-30. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.08.107.
- Hafner S.D., Pacholski A., Bittman S., Burchill W., Bussink W., Chantigny M., Carozzi M., Générumont S., Häni C., Hansen M.N., Huijsmans J., Hunt D., Kupper T., Lanigan G., Loubet B., Misselbrook T., Meisinger J.J., Neftel A., Nyord T., Pedersen S.V., Sintermann J., Thompson R.B., Vermeulen B., Vestergaard A.V., Voylokov P., Williams J.R., and S.G., S. (in press). The ALFAM2 database on ammonia emission from field-applied manure: Description and illustrative analysis. *Agricultural and Forest Meteorology*, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2017.11.027>.
- Huijsmans, J. F. M., Holterma, H., Vermeulen, G. D., Stolk, A. J., and van Pul (2014). "Simulating emission of ammonia after liquid manure application on arable land; Preliminary performance

- assessment of the Volt'Air model for manure application conditions in the Netherlands ". Plant Research International, Wageningen, The Netherlands. 32 pp.
- IPCC (2006). "IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Volume 4 – Agriculture, Forestry and Other Land Use. Chapter 10: Emissions from Livestock and Manure Management." IPCC. 87 pp.
- JRC (2008). MARS Bulletin Vol 16 No 6.
- Katayanagi, N., Fumoto, T., Hayano, M., Takata, Y., Kuwagata, T., Shirato, Y., Sawano, S., Kajiura, M., Sudo, S., Ishigooka, Y., and Yagi, K. (2016). Development of a method for estimating total CH₄ emission from rice paddies in Japan using the DNDC-Rice model. *Sci Total Environ* 547, 429-40. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.12.149.
- Le Cadre, E. (2004). Modélisation de la volatilisation d'ammoniac en interaction avec les processus chimiques et biologiques du sol: le modèle Volt'Air, Thesis. ABIES, UMR INRA INAPG Environnement et Grandes Cultures de Grignon, INAPG. 315 pp.
- Makowski D. et al. (2015). A statistical analysis of ensembles of crop model responses to climate change factors. *Agriculture and Forest Meteorology* 214–215, 483–493. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2015.09.013>
- Martin, P., Ronfort, C., Laroutis, D., Souchère, V., and Sebillotte, C. (2014). Cost of best management practices to combat agricultural runoff and comparison with the local populations' willingness to pay: Case of the Austreberthe watershed (Normandy, France). *Land Use Policy* 38, 454-466. DOI: 10.1016/j.landusepol.2013.12.014.
- Menzi, H., Katz, P. E., Fahrni, M., Neftel, A., and Frick, R. (1998). A simple empirical model based on regression analysis to estimate ammonia emissions after manure application. *Atmospheric Environment* 32, 301-307. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00239-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00239-2).
- Mignolet, C., Schott, C., and Benoit, M. (2007). Spatial dynamics of farming practices in the Seine basin: methods for agronomic approaches on a regional scale. *Sci Total Environ* 375, 13-32. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.12.004.
- Misselbrook, T. H., Sutton, M. A., and Scholefield, D. (2004). A simple process-based model for estimating ammonia emissions from agricultural land after fertilizer applications. *Soil Use and Management* 20, 365-372. DOI: 10.1111/j.1475-2743.2004.tb00385.x.
- Moldanová, J., Grennfelt, P., Jonsson, Å., Simpson, D., Spranger, T., Aas, W., Munthe, J., and Rabl, A. (2011). Chapter 18. Nitrogen as a threat to European air quality. In "The European Nitrogen Assessment. Sources, Effects and Policy Perspectives" (M. A. Sutton, C. M. Howard, J. W. Erisman, G. Billen, A. Bleeker, P. Grennfelt, H. V. Grinsven and B. Grizzetti, eds.). Cambridge University Press, 405-433 pp
- Panagos, P., Van Liedekerke, M., Jones, A., and Montanarella, L. (2012). European Soil Data Centre: Response to European policy support and public data requirements. *Land Use Policy* 29, 329-338. DOI: 10.1016/j.landusepol.2011.07.003.
- Parnaudeau, V., Reau, R., and Dubrulle, P. (2012). A tool to assess N losses towards environment at the cropping system scale: the software Syst'N (in French). *Innovations Agronomiques* 21, 59-70.
- Ramanantenasoa, M. M. J., Gilliot, J.-M., Mignolet, C., Bedos, C., Mathias, E., Eglin, T., Makowski, D., and Générumont, S. (2018). A new framework to estimate spatio-temporal

- ammonia emissions due to nitrogen fertilization in France. *Science of The Total Environment* 645, 205-219.
- Razavi S. , Tolson B.A., Burn D.H. (2012). Review of surrogate modeling in water resources. *Water Resour. Res.*, 48 W07401.
- Sanz-Cobena, A., Misselbrook, T., Camp, V., and Vallejo, A. (2011). Effect of water addition and the urease inhibitor NBPT on the abatement of ammonia emission from surface applied urea. *Atmospheric Environment* 45, 1517-1524. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.12.051.
- Sanz-Cobena, A., Misselbrook, T. H., Arce, A., Mingot, J. I., Diez, J. A., and Vallejo, A. (2008). An inhibitor of urease activity effectively reduces ammonia emissions from soil treated with urea under Mediterranean conditions. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 126, 243-249. DOI: 10.1016/j.agee.2008.02.001.
- Sintermann, J., Neftel, A., Ammann, C., Häni, C., Hensen, A., Loubet, B., and Flechard, C. R. (2012). Are ammonia emissions from field-applied slurry substantially over-estimated in European emission inventories? *Biogeosciences* 9, 1611-1632. DOI: 10.5194/bg-9-1611-2012.
- Smith, E., Gordon, R., Bourque, C., Campbell, A., Générumont, S., Rochette, P., and Mkhabela, M. (2009). Simulated management effects on ammonia emissions from field applied manure. *Journal of Environmental Management* 90, 2531–2536. DOI: 10.1016/j.jenvman.2009.01.012.
- Søgaard, H. T., Sommer, S. G., Hutchings, N. J., Huijsmans, J. F. M., Bussink, D. W., and Nicholson, F. (2002). Ammonia volatilization from field-applied animal slurry- the ALFAM model. *Atmospheric Environment* 36, 3309-3319. DOI 10.1016/S1352-2310(02)00300-X.
- Sommer, S. G., Générumont, S., Cellier, P., Hutchings, N. J., Olesen, J. E., and Morvan, T. (2003). Processes controlling ammonia emission from livestock slurry in the field. *European Journal of Agronomy* 19, 465-486. DOI: 10.1016/s1161-0301(03)00037-6.
- Theobald, M. R., Williams, A. G., Rosnolbet, J., Campbell, A., Cumby, T. R., Demmers, T. G. M., Loubet, B., Parsons, D. J., Gabrielle, B., Nemitz, E., Générumont, S., Le Cadre, E., Dragosits, U., Van Oijen, M., Cellier, P., and Sutton, M. A. (2005). An assessment of how process modelling can be used to estimate agricultural ammonia emissions and the efficacy of abatement techniques. Project Report to Defra. 27 pp.
- Tibshirani, R. (1996). Regression shrinkage and selection via the lasso. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B* 58, 267-288. Stable URL: <http://www.jstor.org/stable/2346178>.
- UNIFA (2015). *Livraison d'engrais & d'amendements minéraux basiques. Mémento de la statistique 2013-2014*. 38 pp.
- van der Weerden, T. J., and Jarvis, S. C. (1997). Ammonia emission factors for N fertilizers applied to two contrasting grassland soils. *Environmental Pollution* 95, 205-211. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(96\)00099-1](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(96)00099-1).
- Villa-Vialaneix, N., Follador, M., Ratto, M., and Leip, A. (2012). A comparison of eight metamodelling techniques for the simulation of N₂O fluxes and N leaching from corn crops. *Environmental Modelling & Software* 34, 51-66. 10.1016/j.envsoft.2011.05.003.
- Voylokov, P., Flura, D., Décuq, C., Durand, B., Labat, C., Houot, S., and Générumont, S. (2014). Accounting for fym and composts in ammonia volatilization models: The case of volt'air. In "Open Science Conference Integreting impacts of air pollution and climate change on ecosystems", Budapest (Hongrie).

Wood, S. N. (2017). *Generalized Additive Models: An Introduction with R*, Second Edition. CRC Press, 476 pp. ISBN 9781498728331.

Zaman, M., Saggar, S., and Stafford, A. D. (2013). Mitigation of ammonia losses from urea applied to a pastoral system: The effect of nBTPT and timing and amount of irrigation. *Proceedings of the New Zealand Grassland Association* 75, 209-214.

Web references

<http://agreste.agriculture.gouv.fr/definitions/zonages/>

CHAPITRE IV

**METAMODELES DE VOLT'AIR POUR ESTIMER
LES EMISSIONS D'AMMONIAC EN FONCTION
DES PROPRIETES PHYSICO-CIMIQUES DES ENGRAIS**

Présentation du chapitre IV

Le Chapitre IV présente le développement et la comparaison de 200 métamodèles de Volt' Air pour estimer les taux d'émissions de NH₃ liés à l'application d'engrais azotés. Ces métamodèles prennent en compte l'effet du type d'engrais à travers les variables décrivant les principales caractéristiques physico-chimiques des engrais. Ces métamodèles permettent d'estimer des taux d'émissions pour de nouveaux engrais, qui n'étaient pas initialement pris en compte dans les simulations réalisées avec Volt'Air. Ce chapitre montre l'intérêt pratique de ces métamodèles dans un contexte où de nouveaux types d'engrais sont produits chaque année.

Résumé

La fertilisation azotée est responsable d'une part importante des émissions d'ammoniac (NH_3) dans l'atmosphère. La volatilisation de NH_3 au champ dépend des conditions agro-pédo-climatiques mais également du type et des propriétés physico-chimiques de l'engrais appliqué. Il est donc important de tenir compte de ces facteurs pour estimer les émissions de NH_3 . Des métamodèles statistiques développés par type d'engrais à partir du modèle mécaniste Volt'Air permettent de prédire les émissions de NH_3 , à un coût d'utilisation faible, en tenant compte de l'effet des principaux facteurs agro-pédo-climatiques sur la volatilisation. Mais compte-tenu de la diversité des types d'engrais existant à l'heure actuelle, il est nécessaire de disposer d'outils plus génériques, simples et opérationnels, pour prédire les émissions de NH_3 de tout type d'engrais azotés. Cette étude a pour objectif de développer des métamodèles de Volt'Air pour prédire les taux d'émissions de NH_3 de tout type d'engrais azoté en prenant en compte les principales caractéristiques physico-chimiques des engrais azotés ainsi que des conditions agro-pédo-climatiques. Des métamodèles, de type Random Forest, ont été développés et évalués à partir de simulations de Volt'Air, dans cinq zones géographiques en France en combinant à chaque fois huit types d'engrais (ammonitrate, urée, solution azotée, fumier de bovin, fumier d'ovin, lisier de bovin, lisier de porc, vinasse). Les performances de 200 métamodèles (40 métamodèles construits pour chacune des 5 zones) ont été comparées par validation croisée. Les résultats montrent que les erreurs relatives des métamodèles représentent 30 à 40 % de la moyenne du taux d'émission de NH_3 calculé par Volt'Air. Les variables d'entrée les plus influentes sont celles décrivant les propriétés physico-chimiques des engrais, le pH du sol, les températures moyenne et maximum de l'air et le cumul des précipitations sur la période de temps sélectionnée. La meilleure période de temps pour calculer les variables d'entrée correspondant aux conditions météorologiques est une période de cinq jours successifs à partir de la date d'application des engrais. Les métamodèles développés peuvent être utilisés pour prédire les taux d'émission de NH_3 pour de nombreux type d'engrais azotés dès lors que leurs principales propriétés physico-chimiques sont connues. Les possibilités d'utilisation pratique des métamodèles sont illustrées dans le cas de l'ammonitrate de calcium, du digestat et du compost animal.

Mots clés : Métamodèles, Volt'Air, émission d'ammoniac, engrais azotés, produits résiduaux organiques, Random Forest.

1. INTRODUCTION

La fertilisation azotée est responsable d'une part importante des émissions d'ammoniac (NH_3) dans l'atmosphère. Au niveau Européen, la fertilisation azotée (y compris l'application des engrais de synthèse, des effluents d'élevage et des déchets organiques) contribue à 32% du total des émissions de NH_3 mais avec des larges variations entre les états membres (EMEP/EEA, 2016b). Par exemple, en France en 2016, les émissions totales de NH_3 représentent 630 kt (CITEPA, 2018) dont 55% sont liées à la fertilisation azotée (26% liées à l'application des engrais de synthèse, 20% liées à l'épandage des déjections animales, 8% liées aux dépôts d'urine et de fumier pendant le pâturage, 0.4% liées à l'épandage des boues et 0.1% à l'écobuage, le reste (0.003%) liées à l'application d'autres produits résiduaux organiques, y compris les composts), et 39% sont liées à la gestion des déjections animales dans les bâtiments d'élevage et de stockage et le reste est imputable à d'autres secteurs non agricoles tels que le résidentiel/tertiaire, l'industrie manufacturière, le transport routier et le traitement centralisé des déchets (3%, 1%, 1% et 1%, respectivement).

La volatilisation de NH_3 au champ est un phénomène complexe et difficile à estimer à cause des nombreux facteurs impliqués, tels que les facteurs agronomiques, météorologiques et pédologiques. Elle est la cause principale des pertes d'efficacité de l'azote des engrais (COMIFER, 2013; Rochette, 2008) pouvant impacter les rendements des cultures et en conséquence les revenus des agriculteurs. La volatilisation de NH_3 varie beaucoup selon le type d'engrais. En général, les produits résiduaux organiques (PRO, y compris les déjections animales, les boues d'épuration, les composts, etc.) ont des potentiels de volatilisation beaucoup plus élevés que les engrais azotés de synthèse (Génermont, 1996). Pour les engrais de synthèse, la volatilisation est plus élevée pour l'urée (155 à 210 g NH_3 . kg^{-1} N appliqué), plus faible pour l'ammonitrate (16 à 41 g NH_3 . kg^{-1} N appliqué) et l'ammonitrate de calcium (8 à 21 g NH_3 . kg^{-1} N appliqué), avec des valeurs intermédiaires pour la solution azotée (98 à 122 g NH_3 . kg^{-1} N appliqué), ce selon les conditions d'application (en particulier pH du sol, température du milieu) (EMEP/EEA, 2016b). Pour les PRO, la volatilisation varie beaucoup en fonction de la catégorie d'animale (par exemple, vache laitière, porc d'engraissement, truie, poule pondeuse) et du type de déjection (fumier, lisier, etc.). Par exemple, elle varie de 72 à 83% du total d'azote ammoniacal pour les lisiers et de 21 à 37% pour les fumiers dans le cas des volailles (Loycker et al., 1989), 15 à 60% du total d'azote ammoniacal pour les lisiers de bovin selon la teneur en matière sèche du produit et la période d'application (Misselbrook et al., 2000). Les émissions de NH_3 peuvent également varier au sein d'un même type d'engrais à cause de la variabilité interne des caractéristiques physico-chimiques des engrais (teneur en azote ammoniacal total, pH, teneur en azote uréique, densité, etc.) (EMEP/EEA, 2016a).

Afin de maximiser l'efficacité de l'azote apporté et aussi de minimiser les impacts sanitaires et environnementaux de la volatilisation de NH_3 , les émissions doivent être maîtrisées. Cette maîtrise nécessite une bonne connaissance des quantités de NH_3 émises après application des engrais, et donc une meilleure estimation des émissions en prenant en compte notamment les types d'engrais appliqués.

Il existe plusieurs manières de prendre en compte le type d'engrais dans les estimations des émissions de NH_3 : i) l'utilisation des facteurs d'émissions par type d'engrais (EMEP/EEA, 2016b), ii) l'utilisation des modèles mécanistes tels que Volt'Air (Ramanantenasoa et al., 2018), iii) l'utilisation des métamodèles construits séparément par type d'engrais (Ramanantenasoa et al., en

cours de révision). Les facteurs d'émissions sont des valeurs constantes qui ont l'inconvénient de ne pas permettre l'étude d'impact d'une variation de facteurs clés dans la volatilisation (test de scénarios). Ces valeurs constantes représentent un taux d'émission correspondant à une situation donnée à un instant donné ou une période de temps donnée, pour tous les facteurs ayant été pris en compte dans leurs calculs. Les modèles de processus tels que Volt'Air permettent à la fois d'intégrer l'ensemble des principaux facteurs dans la détermination de la volatilisation au champ ainsi que les interactions entre les facteurs (Génermont, 2014; Ramanantenasoa et al., 2018). Cependant, les modèles de processus sont souvent gourmands en données d'entrées lesquelles peuvent parfois nécessiter un gros investissement de collecte et de mise en forme selon le format requis par le modèle. Le temps de calcul peut également être limitant lorsqu'on souhaite utiliser les modèles mécanistes dans de nombreux sites géographiques pendant plusieurs années. Une première étude a permis de montrer que des métamodèles construits séparément pour chaque type d'engrais permettaient d'estimer les taux d'émission de NH_3 type d'engrais par type d'engrais (Ramanantenasoa et al., en cours de révision). Cependant, le fait de considérer chaque type d'engrais comme un engrais « moyen » avec des propriétés physico-chimiques moyennes ne permet pas de prendre en compte la variabilité interne de chaque type d'engrais et de prédire de manière appropriée les émissions pour les engrais dont les propriétés physico-chimiques sont différentes de celles des engrais moyens utilisés pour ajuster les métamodèles. Le développement de métamodèles individuels par type d'engrais ne permet pas non plus de réaliser des simulations pour un autre type d'engrais qui ne serait pas inclus dans le jeu de données initial. Outre la diversité déjà existante des types d'entrées, il existe un nombre croissant de nouveaux produits, en particulier des produits organiques, qui sont fabriqués chaque année pour servir de matières fertilisantes. Les fabricants fournissent un éventail grandissant d'engrais grâce à des procédés de fabrication et/ou des formulations améliorées. Ainsi, on retrouve par exemple des engrais de recyclage qui peuvent être d'origine animale ou végétale (par exemple : le digestat, les composts animal et végétal, les déchets végétaux non décomposés tels que les sous-produits de l'épluchage de légumes et de tourteaux d'extraction enfouis dans le sol), des engrais composés de plusieurs matières organiques différentes (Buechel, 2017), des engrais issus de l'exploitation d'excréments d'oiseaux marins et de chauve-souris (appelés aussi guano) (Tétaud, 2017) et de chenilles (Paris, 2018), etc. L'intérêt croissant de l'agriculture biologique et l'intérêt agronomique de ces engrais grâce à leurs grandes concentrations en composés azotés permettront un essor de leur usage dans le futur. D'où l'intérêt d'avoir des outils simples et efficaces permettant d'estimer les émissions de NH_3 résultant de l'application de ces nouveaux types d'engrais mais aussi de tout type d'engrais azotés « traditionnels » sur les sols agricoles. Compte-tenu des limites des méthodes existantes, il serait donc intéressant de développer une nouvelle alternative pour pouvoir simuler de manière simple et rapide les émissions de NH_3 pour tout type d'engrais azotés sans avoir besoin de refaire tourner le modèle Volt'Air puis de reconstruire des nouveaux métamodèles à chaque fois.

Dans ce travail, nous testons une méthode qui consiste à développer des métamodèles incluant des propriétés physico-chimiques des engrais azotés comme variables d'entrée. Le choix s'est porté sur des métamodèles car ils peuvent offrir une approximation satisfaisante des modèles complexes mais avec un coût d'utilisation nettement plus faible. Pour construire un métamodèle, il est d'abord nécessaire de générer un jeu de données simulées à l'aide du modèle mécaniste (jeu de données d'entraînement ou d'apprentissage), puis ajuster différents types de modèles statistiques à ce jeu de données, et enfin d'évaluer les modèles ajustés pour sélectionner le plus précis. Dans ce

travail, les métamodèles sont dérivés du modèle mécaniste Volt'Air (Génermont et Cellier, 1997). Ces nouveaux métamodèles ne sont pas développés séparément pour chaque type d'engrais contrairement à ceux développés par (Ramanantenasoa et al., en cours de révision); ils peuvent être utilisés pour calculer les émissions de NH₃ directement à partir des propriétés des engrais et sont ainsi plus flexibles que ceux développés par (Ramanantenasoa et al., en cours de révision). Les métamodèles développés ici sont tous de type « random forest » car les travaux présentés par (Ramanantenasoa et al., en cours de révision) ont montré que ce type de métamodèles était le plus performant dans les conditions testées. Nous développons plusieurs variantes et analysons leurs performances par validation croisée. Nous illustrons ensuite l'utilisation pratique des meilleurs métamodèles sélectionnés pour prédire les taux d'émissions de NH₃ pour différents types d'engrais azotés qui n'étaient pas initialement pris en compte dans les simulations réalisées avec Volt'Air.

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1. Le modèle Volt'Air

Le modèle Volt'Air (Garcia et al., 2012; Génermont and Cellier, 1997; Le Cadre, 2004) est un modèle de processus qui prédit la volatilisation de NH₃ après application d'engrais azotés sur sol nu. Il tourne à un pas de temps horaire à l'échelle d'une parcelle agricole (réelle ou virtuelle) et prédit les flux de volatilisation pendant toute la durée de volatilisation, typiquement un mois. Volt'Air est capable de simuler aussi bien la volatilisation à partir des engrais minéraux (ammonitrate, urée, solution azotée) que la volatilisation à partir des produits résiduels organiques (PRO) (fumiers, lisiers, vinasse, etc.).

Les données d'entrées de Volt'Air comprennent l'ensemble des facteurs connus actuellement comme les plus déterminants dans la volatilisation de NH₃ au champ comme le type et les propriétés du sol (pH, texture, densité apparente, etc.), les conditions météorologiques (température, vitesse du vent, humidité de l'air, pluie, rayonnement global incident) pendant et après l'application des engrais, les techniques culturales (dose d'azote appliquée, type d'engrais, technique d'application, date et heure d'application, enfouissement et irrigation éventuels), les propriétés des engrais (pH, densité, teneur en matière sèche, teneur en azote ammoniacal, teneur en azote total, teneur en azote uréique, teneur en azote nitrique). Une description complète des différents modules de Volt'Air sont disponibles dans (Garcia et al., 2012; Génermont and Cellier, 1997; Le Cadre, 2004).

Les performances de Volt'Air pour prédire la volatilisation de l'ammoniac ont été évaluées avec des données expérimentales couvrant un large éventail des conditions agro-pédo-climatiques. Un résumé des résultats d'évaluation de Volt'Air est présenté dans Annexe A1 de ce document.

2.2. Données simulées utilisées pour construire les métamodèles

Les métamodèles ont été construits dans cette étude à partir de 234 894 simulations de Volt'Air dans cinq zones géographiques (France, Bretagne, Champagne-Ardenne, Ile-de-France, Rhône-Alpes). La zone géographique France comprend 21 régions françaises (Corse exclue), y

compris les quatre régions sélectionnées, Bretagne, Champagne-Ardenne, Ile-de-France, Rhône-Alpes. Les métamodèles ont été développés pour chaque zone géographique séparément.

Les simulations, détaillées dans (Ramanantenasoa et al., 2018) lors de la présentation de l'outil Cadastre_NH₃, ont été obtenues avec des données de pratiques culturales et de sol sur l'année agricole 2005-06 et des données de conditions météorologiques sur trois années contrastées, 2005-06, 2007-08 et 2010-11: 2005-06 a été caractérisée par un printemps sec et un été chaud (AGRESTE, 2010), 2007-08 a été caractérisée par un printemps humide avec des températures proches de la moyenne saisonnière et un été chaud avec des précipitations proches de la moyenne saisonnière (JRC, 2008) et 2010-11 a été caractérisée par un printemps très sec et chaud et un été pluvieux (AGRESTE, 2014). Les mêmes conditions de sol et pratiques culturales ont été analysées pour les trois campagnes agricoles; seules les conditions météorologiques ont été démultipliées afin de procurer aux métamodèles une certaine robustesse vis-à-vis des conditions météorologiques. Les données sur les pratiques culturales proviennent de l'enquête Pratiques Culturales sur grandes cultures et prairies 2005-06 du Service de la Statistique et de la Prospective du Ministère de l'Agriculture (AGRESTE, 2006, 2010). Les données sur les types et les conditions des sols proviennent de European Soil DataBase (ESDB) (Panagos et al., 2012) ainsi que du Harmonized World Soil Database (FAO et al., 2012), et les données sur les conditions météorologiques proviennent de Météo-France, ces données ont été simulées avec le modèle Système d'Analyse Fournissant des Renseignements Atmosphériques à la Neige (SAFRAN) sur une maille de 8 km (Durand et al., 1993).

Notons que les données de l'enquête Pratiques Culturales de l'AGRESTE en 2005-06 ne renseignent pas les informations sur le type d'engrais de synthèse appliqués sur les cultures pour la même année agricole 2005-06. De ce fait, les trois principaux types d'engrais de synthèse les plus livrés en France lors des trois campagnes agricoles 2004-05, 2005-06 et 2006-07 (i.e., ammonitrate, solution azotée et urée) (UNIFA, 2015) ont été supposés être appliqués à chaque fois sur l'ensemble des cultures enquêtées. Ainsi, pour une application d'engrais de synthèse donnée, trois simulations avec comme type d'engrais appliqué l'ammonitrate, la solution azotée et l'urée ont été calculées avec le modèle Volt'Air, triplant ainsi le nombre de simulations pour les engrais de synthèse. En revanche, un seul type de PRO (le plus fréquemment appliqué par culture et par région) uniquement est considéré à chaque fois par application. Au total, les simulations ont été réalisées pour huit types d'engrais azotés dont des engrais de synthèse (ammonitrate, urée et solution azotée) et des PRO (fumier de bovin, fumier d'ovin, lisier de bovin, lisier de porc et vinasse). Les détails sur les traitements des données sur les conditions climatiques, les pratiques culturales, les types et propriétés des sols et des engrais sont disponibles dans (Ramanantenasoa et al., 2018) et dans (Génermont et al., 2015).

L'unité spatiale de simulation utilisée est la petite région agricole (PRA). La PRA correspond au découpage du territoire français en unités aussi homogènes que possible du point de vue agricole et conditions climatiques (<http://agreste.agriculture.gouv.fr/definitions/zonages/>). La taille des PRA varie dans notre échantillon de 1096 à 440650 ha. Il existe au total 713 PRA en France avec une large variation de leur nombre par région. De ce fait, plus il y a de PRA dans la région plus le nombre de simulations dans cette région est élevé (Tableau 14). Dans cette étude, chaque PRA est caractérisée par i) un type de sol qui est le type de sol dominant en surface dans la PRA, et ii) une série de données météorologiques (température de l'air, vitesse du vent, humidité relative de l'air, le

rayonnement global incident, l'intensité de pluie) associées à la maille SAFRAN la plus proche du centroïde de la plus grande zone agricole de la PRA et iii) les espèces cultivées dans la PRA qui sont issues des données du Registre Parcellaire Graphique pour la France (Martin et al., 2014).

Chaque simulation de Volt'Air couvre les émissions cumulées de NH₃ sur une période de 30 jours après une application d'un engrais donné sur une combinaison donnée de site*culture*fertilisation*année. Chaque site est défini par les conditions météorologiques et le type de sol de sa PRA. La culture correspond à chacune des espèces cultivées dans la PRA. La fertilisation est définie comme une succession d'applications d'engrais (variant de 1 à 5) sur une espèce cultivée donnée. Chaque application d'engrais est caractérisée par la date d'application, le type d'engrais et la dose d'azote appliquée. Les engrais sont considérés être appliqués en surface sans enfouissement à 8 :00 UTC.

Les nombres totaux de simulations (comprenant les trois campagnes agricoles 2005-06, 2007-08 et 2010-11) par type d'engrais et les nombres de PRA dans chaque zone géographique sont listés dans le Tableau 14. Parmi les 5 zones sélectionnées, notons que les simulations pour le lisier de bovin et le lisier de porc sont disponibles uniquement en Bretagne et à l'échelle France, l'échelle France comprend 21 régions françaises (Corse exclue). Ces types d'engrais sont rarement utilisés dans les autres zones sélectionnées. De même, les simulations pour le fumier d'ovin sont disponibles uniquement à l'échelle de la France car elles ont été obtenues dans d'autres régions non sélectionnées pour cette étude. Dans toutes les zones géographiques, l'utilisation des engrais de synthèse est largement représentée (>90%) par rapport à celle des PRO.

Tableau 14: Nombre de simulations du modèle Volt'Air par type d'engrais et nombre de petites régions agricoles (PRA) dans chaque zone géographique.

Type d'engrais		France	Bretagne	Champagne- Ardenne	Ile-de- France	Rhône-Alpes
Ammonitrate	Parts dans le total par zone géographique (%)	29	27	28	29	29
Urée	Parts dans le total par zone géographique (%)	30	32	29	31	30
Solution azotée	Parts dans le total par zone géographique (%)	33	33	34	34	34
Fumier de bovin	Parts dans le total par zone géographique (%)	6	2	7	3	6
Fumier d'ovin	Parts dans le total par zone géographique (%)	0.2	0	0	0	0
Lisier de bovin	Parts dans le total par zone géographique (%)	0.2	2	0	0	0
Lisier de porc	Parts dans le total par zone géographique (%)	0.2	3	0	0	0
Vinasse	Parts dans le total par zone géographique (%)	1	1	2	3	1
Total engrais de synthèse	Parts dans le total par zone géographique (%)	92	92	92	94	92
Total produits résiduaire organiques	Parts dans le total par zone géographique (%)	8	8	8	6	8
Nombre total de simulations		201 560	7 146	11 093	15 095	19 838
Nombre total de PRA		706	25	34	36	76

2.3. Sortie et entrées des métamodèles

Dans cette étude, nous cherchons à calculer une seule variable : le taux d'émission d'azote sur 30 jours après l'application d'engrais, i.e., le flux cumulé d'azote sur 30 jours après l'application d'engrais divisée par la dose d'azote appliqué, exprimé en $\text{kg N. kg}^{-1} \text{N}$. La volatilisation est considérée complète au bout de 30 jours à partir de la date d'application de l'engrais (Génermont and Cellier, 1997; Le Cadre, 2004; ECLAIRE FP7, 2014).

Au total, 35 variables d'entrées ont été choisies parmi toutes les variables d'entrée de Volt'Air et des variables de l'outil CADASTRE_NH₃ pour construire les métamodèles. Ces variables sont supposées avoir un impact relativement fort sur la volatilisation de NH₃ (Tableau 15). Elles ont été utilisées sans aucune transformation étant donné que la méthode de méta-modélisation utilisée (*random forest*, voir Section 2.4) est capable de traiter les réponses non linéaires des variables d'entrée.

Les variables décrivant la localisation géographique, le sol, les pratiques culturales et les propriétés des engrais ne dépendent pas du temps. En revanche, certaines variables décrivant les conditions météorologiques sont définies pour 10 périodes cumulées différentes : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 jours à partir de la date d'application d'engrais. L'objectif est d'identifier la période la plus pertinente pour calculer les variables sur les conditions météorologiques utilisées dans les métamodèles. Ce choix se base sur les résultats de (Ramanantenasoa et al., en cours de révision) qui montrent que les périodes pertinentes pour les métamodèles de Volt'Air correspondent à des périodes de 1 à 7 jours cumulés selon le type d'engrais, les périodes plus longues (au-delà de 10 jours) ne sont donc pas forcément pertinentes à prendre en compte dans la méta-modélisation basée sur Volt'Air. Pour chaque période, les valeurs de la *Température moyenne de l'air*, de l'*Humidité relative de l'air*, du *Rayonnement solaire incident* et de la *Vitesse du vent* sont moyennées sur la période considérée. Les valeurs pour la *Température minimale de l'air* et la *Température maximale de l'air* correspondent aux températures minimales et maximales de l'air sur la période considérée. Les valeurs de *Cumuls des précipitations* sont définies par la somme des précipitations sur la période considérée. Un métamodèle a été construit pour chaque période.

Les variables *Délais d'arrivée de pluie* sont des variables binaires indiquant le(s) numéro(s) du/des jour(s) où le cumul des précipitations atteint au moins 5 mm, valeur seuil du volume de pluie jugée comme « significatif » par rapport à la volatilisation de NH₃. Seuls les cinq premiers jours suivant l'application de l'engrais sont considérés car l'effet des précipitations sur la volatilisation est supposé négligeable au-delà du 5^{ème} jour après la date d'application (Misselbrook et al., 2004). Les métamodèles développés dans (Ramanantenasoa et al., en cours de révision) n'incluent pas des variables *Délais d'arrivée de pluie*.

La variable *Dose seuil de couverture totale* indique à partir de quelle quantité (en t ou $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) de PRO apporté la volatilisation de NH₃ se stabilise (Garcia et al., 2012). En effet, la volatilisation de NH₃ augmente avec la quantité d'engrais apportés que ce soit des engrais de synthèse ou des PRO. Pour les PRO, la volatilisation augmente quand l'augmentation de l'apport augmente la surface d'échange avec l'atmosphère et se stabilise quand l'augmentation de l'apport contribue seulement à l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'engrais (Génermont, 1996).

Tableau 15: Liste des variables d'entrée des métamodèles

Catégorie	Variable	Unité
Localisation du site	- Latitude	- °
	- Longitude	- °
	- Region ^(a)	- Variable qualitative
Pratiques culturales	- Type d'engrais	- Variable qualitative
	- Dose d'application	- kg N.ha ⁻¹
	- Date d'application d'azote	- Nombre de jours depuis l'origine 1er janvier de chaque année agricole considérée
Propriétés du sol	- Type de sol	- Variable qualitative
	- pH	-
	- Densité apparente	- kg.m ⁻³
	- Teneur en limon	- g.kg ⁻¹ de sol sec
	- Teneur en argile	- g.kg ⁻¹ de sol sec
	- Teneur en carbone organique	- g.kg ⁻¹ de sol sec
Conditions climatiques	- Teneur en eau initiale	- g.kg ⁻¹ de sol sec
	- Température minimum de l'air	- °C
	- Température moyenne de l'air	- °C
	- Température maximum de l'air	- °C
	- Humidité relative de l'air	- %
	- Rayonnement global incident	- W.m ⁻²
	- Vitesse du vent	- m.s ⁻¹
	- Cumul des précipitations	- mm.période ^{-1 (b)}
	- Délai d'arrivée de pluie (>=5mm) = 1 jour	- 1 (oui) ou 0 (non)
	- Délai d'arrivée de pluie (>=5mm) = 2 jours	- 1 (oui) ou 0 (non)
- Délai d'arrivée de pluie (>=5mm) = 3 jours	- 1 (oui) ou 0 (non)	
- Délai d'arrivée de pluie (>=5mm) = 4 jours	- 1 (oui) ou 0 (non)	
- Délai d'arrivée de pluie (>=5mm) = 5 jours	- 1 (oui) ou 0 (non)	
Propriétés des engrais	- Couche de PRO ^(c)	- 1 (oui) ou 0 (non)
	- Teneur en matière sèche	- g.kg ⁻¹ du produit brut
	- Teneur en azote total	- g.kg ⁻¹ du produit brut
	- Teneur en N-NH ₄ ⁺	- g.kg ⁻¹ du produit brut
	- Teneur en N-NO ₃ ⁻	- g.kg ⁻¹ du produit brut
	- Teneur en azote uréique	- g.kg ⁻¹ du produit brut
	- pH	-
	- Densité du brut	- kg.m ⁻³
	- Dose seuil de couverture totale	- m ³ produit brut.ha ⁻¹
- Infiltrabilité	- valeur comprise entre 0 et 1	

^(a) La variable *Region* a été ajoutée uniquement pour la construction des métamodèles en France.

^(b) La période varie de 1 à 10 jours cumulés à partir de la date d'application d'azote.

^(c) Produits résiduaux organiques.

La variable *Couche de PRO* indique que certains types de PRO (le fumier de bovin, le fumier d'ovin et le lisier de bovin dans le cas présent) sont conceptualisés dans le modèles Volt'Air par ajout d'une couche de PRO (avec les mêmes propriétés que celles descriptives du sol) à la surface du sol du fait qu'ils ne s'infiltrer pas dans le sol notamment à cause de leur teneur en matière sèche élevée (Garcia et al., 2012).

Le *Coefficient d'infiltrabilité* correspond à un facteur de correction de l'infiltration du lisier dans la première couche du modèle Volt'Air. En raison de l'impact du lisier (énergie cinétique très forte), les propriétés du sol en surface évoluent, une croûte de battance se forme, et l'infiltration est réduite. C'est pourquoi on applique un facteur correcteur de l'infiltrabilité égal à 0.02 pour ce type d'engrais (Fies and Panini, 1995 ; Générumont, 1996 ; Générumont and Cellier, 1997).

Quatre séries de variables d'entrée ont été constituées et utilisées séparément pour construire différents types de métamodèles :

- variable *Type d'engrais* et covariables sur les propriétés des engrais incluses ;
- variable *Type d'engrais* incluse sans les covariables sur les propriétés des engrais ;
- covariables sur les propriétés des engrais incluses sans le *Type d'engrais*;
- ni *Type d'engrais* ni les covariables sur les propriétés des engrais.

Dans tous les cas, les variables décrivant les caractéristiques pédo-climatiques ont été prises en compte. Les valeurs des propriétés des engrais utilisés dans cette étude sont présentées dans le Tableau 16.

La plupart des propriétés physico-chimiques des huit types d'engrais considérés lors de la construction des métamodèles couvrent une gamme de valeurs assez large. Par exemples, la teneur en matière sèche couvrent la gamme 0 - 1000 g.kg⁻¹, la teneur en azote total couvre la gamme 4 - 460 g.kg⁻¹, la teneur en azote ammoniacal couvre la gamme 0 – 167 g.kg⁻¹ et la densité du brut couvre la gamme 750 – 1300 kg.m⁻³. Nos métamodèles peuvent ainsi être utilisés pour estimer les émissions pour de nombreux types d'engrais ayant des propriétés variées, comprises dans ces gammes mais par nécessairement voisines des propriétés des huit engrais initiaux. Par contre, la flexibilité des métamodèles est nettement moindre pour le pH de l'engrais, la teneur en azote nitrique et en azote uréique car les gammes couvertes pour ces propriétés sont assez étroites. Il n'est donc pas possible d'explorer des engrais ayant des valeurs très différentes de celles initialement considérées.

Tableau 16: Propriétés physico-chimiques des 8 types d'engrais utilisés pour la construction des métamodèles et des 3 nouveaux types d'engrais utilisés pour l'illustration de l'utilisation des métamodèles.

Statut des engrais	Engrais inclus dans le jeu de données d'entraînement servant à construire les métamodèles								« Nouveaux engrais » servant à illustrer l'utilisation des métamodèles		
	Lisier de porc	Lisier de bovin	Fumier de bovin	Fumier d'ovin	Vinasses concentrées	Ammonitrate	Solution azotée	Urée	Calcium ammonitrate	Digestat	Compost animal
Couche de PRO (1 (oui) ou 0 (non))	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1
Teneur en matière sèche (g.kg ⁻¹)	65	90	200	300	620	1000	0	1000	1000	36.39	301
Teneur en azote massique (g.kg ⁻¹ du produit brut)	5	4	5.5	9	25	335	300	460	335	4.05	8.5
Teneur en N-NH ₄ ⁺ (g.kg ⁻¹ du produit brut)	3	1.6	0.55	0.9	5	167	75	0	167	2.72	0.85
Teneur en N-NO ₃ ⁻ (g.kg ⁻¹ du produit brut)	0	0	0	0	0	168	75	0	168	0	0
Teneur en azote uréique (g.kg ⁻¹ du produit brut)	0	0	0	0	0	0	150	460	0	0	0
pH	7.5	7	8	8	5	5	5.77	8	7	7.95	8.6
Densité du brut (kg.m ⁻³)	1000	1000	750	750	1250	900	1300	750	900	1006	1000
Dose seuil de couverture totale (m ³ produit brut.ha ⁻¹)	60	60	120	120	60	29.7	0.03	22.5	29.7	30	30
Infiltrabilité (0 à 1)	1	0.02	1	1	1	1	1	1	1	1	1

2.4. Développement et sélection des métamodèles

Pour chaque zone géographique, 40 métamodèles ont été construits en combinant les quatre manières de prendre en compte les types d'engrais et les 10 manières de prendre en compte les variables sur les conditions météorologiques (voir Section 2.3). Ces métamodèles sont tous de type *random forest* (ou forêt aléatoire) (Breiman, 2001) car ce type de métamodèle s'est avéré le plus performant dans l'étude de (Ramanantenasoa et al., en cours de révision). Les métamodèles ont été construits avec la fonction R *ranger()* du package *Ranger* (Wright and Ziegler, 2017). Le package *Ranger* est une implémentation rapide du *random forest* et a été choisi pour construire l'ensemble des métamodèles afin de réduire le temps de calcul.

Les 40 métamodèles par zone géographique ont été comparés entre eux en utilisant deux types de validations croisées. Le premier type de validation croisée consiste à diviser le jeu de données en 10 groupes de PRA afin d'optimiser le temps de calcul (i.e., des numéros ont été alloués au hasard aux n différentes PRA puis l'ensemble des PRA a été divisé en 10 groupes égaux, ou presque si le nombre de PRA n'est pas un multiple de 10, à partir des numéros de 1 à N : le premier groupe inclut alors les PRA numérotés 1 à 10, le second les PRA numérotés de 11 à 20, etc.). Cette approche nous permet de calculer une erreur quadratique moyenne de prédiction pour chaque métamodèle ou *root mean square error of prediction*, notée RMSEP_PRA. Chaque RMSEP_PRA mesure la capacité d'un métamodèle à prédire des taux d'émission simulés par Volt'Air dans une nouvelle PRA, i.e., une PRA non incluse à l'origine dans l'ensemble de données utilisées pour développer le métamodèle considéré. Pour chaque valeur de RMSEP_PRA, l'erreur quadratique moyenne relative de prédiction ou *relative root mean square error of prediction* correspondante (i.e., la valeur relative de RMSEP comparée à la moyenne des taux d'émission) est calculée et est notée RRMSEP_PRA. Le deuxième type de validation croisée consiste à diviser le jeu de données par année climatique. C'est une validation croisée d'année en année et le RMSEP associé est noté RMSEP_ANNEE. Chaque RMSEP_ANNEE mesure la capacité de chaque métamodèle à se rapprocher des taux d'émission simulés par Volt'Air pour une nouvelle année, non incluse à l'origine dans l'ensemble de données utilisées pour développer le métamodèle. L'erreur quadratique moyenne relative de prédiction associée est notée RRMSEP_ANNEE. Dans chaque zone géographique, le meilleur métamodèle qui minimise les erreurs de prédiction (RRMSEP) a été sélectionné.

2.5. Illustration de l'utilisation des métamodèles

Les meilleurs métamodèles sélectionnés par zone géographique ont été utilisés pour prédire les taux d'émission de NH₃ pour trois nouveaux types d'engrais, à savoir, l'ammonitrate de calcium, le digestat et le compost animal. Ces trois engrais n'étaient pas inclus dans le jeu de données d'entraînement utilisé pour construire les métamodèles, leurs propriétés physico-chimiques ont été fixées sur la base de l'analyse d'un ensemble de documents rapportant les propriétés des PRO en France (Dufossé et al., 2018a; Dufossé et al., 2018b). Ces propriétés physico-chimiques sont présentées dans le Tableau 16 ainsi que celles des huit types d'engrais sélectionnés pour cette étude.

Pour chaque nouveau type d'engrais, toutes les simulations Volt'Air obtenues dans chaque zone géographique sont utilisées pour prédire les taux d'émission de NH₃ résultant de l'application de chaque nouveau type d'engrais dans les conditions agro-pédo-climatiques de chaque zone, ce en

remplaçant les valeurs des variables sur les propriétés physico-chimiques des engrais par celles du nouvel engrais considéré tout en gardant toutes choses égales par ailleurs.

3. RÉSULTATS

3.1. Comparaison et sélection des métamodèles

Les valeurs des RMSEP ($\text{kg N. kg}^{-1} \text{ N}$) et des RRMSEP (%) des métamodèles construits en France et en Rhône-Alpes sont présentées dans les Figure 15 et Figure 16 suivantes, respectivement. Les résultats obtenus dans les trois autres régions (Bretagne, Champagne-Ardenne et Ile-de-France) sont très semblables à ceux présentés dans les Figure 15 et Figure 16 et ne sont donc pas présentés ici. Pour chaque métamodèle, ces figures présentent les valeurs de RMSEP_PRA, RRMSEP_PRA (Figure 15a et Figure 16a), RMSEP_ANNEE et RRMSEP_ANNEE (Figure 15b et Figure 16b). Pour l'ensemble des cinq zones étudiées, la gamme des valeurs des RMSEP_PRA varie de 0.05 à 0.14 $\text{kg N. kg}^{-1} \text{ N}$ (respectivement de 0.06 à 0.14 $\text{kg N. kg}^{-1} \text{ N}$ pour les RMSEP_ANNEE) et la gamme des valeurs des RRMSEP_PRA varie de 31 à 102% par rapport à la moyenne du taux d'émission (respectivement de 41 à 103% pour les RRMSEP_ANNEE). Les RMSEP_ANNEE (respectivement les RRMSEP_ANNEE) ont tendance à être légèrement plus élevés que les RMSEP_PRA (respectivement les RRMSEP_PRA) en raison du fait qu'un plus grand nombre de données ont été supprimées à chaque itération de la validation croisée d'année en année ; il est possible aussi que l'effet année soit moins bien appréhendé par les métamodèles.

Des similarités existent entre les cinq zones géographiques étudiées. Les métamodèles issus des trois séries de variables d'entrée incluant i) le type et les propriétés des engrais, ii) le type d'engrais et iii) les propriétés des engrais ont des erreurs de prédictions très proches et qui sont nettement plus faibles (RRMSEP_PRA variant de 33 à 55 %, RRMSEP_ANNEE variant de 41 à 63 % selon les régions) comparés aux métamodèles qui n'intègrent aucune information sur les engrais (barres de couleur grenat sur les figures) (RRMSEP_PRA variant de 82 à 102%, RRMSEP_ANNEE variant de 88 à 103%, selon les régions). Les RRMSEP supérieurs à 100% signifient que la moyenne du taux d'émission calculée avec Volt'Air constitue une meilleure approximation du taux d'émission comparée au métamodèle. Ces résultats montrent l'importance de prendre en compte les informations relatives aux engrais dans la construction d'un métamodèle unique pour tout type d'engrais.

Dans la majorité des cas, les meilleures performances sont obtenues avec les métamodèles construits à partir de la série de variables incluant les propriétés des engrais (barres de couleur orange sur les figures). En Bretagne, Champagne-Ardenne, Ile-de-France et Rhône-Alpes, certains métamodèles incluant à la fois le type et les propriétés des engrais (barres de couleur verte sur les figures) sont parfois plus performants comparés aux autres métamodèles. Cependant, les différences sont relativement faibles et ces cas restent rares par rapport à l'ensemble des métamodèles construits : 3 cas sur 40 en Bretagne et Champagne-Ardenne, et 2 cas sur 40 en Ile-de-France et Rhône-Alpes. L'existence d'une forte relation entre la variable catégorielle *Type d'engrais* et les variables sur les propriétés des engrais fait que les métamodèles incluant ces deux types d'informations sont souvent sur-paramétrés.

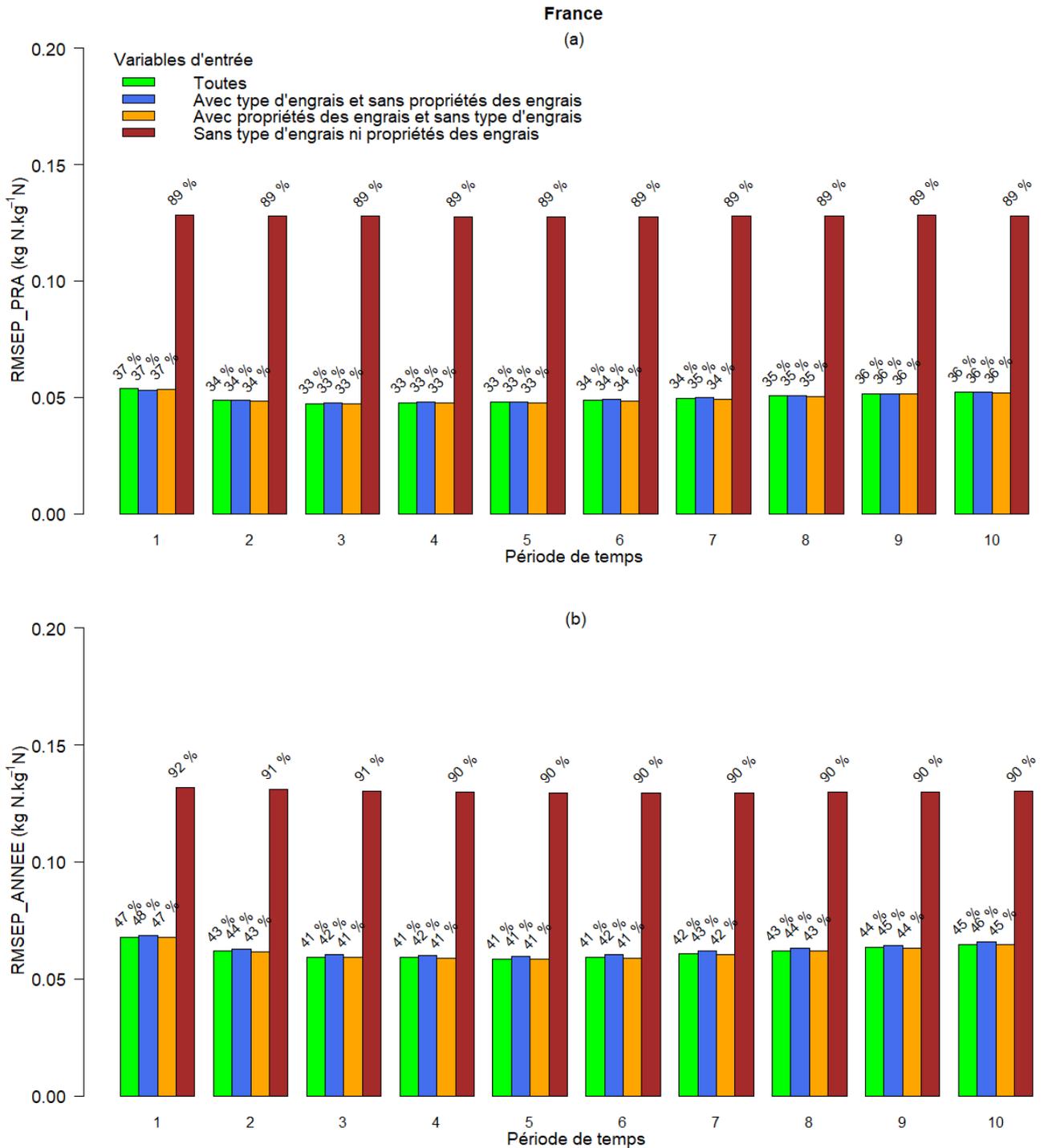


Figure 15: Comparaison des erreurs quadratiques moyennes de prédiction (RMSEP) par (a) une validation croisée de petite région agricole (PRA)-par-PRA et (b) une validation croisée année-par-année, obtenue pour chaque série de variables d'entrée et chaque période de temps avec les métamodèles ajustés en **France**. Les pourcentages indiquent la valeur relative de l'erreur quadratique moyenne de prédiction (RRMSEP) de chaque métamodèle (i.e., $RMSEP / \text{moyenne des taux d'émission}$).

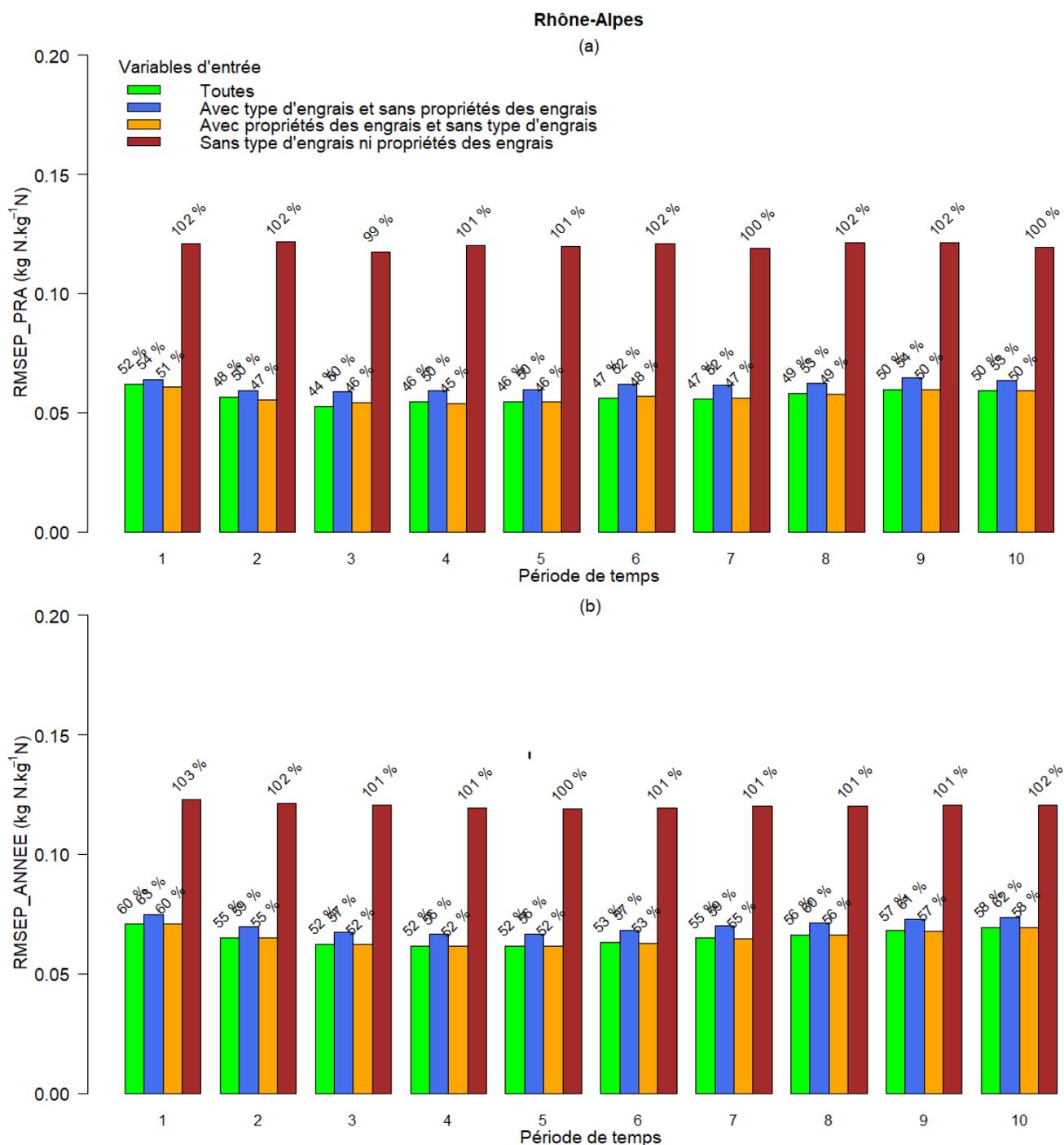


Figure 16: Comparaison des erreurs quadratiques moyennes de prédiction (RMSEP) par (a) une validation croisée de petite région agricole (PRA)-par-PRA et (b) une validation croisée année-par-année, obtenue pour chaque série de variables d'entrée et chaque période de temps avec les métamodèles ajustés en **Rhône-Alpes**. Les pourcentages indiquent la valeur relative de l'erreur quadratique moyenne de prédiction (RRMSEP) de chaque métamodèle (i.e., RMSEP / moyenne des taux d'émission).

Les 10 périodes de temps utilisées pour le calcul des variables climatiques ont peu d'effet sur les RMSEP et RMSEP. Mais, les plus faibles RRMSEP correspondent en général à la période de cinq jours successifs à partir de la date d'application d'engrais, sauf en Rhône-Alpes (quatre jours successifs à partir de la date d'application d'engrais).

Au vu de ces résultats, nous avons choisi de sélectionner comme meilleur métamodèle pour chaque zone géographique étudiée, le métamodèle incluant les covariables décrivant les propriétés des engrais ainsi que des variables climatiques agrégées (sommées ou moyennées selon le cas, voir Section 2.3) sur les cinq premiers jours à compter de la date d'application d'engrais. Dans ce qui suit, seuls les résultats relatifs à ces métamodèles sélectionnés sont présentés.

La Figure 17 présente i) les relations entre les taux d'émission de NH_3 prédits par Volt'Air et ceux prédits par les métamodèles sélectionnés, et ii) un rappel des valeurs des RMSEP et RRMSEP des métamodèles sélectionnés. En général, les distributions des taux d'émission obtenus avec les métamodèles sélectionnés sont similaires à celles obtenues avec le modèle Volt'Air.

Nous avons hiérarchisé l'influence des variables d'entrée sur la réponse des métamodèles en mesurant l'augmentation de l'erreur des métamodèles (ou la diminution de la précision des métamodèles) lorsqu'une variable d'entrée n'est pas prise en compte (méthode appelée « *permutation importance* » (Breiman, 2001)). La Figure 18 présente deux exemples de diagrammes d'influence des variables d'entrée pour les métamodèles sélectionnés en (a) France et en (b) Rhône-Alpes. Les résultats obtenus en Bretagne, Champagne-Ardenne et Ile-de-France sont très similaires à ceux obtenus en France et en Rhône-Alpes si bien qu'ils ne sont pas présentés ici. Les variables d'entrée les plus influentes comprennent notamment des variables décrivant les propriétés des engrais (N uréique, N total, N nitrique, pH de l'engrais, densité de l'engrais, dose seuil de couverture totale), le pH du sol et quelques variables sur les conditions climatiques (cumul des précipitations, rayonnement solaire incident, le minimum et le maximum de la température de l'air). Par contre, la variable infiltrabilité de l'engrais semble ne pas avoir d'influence sur la qualité de prédiction des métamodèles. Cette variable présente une très faible gamme de variation, elle ne varie que pour un seul engrais appliqué en Bretagne, le lisier de bovin (Tableau 16), ce qui rend difficile l'interprétation de son influence. Les variables indiquant un délai d'occurrence d'un cumul de précipitations supérieures à 5 mm dépassant 2 jours à partir de la date d'application de l'engrais sont souvent les moins influentes quelle que soit la zone géographique. Les autres variables dont des variables météorologiques, les propriétés du sol et les pratiques culturales ont un niveau d'influence intermédiaire.

Pour le métamodèle sélectionné en France, la variable qualitative *Région* a une influence très faible : l'erreur du métamodèle augmente seulement de 0.4% lorsque cette variable n'est pas prise en compte. Par contre, les variables sur les conditions du sol, les conditions météorologiques et la date d'application des engrais ont des influences relativement fortes. Les caractéristiques régionales sont donc mieux prises en compte par le métamodèle à travers les variables d'entrée sur les conditions du sol, les conditions météorologiques et la date d'application des engrais qu'à travers la variable qualitative *Region*. De même, la variable *Type de sol* a généralement une influence faible pour tous les cinq métamodèles sélectionnés mais les propriétés du sol ont toujours des fortes influences : les caractéristiques des sols sont donc mieux prises en compte par les métamodèles grâce aux variables sur les propriétés physico-chimiques des sols qu'à partir de la variable *Type de sol*.

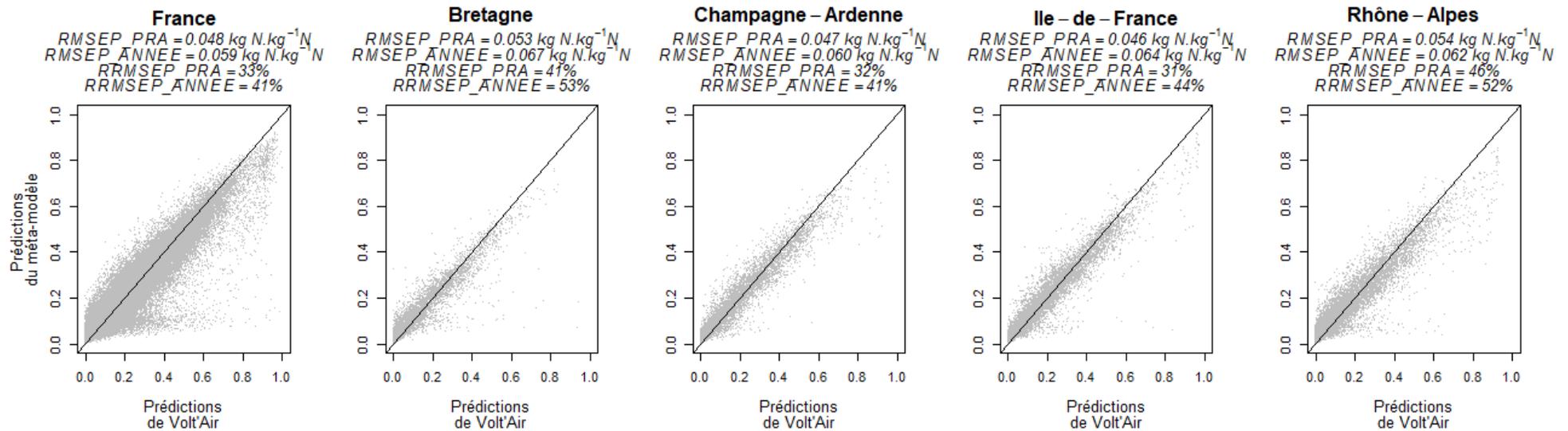


Figure 17: Valeurs des taux d'émission de NH₃ prédits par les métamodèles sélectionnés et par le modèle Volt'Air (en kg N.kg⁻¹ N). RRMSEP_PRA et RRMSEP_ANNEE indiquent les valeurs des erreurs quadratiques moyennes de prédiction des métamodèles, RRMSEP_PRA et RRMSEP_ANNEE sont les valeurs relatives correspondantes (i.e. RRMSEP / moyenne des taux d'émission).

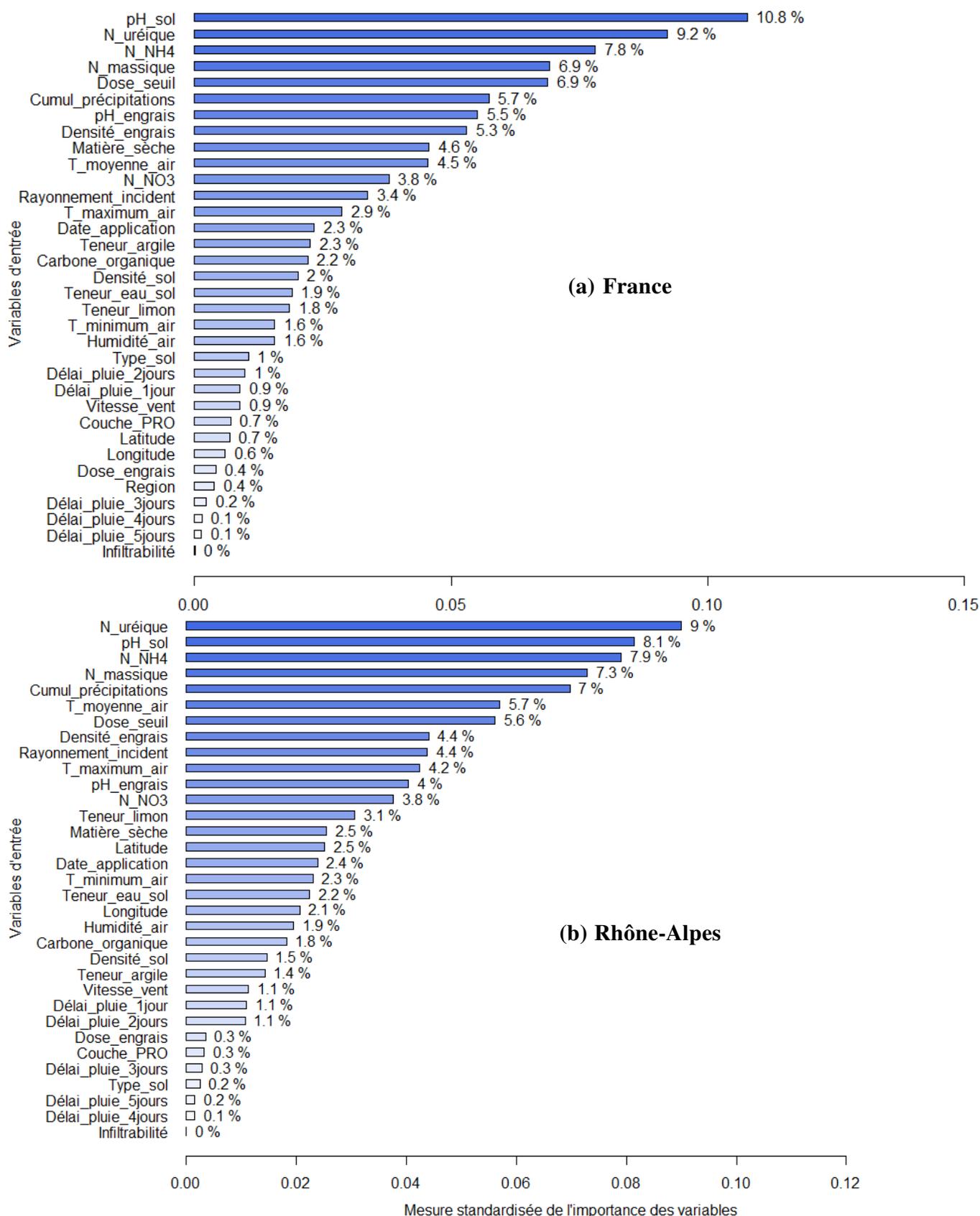


Figure 18: Diagramme d'influence des variables d'entrée dans les métamodèles sélectionnés en (a) **France** et (b) **Rhône-Alpes**. Les pourcentages indiquent les valeurs normalisées des mesures standardisées de l'importance de chaque variable (i.e., mesure de l'importance de chaque variable / somme des mesures de l'importance de toutes les variables).

3.2. Taux d'émission d'ammoniac par type d'engrais

Les distributions du taux d'émission d'azote par type d'engrais calculées avec les métamodèles sélectionnés par zone géographique et avec le modèle de processus Volt'Air sont présentées en Figure 19. Ces taux d'émission concernent les huit types d'engrais inclus dans les jeux de données utilisés pour ajuster les métamodèles. Sur la Figure 19, chaque boîte à moustache décrit les valeurs minimales, 1^{er} quartile, médiane, 3^{ème} quartile et maximum des taux d'émission par type d'engrais pour chaque combinaison site * culture * fertilisation * année. Les métamodèles et le modèle Volt'Air prédisent des taux d'émission similaires quelle que soit la zone géographique, en particulier pour les valeurs minimales, les 1^{ers} quartiles, les médianes et les 3^{èmes} quartiles. Les taux d'émission diffèrent selon le type d'engrais : l'urée et les lisiers sont les plus émetteurs, l'ammonitrate, les fumiers et la vinasse sont les moins émetteurs et la solution azotée occupe une position intermédiaire. En revanche, les différences sont très faibles entre les zones géographiques.

La Figure 20 illustre l'utilisation pratique des métamodèles à des fins de prédiction pour des engrais qui n'étaient pas initialement inclus dans le jeu de simulations originales obtenues avec Volt'Air. Elle présente les distributions des taux d'émission d'azote pour les trois nouveaux types d'engrais (ammonitrate de calcium, digestat et compost animal) calculées avec les métamodèles sélectionnés par zone géographique. Notons que les résultats présentés dans les Figure 19 et Figure 20 ont été obtenus avec des jeux de données différents : les taux d'émission pour les nouveaux engrais (Figure 20) ont été obtenus en utilisant l'ensemble des jeux de simulations initiales de Volt'Air dans chaque zone en remplaçant à chaque fois les engrais par chaque nouveau engrais considéré (voir Section 2.5), l'objectif étant de prédire les émissions résultant de l'application d'un nouveau type d'engrais dans chaque zone, par contre les taux d'émission pour les huit engrais présentés sur la Figure 19 ont été obtenus uniquement avec les simulations correspondant aux applications de chaque type d'engrais dans chaque zone.

Les caractéristiques des trois nouveaux engrais sont présentées dans les trois dernières colonnes du Tableau 16. Le digestat présente des propriétés physico-chimiques proches du lisier de porc et du lisier de bovin. Les taux d'émission d'azote prédits en France et en Bretagne pour le digestat sont aussi similaires aux taux d'émission obtenus pour le lisier de bovin et pour le lisier de porc dans ces deux zones mais ils sont relativement faibles dans les trois autres régions Champagne-Ardenne, Ile-de-France et Rhône-Alpes où l'usage des lisiers est rare. Il est possible que la faible utilisation voire la non utilisation d'engrais proches du digestat dans ces régions biaise les résultats de simulations pour le digestat. L'ammonitrate de calcium est très proche de l'ammonitrate au pH près tandis que le compost animal est plus ou moins proche des fumiers de bovin et d'ovin (Tableau 16). Les taux d'émissions prédits pour l'ammonitrate de calcium sont légèrement supérieurs à ceux de l'ammonitrate quelle que soit la zone géographique ; ceci peut être expliqué par le fait que l'ammonitrate de calcium a un pH plus basique (pH=7) par rapport à celui de l'ammonitrate (pH=5). De même, le compost animal présente des taux d'émissions légèrement supérieurs à ceux des fumiers de bovin et d'ovin en partie à cause de son pH plus basique (pH=8.6) par rapport à ceux des fumiers de bovin et d'ovin (pH=8) (Génermont, 1996). Les taux d'émissions des trois nouveaux types d'engrais n'ont pas été simulés par Volt'Air dans cette étude.

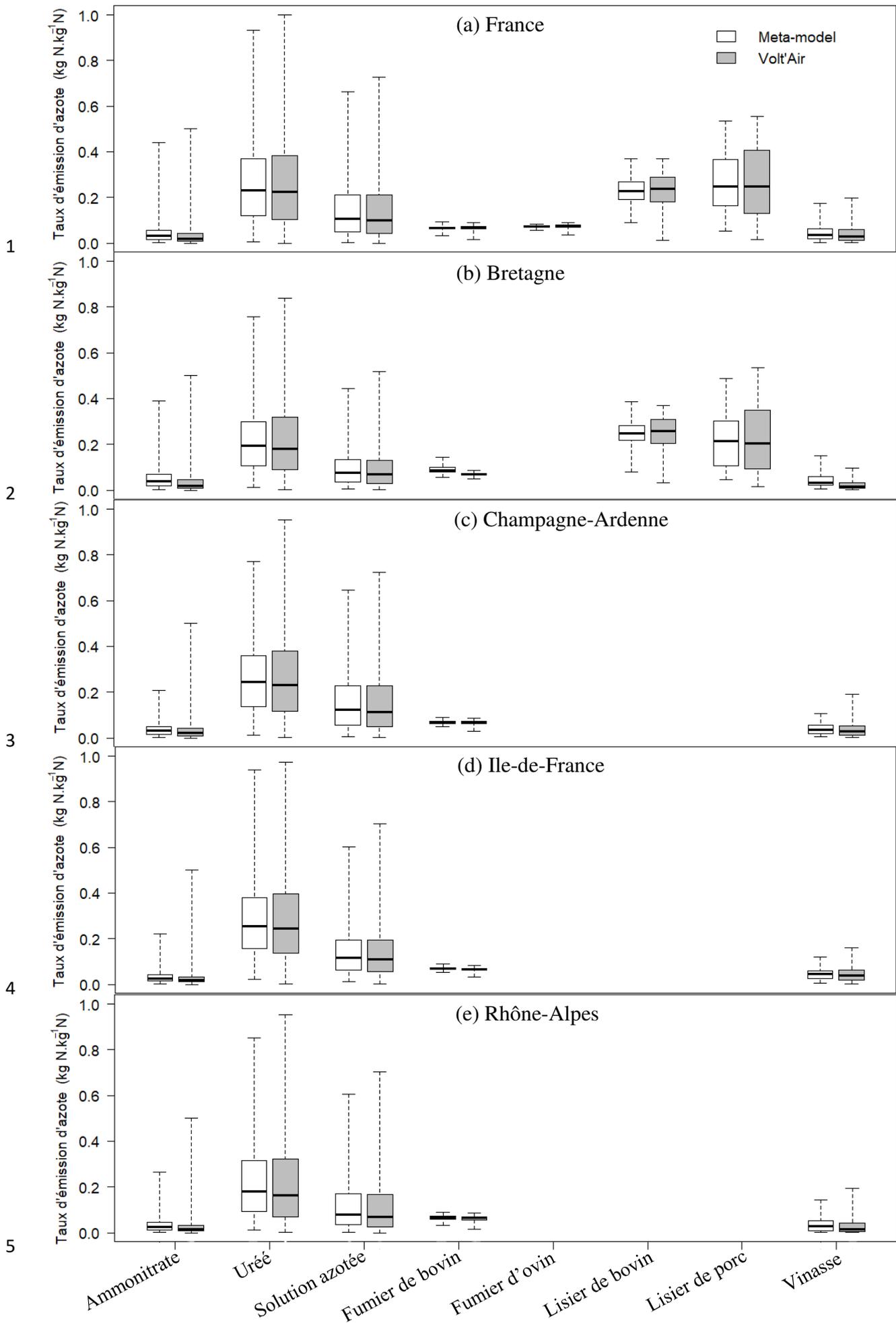


Figure 19 : Distributions du taux d'émission d'azote par type d'engrais calculées avec les métamodèles sélectionnés en a) France, b) Bretagne, c) Champagne-Ardenne, d) Ile-de-France et e) Rhône-Alpes et avec le modèle de processus Volt'Air (en $\text{kg.kg}^{-1} \text{ N}$). Chaque boîte à moustache décrit les valeurs minimales, 1^{er} quartile, médiane, 3^{ème} quartile et maximum des taux d'émission pour l'ensemble des combinaisons site * culture * fertilisation * année par zone géographique.

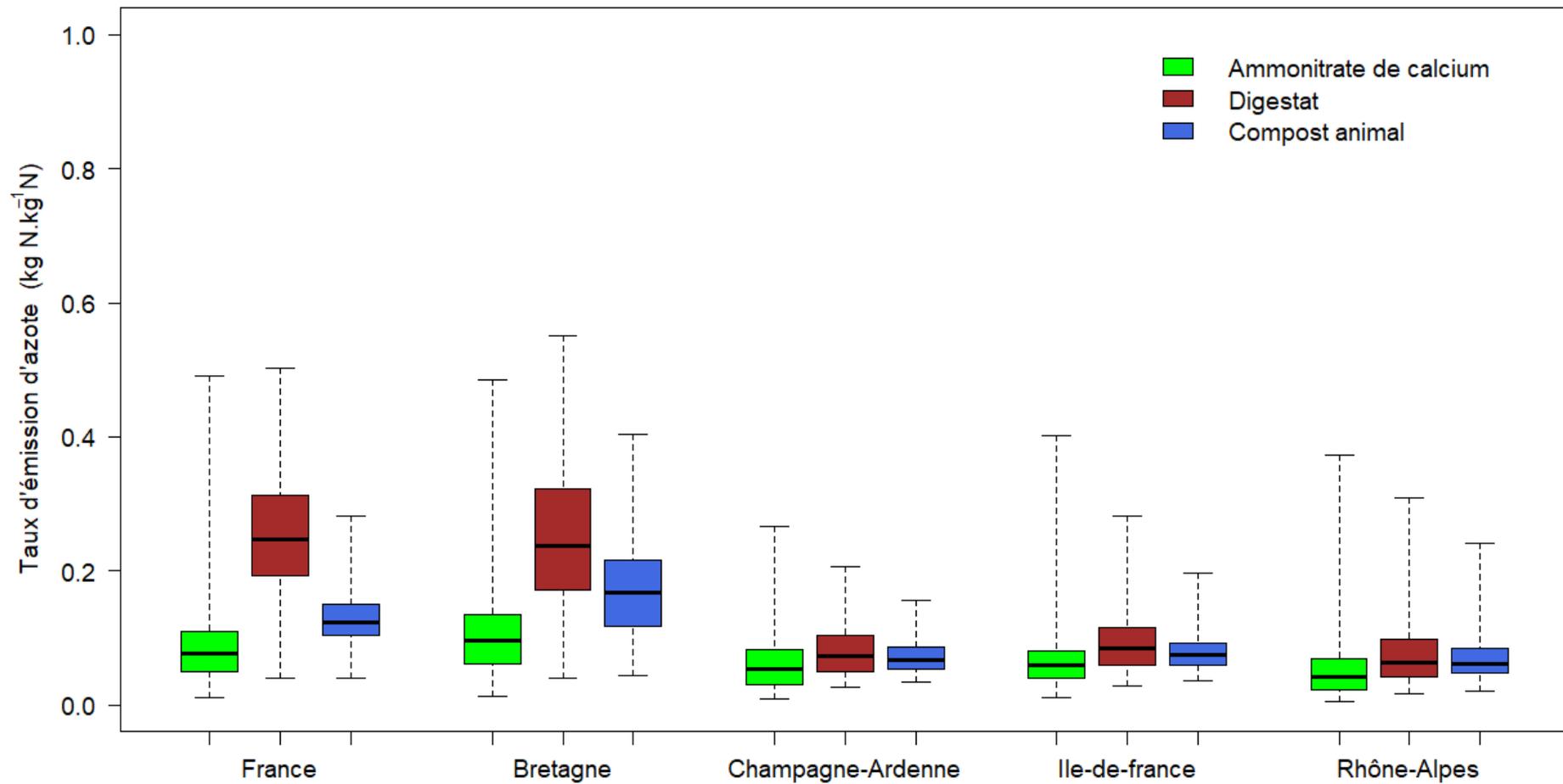


Figure 20 : Distributions du taux d'émission d'azote pour trois nouveaux engrais (ammonitrate de calcium, digestat et compost animal) calculées avec les métamodèles sélectionnés par zone géographique (en kg.kg⁻¹ N). Chaque boîte à moustache décrit les valeurs minimales, 1er quartile, médiane, 3ème quartile et maximum des taux d'émission pour l'ensemble des combinaisons site * culture * fertilisation * année par zone géographique.

4. DISCUSSION-CONCLUSION

Ce travail a pour but de proposer des métamodèles de Volt'Air pour simuler des taux d'émission de NH_3 résultant de l'application de tout type d'engrais azoté grâce à l'inclusion des variables descriptives des engrais (Tableau 15 et Tableau 16). Les résultats montrent clairement l'importance de prendre en compte les engrais dans les métamodèles de Volt'Air à travers plusieurs de leurs caractéristiques physico-chimiques. Les métamodèles incluant l'engrais sous forme de variable catégorielle *Type d'engrais* présentent aussi des performances de prédiction proches de celles des métamodèles incluant uniquement l'engrais sous forme de covariables descriptives des engrais ; mais ils ont l'inconvénient de ne pas pouvoir être utilisés pour prédire le taux de volatilisation de NH_3 pour d'autres engrais dont les propriétés physico-chimiques sont différentes de celles des huit types d'engrais sélectionnés pour cette étude. L'utilisation de ces métamodèles est limitée aux engrais inclus dans le jeu de données de simulations initiales ayant des propriétés physico-chimiques proches de ces derniers. C'est pourquoi nous avons sélectionnés les métamodèles prenant en compte les engrais à travers leurs propriétés physico-chimiques.

Cette approche ouvre de nouvelles possibilités pratiques car les métamodèles proposés ici permettent de simuler les émissions de NH_3 pour des types d'engrais azotés qui n'avaient pas été considérés lors des simulations réalisées initialement avec le modèle mécaniste Volt'Air. Il est ainsi possible de calculer avec des outils simples et opérationnels les émissions résultant de l'application des types d'engrais pour lesquelles aucune simulation de Volt'Air n'est disponible mais dont les propriétés physico-chimiques sont connues. Ces métamodèles permettent aussi de prendre en compte la variabilité de la composition de chaque type d'engrais. Cette approche permet donc d'éviter de repasser par toute la procédure de construction des métamodèles pour pouvoir prendre en compte de nouveaux engrais, i.e., elle permet d'éviter de refaire tourner à chaque fois Volt'Air pour simuler les émissions pour les nouveaux engrais et ensuite ajuster des nouveaux métamodèles sur les jeux de simulation générées.

Compte tenu de la diversité des engrais existant, cette approche semble ouvrir des perspectives d'applications pratiques intéressantes, notamment pour aider à la prise de décision concernant l'application de n'importe quel type d'engrais, cela avec un coût d'utilisation faible. Par exemple les métamodèles peuvent être utilisés pour évaluer les conditions d'application des engrais : la connaissance des taux d'émission d'azote des engrais permet de recommander l'application ou pas des techniques de réduction telles que l'enfouissement.

Pour les huit types d'engrais utilisés pour développer les métamodèles, les niveaux d'erreur de prédiction (RRMSEP) des métamodèles sélectionnés sont de l'ordre de 31 à 53 % par rapport à la moyenne du taux d'émission calculé par Volt'Air (voir Section 3.1), révélant des performances moindres comparées à celles des métamodèles présentés dans (Ramanantenasoa et al., en cours de révision) et qui sont développés séparément par type d'engrais, avec en outre moins de variables d'entrée. Pour ces derniers, les RRMSEP sont de l'ordre de 21 à 40%, < 8% et de 17 à 19% de la valeur moyenne du taux d'émission d'azote simulé par Volt'Air pour les métamodèles de la solution azotée, du fumier de bovin et du lisier de porc, respectivement. Cette différence peut être expliquée par le fait que i) les deux types de métamodèles prennent en compte les engrais de manière différente : les métamodèles développés ici ont été obtenus en utilisant des jeux de données incluant

plusieurs types d'engrais, ils peuvent prendre en compte tout type d'engrais azotés à travers les principales variables sur ses propriétés physico-chimiques tandis que les métamodèles développés par (Ramanantenasoa et al., en cours de révision) ont été obtenus en utilisant des jeux de données spécifiques à un seul type d'engrais, ces métamodèles prennent en compte uniquement un seul type d'engrais à la fois, c'est pourquoi ils sont un peu plus précis que les métamodèles présentés ici, ii) les variables d'entrée utilisées pour construire les deux types de métamodèles ne sont pas tout à fait les mêmes : les métamodèles développés ici incluent, d'une part, en plus des variables sur les propriétés des engrais, d'autres variables supplémentaires telles que les délais d'arrivée de pluie significative et le type de sol, et, d'autre part, l'ensemble de toutes les variables agro-pédo-climatiques initialement présentes dans les jeux de données obtenues avec Volt'Air, alors que les métamodèles développés par type d'engrais incluent uniquement les variables agro-pédo-climatiques jugées comme les plus déterminantes dans la volatilisation lors d'une étape de sélection automatique antérieure.

Les deux études antérieures (Britz and Leip, 2009; ECLAIRE FP7, 2014) sur la méta-modélisation de modèles de processus de volatilisation de NH_3 sont basées sur des critères d'ajustement différents (tels que le coefficient de détermination R^2 , *root mean squared error (RMSE)*, *relative root mean squared error (RRMSE)*, *Mean absolute error (MAE)*, *relative Mean absolute error (RMAE)* et *Biais*) qui ne sont pas directement comparable aux nôtres. Les 22 métamodèles de NH_3 développés par (Britz and Leip, 2009) ont des R^2 supérieurs à 94%. Les métamodèles de lisier de porc, de fumier de bovin et de solution azotée décrits dans (ECLAIRE FP7, 2014) ont des RRMSE de 22%, 10%, 48%, respectivement, par rapport à la moyenne du total d'azote ammoniacal prédit par Volt'Air. Ces métamodèles sont développés type d'engrais par type d'engrais. Ils ont un domaine d'application plus restreint en termes de dates et de doses d'application mais plus large en termes de zone géographique (Europe).

Dans tous les métamodèles sélectionnés dans notre étude, les variables d'entrée les plus influentes sont notamment celles qui décrivent les propriétés physico-chimiques des engrais, le pH du sol et quelques variables météorologiques comme les températures de l'air et le cumul des précipitations. Cela confirme encore une fois la nécessité de prendre en compte dans les métamodèles de Volt'Air l'effet des engrais azotés sous forme de plusieurs variables décrivant leurs caractéristiques physico-chimiques. Le pH du sol et les températures de l'air sont déjà connus comme étant des facteurs auxquels le modèle Volt'Air est le plus sensible (Génermont and Cellier, 1997; Le Cadre, 2004; Theobald et al., 2005); Theobald et al. 2014; Theobald et al. 2015). De même, l'effet négatif des pluies sur la volatilisation de NH_3 a été mis en avant par de nombreux auteurs (Sanz-Cobena et al., 2011; Sanz-Cobena et al., 2008; van der Weerden and Jarvis, 1997). Il serait intéressant de refaire des métamodèles avec les variables identifiées comme les plus influentes pour évaluer l'amélioration potentielle des performances des métamodèles. Cela permettrait aussi d'éviter le sur-paramétrage des modèles en éliminant les variables redondantes comme le *Type de sol* et la *Région* qui finalement ont des influences très faibles sur les performances des métamodèles (Figure 18).

Pour les nouveaux types d'engrais (ammonitrate de calcium, digestat et compost animal), les taux d'émission prédits par les métamodèles semblent cohérents avec leurs propriétés physico-chimiques. Les taux d'émission des nouveaux engrais sont similaires à ceux des engrais qui leur sont proches et qui sont inclus dans les données de simulations initiales obtenues avec Volt'Air

notamment dans les zones où des engrais proches du nouvel engrais appliqué sont déjà utilisés. Cependant, l'interprétation de ces résultats doit se faire avec précaution car ces taux ont été obtenus en considérant les conditions d'application (date d'application, dose, conditions météorologiques...) des autres types d'engrais déjà utilisés dans chaque zone. Il peut y avoir des décalages dans les périodes d'application et les conditions météorologiques correspondantes engendrant ainsi des biais dans les calculs des taux d'émission en particulier dans les zones où aucun engrais proche du nouvel engrais étudié n'est utilisé (cas du digestat en Champagne-Ardenne, Ile-de-France et Rhône-Alpes où aucun lisier n'est utilisé). Mais en même temps cette démarche permet de couvrir toute la gamme des périodes de fertilisation dans chaque région. Il serait alors nécessaire de comparer les émissions calculées par le métamodèle, d'une part, aux émissions simulées par Volt'Air pour les mêmes types d'engrais afin d'évaluer la capacité des métamodèles à approximer le modèle Volt'Air et, d'autre part, à des mesures expérimentales, pour évaluer la capacité des métamodèles à approximer les valeurs des mesures expérimentales pour les nouveaux engrais et pour valider totalement notre approche d'élaboration des métamodèles.

L'effet des 10 différentes périodes de temps considérées pour calculer les variables climatiques (voir Section 2.3) semble faible d'après les résultats présentés aux Figure 15 et Figure 16. Même si dans la majorité des cas, les meilleurs métamodèles sont ceux construits avec les variables climatiques agrégées sur 5 jours successifs à partir de la date d'application des engrais, les différences dans les valeurs des RMSEP et RRMSEP sont faibles entre les 10 périodes étudiées. Aucune période de temps ne présente systématiquement des valeurs de RMSEP et RRMSEP particulièrement faibles ou élevées. Le fait que les 10 périodes sont constituées par des jours cumulés pourrait contribuer au lissage de l'effet période sur les performances des métamodèles. De même, le fait de combiner tous les types d'engrais dans l'analyse pourrait provoquer un effet mélangé de la période sur les performances des métamodèles. Les résultats présentés dans (Ramanantenasoa et al., en cours de révision) sur les métamodèles type d'engrais par type d'engrais montrent que les meilleures périodes correspondent à la période de forte volatilisation pour chaque type d'engrais, i.e., entre 5 et 7 jours cumulés à partir de la date d'application de l'engrais pour la solution azotée, 5 jours cumulés pour le lisier de porc et entre 1 et 3 jours cumulés pour le fumier de bovin. Ici, les effets individuels de la période sur les émissions d'azote à partir de chaque type d'engrais sont mélangés et les résultats peuvent être influencés par l'importance relative de chaque type d'engrais dans les jeux de données utilisées pour ajuster les métamodèles.

Enfin, dans les jeux de données utilisées pour réaliser ce travail, les engrais de synthèse (solution azotée, urée, ammonitrate) sont surreprésentés par rapport aux PRO à cause des contraintes et des choix effectués lors des traitements des données d'entrée de Volt'Air sur les pratiques culturales (voir Section 2.2). Le système de calculs (outil CADASTRE_NH₃) (Ramanantenasoa et al., 2018) donne plus de simulations dans les régions plus hétérogènes (i.e., avec plus de PRA) (voir Section 2.2). Le Tableau 14 montre que i) quelle que soit la zone géographique étudiée, les engrais de synthèse représentent plus de 90% du total des simulations réalisées avec Volt'Air contre 6 à 8% seulement pour les PRO et ii) le nombre total des simulations augmente avec les nombres de PRA dans chaque zone. L'utilisation directe de ces simulations telle que nous l'avons faite dans le cadre de ce travail pourrait donc être sujette à des biais relatifs à la surreprésentation de l'utilisation des engrais de synthèse et à la sous-représentation de l'utilisation des PRO. Une perspective intéressante pour la suite de ce travail serait de développer une approche permettant de pondérer les simulations initiales de Volt'Air pour pallier ce problème de sur/sous-représentation de l'utilisation des engrais.

Références bibliographiques

- AGRESTE (2006). "Méthodologie Enquête sur les pratiques culturales en 2006". Agreste Chiffres et Données Agriculture N°200. 11 pp.
- AGRESTE (2010). "Pratiques culturales 2006". AGRESTE Les Dossiers N° 8 - JUILLET 2010. 77 pp.
- AGRESTE (2014). "Enquête Pratiques culturales 2011: Principaux résultats". AGRESTE Les Dossiers N° 21 - JUILLET 2014. 70 pp.
- Breiman, L. (2001). Random forests *Machine Learning* **45**, 5-32.
- Britz, W., and Leip, A. (2009). Development of marginal emission factors for N losses from agricultural soils with the DNDC-CAPRI metamodel. *Agriculture, Ecosystems & Environment* **133**, 267-279. DOI: 10.1016/j.agee.2009.04.026.
- Buechel, T. (2017). Engrais organiques pour la production de cultures. <https://www.pthorticulture.com/fr/zone-du-savoir/engrais-organiques-pour-la-production-de-cultures/>. Accessed 19 Sep 2018.
- CITEPA (2018). "Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France - Séries sectorielles et analyses étendues - Format SECTEN." Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique. 320 pp.
- COMIFER (2013). Prise en compte de la volatilisation ammoniacale des engrais minéraux. Comité Français d'Étude et de Développement de la Fertilisation Raisonnée. 7 pp.
- Dufossé, K., Gilliot, J. M., Ramanantenasoa, M. M. J., Voylokov, P., Générmont, S., and Bessagnet, B. (2018a). Using the bottom-up inventory method CADASTRE_NH3 to assess the efficiency of mitigation techniques to reduce ammonia emissions in France. In: 20th Nitrogen Workshop Coupling C-N-P-S cycles, INRA, Rennes (FRA), 25-27/06/2018. (poster abstract).
- Dufossé, K., Ramanantenasoa, M. M. J., Mignolet, C., Trochard, R., Gilliot, J. M., Bessagnet, B., and S., G. (2018b). An overview of nitrogen fertilisation practices in France. In: 20th Nitrogen Workshop Coupling C-N-P-S cycles, INRA, Rennes (FRA), 25-27/06/2018. (poster abstract).
- Durand, Y., Brun, E., Merindol, L., Guyomarc'h, G., Lesaffre, B., and Martin, E. (1993). A Meteorological estimation of relevant parameters for snow models. *Annals of Glaciology* **18**, 65-71.
- ECLAIRE FP7, p. (2014). NH3 emission model for agricultural management. Deliverable - Seventh Framework Programme ECLAIRE project, N ° 282910. 16 pp.
- EMEP/EEA (2016a). "Air pollutant emission inventory guidebook 2016. Part B, Chapter 3.B Manure management." European Monitoring and Evaluation Programme/European Environment Agency. 62 pp.
- EMEP/EEA (2016b). "Air pollutant emission inventory guidebook 2016. Part B, Chapter 3.D Crop production and agricultural soils 2016." European Monitoring and Evaluation Programme/European Environment Agency. 41 pp
- FAO, IIASA, ISRIC, ISS-CAS, and JRC (2012). "Harmonized World Soil Database (Version 1.2)," FAO, Rome, Italy and IIASA, Laxenburg, Austria.

- Fies J.C., Panini T. (1995) Infiltrabilité et caractéristiques physiques de croûtes formées sur massifs d'agrégats initialement secs ou humides soumis à des pluies simulées. *Agronomie* 15:205-220.
- Garcia, L., Générumont, S., Bedos, C., Simon, N. N., Garnier, P., Loubet, B., and Cellier, P. (2012). Accounting for Surface Cattle Slurry in Ammonia Volatilization Models: The Case of Volt'Air. *Soil Science Society of America Journal* **76**, 2184. DOI: 10.2136/sssaj2012.0067.
- Générumont, S. (1996). Modélisation de la volatilisation d'ammoniac après épandage de lisier sur parcelle agricole, Thèse de doctorat. Université Paul Sébatier, Spécialité: Physico-chimie de l'atmosphère, INRA Grignon, Unité de Bioclimatologie. 331 pp.
- Générumont, S. (2014). Ammonia volatilisation after application of fertilisers and organic products: Potential for updating emission factors. In "Proceedings International Fertiliser Society 762". IFS International Fertiliser Society (no ISSN 1466-1314), Cambridge (UK), 12/12/2014, 44 pp.
- Générumont, S., and Cellier, P. (1997). A mechanistic model for estimating ammonia volatilization from slurry applied to bare soil. *Agricultural and Forest Meteorology* **88** 145-167. DOI: 10.1016/S0168-1923(97)00044-0.
- Générumont, S., Gilliot, J.-M., Ramanantenasoa, M. M. J., Maury, O., Mignolet, C., Personne, E., Loubet, B., Bedos, C., and Cellier, P. (2015). "Réalisation de cadastres dynamiques des émissions d'ammoniac liées à la fertilisation azotée aux échelles régionale et nationale (Spatial and temporal high-resolution inventory of ammonia emissions from agricultural soils over France at regional and national scales). Convention ADEME n° 1081C0031. Final report. 90 pp + annexes."
- JRC (2008). MARS Bulletin Vol 16 No 6.
- Le Cadre, E. (2004). Modélisation de la volatilisation d'ammoniac en interaction avec les processus chimiques et biologiques du sol: le modèle Volt'Air, Thesis. ABIES, UMR INRA INAPG Environnement et Grandes Cultures de Grignon, INAPG. 315 pp.
- Loycker, D. R., Pain, B. F., and Klarenbeek, J. V. (1989). Ammonia emission from cattle, pig and poultry wastes applied to pasture. *Environmental Pollution* **56**.
- Martin, P., Ronfort, C., Laroutis, D., Souchère, V., and Sebillotte, C. (2014). Cost of best management practices to combat agricultural runoff and comparison with the local populations' willingness to pay: Case of the Austreberthe watershed (Normandy, France). *Land Use Policy* **38**, 454-466. DOI: 10.1016/j.landusepol.2013.12.014.
- Misselbrook, T. H., Sutton, M. A., and Scholefield, D. (2004). A simple process-based model for estimating ammonia emissions from agricultural land after fertilizer applications. *Soil Use and Management* **20**, 365-372. DOI: 10.1111/j.1475-2743.2004.tb00385.x.
- Misselbrook, T. H., Van Der Weerden, T. J., Pain, B. F., Jarvis, S. C., Chambers, B. J., Smith, K. A., Phillips, V. R., and Demmers, T. G. M. (2000). Ammonia emission factors for UK agriculture. *Atmospheric Environment* **34**, 871-880.
- Panagos, P., Van Liedekerke, M., Jones, A., and Montanarella, L. (2012). European Soil Data Centre: Response to European policy support and public data requirements. *Land Use Policy* **29**, 329-338. DOI: 10.1016/j.landusepol.2011.07.003.
- Paris, N. (2018). L'excrément de chenilles, l'engrais de demain ? In "l'édition du soir", <https://www.ouest->

france.fr/leditiondusoir/data/28083/reader/reader.html#!preferred/1/package/28083/pub/40688/page/13. Accessed 19 sept 2018.

- Ramanantenasoa, M. M. J., Genermont, S., Gilliot, J.-M., Bedos, C., and Makowski, D. (en cours de révision). Metamodels for estimating ammonia volatilization from nitrogen fertilizer and manure applications. *Journal of Environmental Management*.
- Ramanantenasoa, M. M. J., Gilliot, J.-M., Mignolet, C., Bedos, C., Mathias, E., Eglin, T., Makowski, D., and Générmont, S. (2018). A new framework to estimate spatio-temporal ammonia emissions due to nitrogen fertilization in France. *Science of The Total Environment* **645**, 205-219.
- Rochette, P. (2008). Gestion des engrais minéraux et organiques: volatilisation de l'ammoniac. Colloque en agroenvironnement, 27/11/2008, Drummondville, Canada., 7 pp.
- Sanz-Cobena, A., Misselbrook, T., Camp, V., and Vallejo, A. (2011). Effect of water addition and the urease inhibitor NBPT on the abatement of ammonia emission from surface applied urea. *Atmospheric Environment* **45**, 1517-1524. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.12.051.
- Sanz-Cobena, A., Misselbrook, T. H., Arce, A., Mingot, J. I., Diez, J. A., and Vallejo, A. (2008). An inhibitor of urease activity effectively reduces ammonia emissions from soil treated with urea under Mediterranean conditions. *Agriculture, Ecosystems & Environment* **126**, 243-249. DOI: 10.1016/j.agee.2008.02.001.
- Tétaud, S. (2017). Madagascar: de l'engrais biologique à partir des déjections de chauves-souris. In "Afrique économie", <http://www.rfi.fr/emission/20170905-madagascar-engrais-biologique-partir-dejections-chauves-souris>. Accessed 19 sept 2018.
- Theobald, M. R., Williams, A. G., Rosnoblet, J., Campbell, C., Cumby, T. R., Demmers, T. G. M., Loubet, B., Parsons, D. J., Gabrielle, B., Nemitz, E., Générmont, S., Le Cadre, E., Dragosits, U., Van Oijen, M., Cellier, P., and Sutton, M. A. (2005). "An assessment of how process modelling can be used to estimate agricultural ammonia emissions and the efficacy of abatement techniques. ."
- UNIFA (2015). "Livraisons d'engrais & d'amendements minéraux basiques. Memento de la Statistique 2013-2014." UNIFA.
- van der Weerden, T. J., and Jarvis, S. C. (1997). Ammonia emission factors for N fertilizers applied to two contrasting grassland soils. *Environmental Pollution* **95**, 205-211. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(96\)00099-1](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(96)00099-1).
- Wright, M. N., and Ziegler, A. (2017). ranger: A Fast Implementation of Random Forests for High Dimensional Data in C++ and R. *Journal of Statistical Software* **77**.

Références webographiques

<http://agreste.agriculture.gouv.fr/definitions/zonages/>

CHAPITRE V

DISCUSSION ET CONCLUSION GENERALE

Présentation du chapitre V

Les travaux présentés dans les chapitres précédents ont permis de produire des outils pour d'une part, décrire et analyser la variabilité spatio-temporelle des émissions de NH_3 après applications d'engrais azotés sur les sols agricoles, et d'autre part prédire les taux d'émissions de NH_3 après applications d'engrais azotés sur les sols agricoles à partir de variables d'entrée relativement peu nombreuses et des temps de calcul courts. Dans ce chapitre, nous discutons en quoi les outils et les connaissances produits dans le cadre de cette thèse permettent de répondre aux objectifs opérationnels définis dans l'introduction de ce mémoire. Ce chapitre propose également des perspectives possibles à ce travail.

1. Capacité de CADASTRE_NH₃ à représenter la dynamique spatio-temporelle des émissions d'ammoniac

Nous avons développé l'outil CADASTRE_NH₃ qui est basé sur l'utilisation combinée du modèle Volt'Air et de bases de données géo-référencées. L'intérêt pratique de cet outil a été illustré dans le Chapitre II à partir de nombreuses simulations d'émissions de NH₃ pour l'année agricole 2005-06, à des échelles spatio-temporelles assez fines i.e. la PRA et l'heure. Les résultats obtenus révèlent d'importantes différences spatiales dans l'utilisation d'azote et dans les émissions de NH₃ qui en résultent. Les régions les plus utilisatrices d'azote (sous forme d'engrais de synthèse ou de PRO) et les régions les plus émettrices de NH₃ résultant de cette utilisation d'azote ont pu être facilement identifiées à partir des calculs de CADASTRE_NH₃. Mais, l'utilisation de CADASTRE_NH₃ a permis d'aller plus loin puisque cet outil a montré sa capacité à capturer les effets des interactions des facteurs pédologiques et/ou climatiques sur les émissions de NH₃ : par exemple, certaines régions faiblement (respectivement, fortement) utilisatrices d'azote sont identifiées comme fortement (respectivement, faiblement) émettrices de NH₃ en raison du pH du sol ou des conditions climatiques (voir Section 3.4, Chapitre II).

Les résultats montrent également que la dynamique temporelle des émissions est principalement liée au calendrier cultural : les pics d'émissions calculées correspondent aux périodes de fortes applications des engrais, en particulier en automne avec les applications de PRO après la récolte d'été et pendant la période des semis d'automne et aussi au printemps de février à juillet avec les applications d'engrais azotés de synthèse et de PRO pendant la période de croissance des cultures. D'où, l'intérêt de l'utilisation de CADASTRE_NH₃ pour révéler des dynamiques temporelles régionales des émissions de NH₃ liées à la distribution des périodes de fertilisation lesquelles sont différentes selon les régions (d'après nos résultats d'analyse des données d'enquêtes Pratiques Culturelles du SSP), et aussi selon les années en fonction des conditions climatiques.

Les émissions totales de NH₃ calculées avec l'outil CADASTRE_NH₃ sont plus faibles comparées aux inventaires nationaux français produits par le CITEPA, cette différence n'est pas négligeable et atteint 29% en 2005-06, la seule année où les données sur les pratiques culturelles étaient disponibles. Il serait bien de comparer les résultats des deux approches sur plusieurs années mais aussi à des mesures de concentrations en NH₃ pour pouvoir en tirer des conclusions plus robustes. L'outil CADASTRE_NH₃ rentre dans la catégorie Tier 3 des approches d'inventaires d'émissions de NH₃ proposées par le Guidebook EMEP (EMEP/EEA, 2016a, b). A l'heure actuelle, l'adoption de cet outil en France pour réaliser les inventaires nationaux est encore difficile notamment à cause de la rareté des données disponibles sur les pratiques culturelles (les inventaires nationaux sont réalisés chaque année et pour toutes les années à partir de 1990 (voire 1980) et nécessitent donc des données d'entrée actualisées par an) ainsi que la difficulté pour y accéder et pour traiter ces données.

L'introduction des données sur les pratiques de fertilisation azotée est l'une des principales originalités de notre approche. Les informations sur les pratiques de fertilisation azotée, notamment avec les produits résiduels organiques, à l'échelle nationale sont peu disponibles et difficiles d'accès. Dans cette étude, nous avons utilisé les données de l'enquête Pratiques Culturelles du Ministère de l'Agriculture pour l'année culturale 2005-06. A l'heure actuelle, ces enquêtes constituent les seules sources de données sur les pratiques de fertilisation azotée homogènes à

l'échelle nationale, mais auxquelles l'accès est limité et les restrictions liées aux secrets statistiques réduisent les niveaux de détail des extractions qu'on peut en faire. Toutefois, ces données ont été très utiles par rapport à l'objectif de développement de l'outil CADASTRE_NH₃ pour représenter spatialement et temporellement les émissions malgré le manque de certaines informations déterminantes dans la volatilisation, en particulier les informations sur l'application des techniques d'abattement (alors que certaines pourraient tout à fait être prises en compte dans le modèle), les types d'engrais de synthèse utilisés et les propriétés des produits résiduels organiques. Par contre, les données sur les types et propriétés des sols et les conditions climatiques sont généralement disponibles et relativement faciles d'accès. L'extrapolation de notre démarche dans un autre pays (ou zone) est conditionnée par la disponibilité des données d'entrée dans le pays visé. CADASTRE_NH₃ est un outil ayant de nombreuses capacités dans l'estimation et la description des émissions de NH₃ liées à la fertilisation azotée, mais ses besoins en termes de données d'entrée diversifiées et détaillées doivent être satisfaits pour pouvoir exploiter toutes ses capacités.

Les inventaires produits par l'outil CADASTRE_NH₃ peuvent être utilisés dans de nombreuses applications qui sont discutées dans les sections ci-dessous. Les bases de données spatialisées sur les types et les propriétés des sols, les surfaces des cultures, les pratiques culturales, les propriétés des engrais, les conditions météorologiques incluses dans CADASTRE_NH₃ peuvent être valorisées dans d'autres études/recherches nécessitant ces types d'informations.

2. Prédire les émissions d'ammoniac des engrais azotés avec des modèles simples

Nous avons développé des métamodèles dérivés du modèle de processus Volt'Air pour prédire les taux d'émissions de NH₃ liées à l'application des engrais azotés, avec des modèles répondant à des besoins de réduction soit des temps de calcul, soit du nombre de données d'entrée, soit les deux, mais conservant une meilleure robustesse que les modèles empiriques construits sur des jeux de données restreints.

Les métamodèles développés dans cette thèse sont de deux types : des métamodèles développés type d'engrais par type d'engrais (un métamodèle différent généré par type d'engrais) et des métamodèles prenant en compte l'effet du type d'engrais à travers les variables décrivant les principales propriétés physico-chimiques des engrais. Les deux types de métamodèles ont montré leur capacité à prédire les taux d'émission d'azote résultant de l'application des engrais azotés de synthèse et des PRO sur les sols agricoles, avec des qualités d'approximation plus ou moins grandes selon les situations. Les métamodèles séparés par type d'engrais s'avèrent plus précis (i.e., ont des erreurs de prédiction plus faibles par rapport aux taux d'émissions calculés par le modèle originel Volt'Air) comparés aux métamodèles prenant en compte tout type d'engrais (voir Chapitre IV). Les deux types de métamodèles ne peuvent pas être utilisés exactement de la même manière. Les métamodèles générés par type d'engrais doivent être utilisés uniquement pour les types d'engrais ayant des propriétés physico-chimiques identiques à ceux considérés lors de la sélection et de l'ajustement des métamodèles. Par contre, les métamodèles incluant les propriétés des engrais sont plus flexibles car ils sont capables d'estimer les taux d'émission pour de nouveaux engrais, différents de ceux initialement considérés lors de leur développement, dès lors que leurs principales propriétés physico-chimiques sont connues. Toutefois, les propriétés de ces nouveaux engrais devraient être comprises dans les gammes des valeurs couvertes par les huit engrais initiaux (Tableau 16, Chapitre IV), dans le cas contraire, les métamodèles prédisent des taux d'émission d'azote égaux à la limite

supérieure/inférieure des taux d'émission dans le jeu de données d'origine. Ceci est lié à la méthode utilisée, *Random Forest*. D'un côté, cette incapacité de prédire des valeurs plus grandes ou plus petites que le maximum et le minimum dans les données d'entraînement peut être considérée comme une limite de la méthode de méta-modélisation *random forest* mais d'un autre côté, l'extrapolation vers des limites constantes lorsqu'on va en dehors des données d'entraînement évite d'avoir des taux d'émission complètement aberrant comme l'on peut obtenir avec par exemple la méthode de régression linéaire ordinaire. Les deux types de métamodèles ont plusieurs caractéristiques communes, à savoir :

- Ces sont des outils simples et opérationnels à un coût d'utilisation nettement plus faible comparés au modèle mécaniste Volt'Air, ce qui peut s'avérer intéressant dans certains cas d'application. Ces métamodèles requièrent peu de variables d'entrée et ont des temps de calculs très courts de l'ordre de 1s pour environ 8 000 simulations.
- Ils sont capables de fournir des prédictions globalement proches de celles de Volt'Air, mais avec des niveaux d'erreur allant de 3 à 53% selon la zone géographique et le type d'engrais considéré.
- Les gammes de variation des taux d'émission d'azote simulées dans une région donnée par les métamodèles sont proches de ceux produits par Volt'Air. Il semble donc tout à fait possible de substituer Volt'Air par ces métamodèles dès lors que les estimations sont considérées à une échelle régionale.
- Du fait de leurs temps de calcul très courts, les métamodèles peuvent être facilement utilisés pour analyser la sensibilité des émissions à de nombreux facteurs d'entrée (changement des conditions climatiques, des pratiques culturales, etc.).
- Même si cette possibilité n'a pas été explorée dans cette thèse, il serait possible d'utiliser les métamodèles comme outil d'optimisation (par exemple trouver une dose qui permet de respecter un seuil minimal d'émissions).

La production croissante d'un large éventail de types d'engrais azotés rend les métamodèles prenant en compte les effets des propriétés physico-chimiques des engrais particulièrement attractifs. En effet, ces métamodèles prennent en compte la variabilité des caractéristiques des engrais et peuvent estimer les taux d'émission de nouveau type d'engrais sans avoir recours au modèle Volt'Air, dès lors que leurs propriétés physico-chimiques sont connues. Ce type de métamodèle pourrait être utilisé par exemple pour définir des conditions d'application de nouveaux engrais (exemple : les engrais à fort taux d'émission doivent être enfouis). De plus, certaines des propriétés des engrais requises par ces métamodèles sont faciles à mesurer dans tous les laboratoires d'analyse (pH de l'engrais, teneur en matière sèche, teneur en azote ammoniacal, teneur en azote uréique, teneur en azote nitrique, densité du brut).

Plusieurs méthodes de méta-modélisation, les plus communément utilisées dans la littérature, ont été comparées dans cette thèse : régression linéaire ordinaire, *Least Absolute Shrinkage and Selection Operator* (LASSO), *Partial Least Squares Regression* (PLSR), *Generalized additive models* (GAM) et *Random Forest* (RF). Le RF ainsi que la régression linéaire ordinaire sont les celles qui permettent d'avoir les métamodèles les plus performants pour approximer le modèle Volt'Air. D'autres méthodes auraient pu être testées telles que les méthodes basées sur le processus Gaussiens et les réseaux de neurones, mais l'éventail de méthodes considérées dans la thèse est déjà très large.

3. Vers un appui aux politiques de réduction des émissions d'ammoniac

L'outil CADASTRE_NH₃ et les métamodèles produits dans le cadre de cette thèse constituent des outils intéressants pour évaluer les potentiels de réduction des techniques d'abattement des émissions et appuyer les politiques de réduction des émissions de NH₃. Ces outils permettent d'explorer une grande diversité de scénarios caractérisés par diverses conditions météorologiques, pratiques culturelles, etc.

Les informations détaillées sur les inventaires spatio-temporels des émissions que l'on peut obtenir avec l'outil CADASTRE_NH₃ permettent d'identifier la contribution des différentes sources aux émissions nationales et de définir des approches permettant de réduire le plus efficacement possible les émissions en ciblant des échelles d'action plus fines, par exemple l'échelle régionale. Les techniques de réduction d'émission pouvant être évaluées avec nos outils comprennent notamment les changements dans la date d'application des engrais, la dose appliquée, le type et les propriétés des engrais appliqués. Parallèlement, l'estimation de l'intérêt et de l'efficacité de la mise en œuvre de techniques de réduction d'émission se base nécessairement sur les inventaires des émissions. CADASTRE_NH₃ permet donc non seulement d'améliorer les inventaires d'émission et de définir des leviers d'action pertinents mais aussi de comptabiliser les efforts de réduction mis en œuvre dans les pratiques de fertilisation azotée.

Une telle démarche reste malgré tout limitée par le manque d'informations précises sur certaines caractéristiques des techniques d'abattement des émissions de NH₃ (exemples : délai d'incorporation des engrais, profondeur d'incorporation, type de matériel d'épandage utilisé, etc.). Ces informations ne sont pas disponibles dans les données sources utilisées pour renseigner les pratiques de fertilisation utilisées dans cette thèse comme annoncé plus haut. Pourtant ces pratiques se mettent petit à petit en place et leur intégration dans les calculs des émissions peut avoir des conséquences non négligeables sur la quantité des émissions prédites. L'intégration de ces variables dans la construction des métamodèles permettrait d'une part d'étudier leur influence sur la volatilisation de NH₃ et offrirait une utilisation pratique plus poussée aux métamodèles en termes d'évaluation des actions de réduction des émissions basées sur des changements dans les pratiques culturelles. Les enquêtes Pratiques culturelles plus récentes menées par le SSP recensent les applications de ces techniques d'abattement des émissions. Ces informations seront intégrées dans les prochains calculs d'inventaires avec CADASTRE_NH₃ et les éventuelles futures versions des métamodèles.

4. Fournir des données/modules pour les outils d'aide à la décision et les modèles de qualité de l'air

Les calculs d'émissions de NH₃ peuvent être intégrés dans des outils d'aide à la décision utilisés pour raisonner la fertilisation azotée, à l'instar de l'outil SYST'N (Dupas et al., 2015; Parnaudeau et al., 2012). SYST'N évalue les pertes journalières d'azote sous forme NH₃, NO₃⁻ et N₂O dans les systèmes de cultures. Pour quantifier les pertes d'azote sous forme NH₃, SYST'N utilise un module de volatilisation de NH₃. A l'heure actuelle, ce module de volatilisation de NH₃ a été élaboré à l'aide de fonctions obtenues soit grâce à la bibliographie, soit grâce à des simulations de Volt'Air (cas de l'effet du pH du sol par exemple).

De même, les outils de calcul des émissions de NH_3 comme CADASTRE_ NH_3 peuvent être utilisés en données d'entrée d'émission de NH_3 pour les modèles de qualité de l'air tels PREV'AIR (Honoré et al., 2008; Rouil et al., 2009; www.prevoir.org) et CHIMERE (Bessagnet et al., 2004; Bessagnet et al., 2008). Ces modèles utilisent, entre autres, des estimations sur les émissions de NH_3 pour essayer de prédire les pics de pollution atmosphérique. A l'heure actuelle, ces modèles ne permettent pas de prédire avec précision les pics de pollution atmosphérique, en partie à cause de la faible disponibilité des données sur les émissions spatio-temporelles de NH_3 (Hamaoui-Laguel et al., 2014). Une meilleure description spatio-temporelle des données sur les émissions de NH_3 répondrait à ce besoin.

Malgré leur simplicité et leur opérationnalité, les métamodèles développés dans le cadre de thèse ne peuvent pas encore être utilisés comme module de volatilisation de NH_3 ni dans SYST'N ni dans PREV'AIR et CHIMERE. Les métamodèles développés dans cette thèse ne répondent pas au critère temporel requis par ces outils ; ce sont des métamodèles statiques permettant de simuler des émissions cumulées sur 30 jours après l'application des engrais.

5. Perspectives

Les perspectives possibles à ce travail sont nombreuses. Certains choix effectués lors des traitements des différents types de données d'entrée de l'outil CADASTRE_ NH_3 ont été guidés par des contraintes de temps de calcul. Par exemple : i) le type de sol et les conditions météorologiques de l'unité spatiale de simulation choisie, la PRA, sont définies par le type de sol majoritaire en surface dans la PRA et les variables météorologiques associées à une seule maille SAFRAN, la maille la plus proche du centroïde de la plus grande zone agricole de la PRA, ii) les types de PRO considérés correspondent aux seuls types les plus appliqués par culture et par région. L'impact de ces choix sur les émissions de NH_3 mérite d'être étudié, d'autant plus que dans certains cas, le type de sol majoritaire ou le type de PRO dominant ne représentent pas plus de la moitié des cas présents. Il apparaît donc utile de réaliser des analyses de sensibilité des émissions générées par CADASTRE_ NH_3 aux caractéristiques des sols, des climats et des engrais utilisés en entrée. Il serait également utile d'évaluer la précision des prédictions de CADASTRE_ NH_3 en confrontant par exemple ses estimations d'émissions de NH_3 à des mesures de concentrations en NH_3 .

Afin d'évaluer les performances des métamodèles à prédire les taux d'émission d'azote, il serait intéressant de les confronter à des données expérimentales. De même, il serait intéressant d'évaluer la capacité du métamodèle à prédire les taux d'émission d'azote pour les nouveaux engrais en confrontant les sorties des métamodèles avec i) les taux d'émission simulés par Volt'Air pour les nouveaux engrais et avec ii) des données expérimentales.

Les travaux de méta-modélisation présentés dans ce mémoire permettent de produire des métamodèles sans aucune contrainte sur les variables d'entrée car elles sont toutes considérées comme disponibles et accessibles pour faire tourner les métamodèles. Il serait intéressant de développer des métamodèles adaptés aux besoins et aux contraintes spécifiques des utilisateurs potentiels en intégrant uniquement les variables d'entrée auxquelles ils ont accès. Il est nécessaire pour cela de réaliser des enquêtes auprès des utilisateurs afin de mieux cerner leurs besoins et contraintes.

Pour pouvoir répondre aux besoins importants en termes d'informations sur les dynamiques temporelles des émissions, il serait intéressant de développer des métamodèles dynamiques dérivés du modèle Volt'Air capables de décrire la dynamique des flux de NH_3 liés à l'application des engrais azotés, facilitant ainsi le couplage de ces métamodèles avec d'autres outils.

Bien que ce travail de méta-modélisation se soit focalisé sur la France, les démarches de méta-modélisation proposées dans cette thèse peuvent être appliquées dans un autre pays ou une autre zone d'étude plus large (exemple : Europe) en se basant sur Volt'Air et des bases de données spécifiques au pays visé. D'un point de vue pratique, on pourrait utiliser directement les métamodèles développés pour la France dans d'autres pays ayant des conditions pédoclimatiques et agricoles voisines. Une telle stratégie est toutefois risquée, il semble préférable de générer des simulations avec Volt'Air spécifiquement pour les pays visés.

Références bibliographiques

- Bessagnet, B., Hodzic, A., Vautard, R., Beekmann, M., Cheinet, S., Honoré, C., Liousse, C., and Rouil, L. (2004). Aerosol modeling with CHIMERE - preliminary evaluation at the continental scale. *Atmospheric Environment* **38**, 2803-2817.
- Bessagnet, B., Menut, L., Aymoz, G., Chepfer, H., and Vautard, R. (2008). Modelling dust emissions and transport within Europe: the Ukraine March 2007 event. *Journal of Geophysical Research* **113**, 13.
- Dupas, R., Parnaudeau, V., Reau, R., Jeuffroy, M.-H., Durand, P., and Gascuel-Oudou, C. (2015). Integrating local knowledge and biophysical modeling to assess nitrate losses from cropping systems in drinking water protection areas. *Environmental Modelling & Software* **69**, 101-110. DOI: 10.1016/j.envsoft.2015.03.009.
- EMEP/EEA (2016a). "Air pollutant emission inventory guidebook 2016. Part B, Chapter 3.B Manure management." European Monitoring and Evaluation Programme/European Environment Agency. 62 pp.
- EMEP/EEA (2016b). "Air pollutant emission inventory guidebook 2016. Part B, Chapter 3.D Crop production and agricultural soils 2016." European Monitoring and Evaluation Programme/European Environment Agency. 41 pp
- Génermont, S., and Cellier, P. (1997). A mechanistic model for estimating ammonia volatilization from slurry applied to bare soil. *Agricultural and Forest Meteorology* **88** 145-167. DOI: 10.1016/S0168-1923(97)00044-0.
- Hamaoui-Laguel, L., Meleux, F., Beekmann, M., Bessagnet, B., Génermont, S., Cellier, P., and Létinois, L. (2014). Improving ammonia emissions in air quality modelling for France. *Atmospheric Environment* **92**, 584-595.
- Honoré, C., Rouil, L., Vautard, R., Beekmann, M., Bessagnet, B., Dufour, A., Elichegaray, C., Flaud, J.-M., Malherbe, L., Meleux, F., Menut, L., Martin, D., Peuch, A., Peuch, V.-H., and N., P. (2008). Predictability of European air quality: The assessment of three years of operational forecasts and analyses by the PREV' AIR system. *Journal of Geophysical Research* **113**.
- Letinois, L. (2012). Présentation de l'inventaire national spatialisé des émissions atmosphériques pour le suivi des substances de la Directive Cadre sur l'Eau. Rapport final. INERIS. 31 pp.
- Machet, J.-M., and Dubrulle, P. (2009). Fertilisation azotée des cultures : la nouvelle méthode AzoFert. *Journée d'information du 6 février 2009. Agroscope Changins-Wädenswil ACW*. 5 pp.
- Parnaudeau, V., Reau, R., and Dubrulle, P. (2012). A tool to assess N losses towards environment at the cropping system scale: the software Syst'N (in French). *Innovations Agronomiques* **21**, 59-70.
- Ramanantenasoa, M. M. J., Gilliot, J.-M., Mignolet, C., Bedos, C., Mathias, E., Eglin, T., Makowski, D., and Génermont, S. (2018). A new framework to estimate spatio-temporal ammonia emissions due to nitrogen fertilization in France. *Science of The Total Environment* **645**, 205-219.
- Rouil, L., Honoré, C., Vautard, R., Beekmann, M., Bessagnet, B., Malherbe, L., Meleux, F., Dufour, A., Elichegaray, C., Flaud, J.-M., Menut, L., Martin, D., Peuch, A., Peuch, V.-H., and Poisson, N. (2009). PREV' AIR: an operational forecasting and mapping system for air quality in Europe. *Bulletin of the American Meteorological Society* **90**, 73-83.

ANNEXES

A. ANNEXES OF CHAPTER II

Annex A1. A comparative evaluation of the EMEP Tier 2 EF and Volt'Air

The objective of this annex is to compare the model Volt'Air with the default Tier 2 NH₃ Emission Factor (EF) proposed by EMEP (EMEP/EEA, 2013a, b) and used by the current French inventory methodology implemented by the *Centre Interprofessionnel Technique d'Étude de la Pollution Atmosphérique* (CITEPA).

1. Material and Method

1.1. Experimental datasets

This section describes the experimental conditions for which Volt'Air simulations of ammonia (NH₃) emissions were compared to field measurements. Note that depending on the timing of the study, the versions of Volt'Air used may slightly differ, but the described processes remain the same.

Organic fertilizers

Smith et al. (2009) compared Volt'Air predictions to measurements of NH₃ emissions after pig manure application obtained in 27 trials using wind-tunnels for Eastern Canadian conditions described in Rochette et al. (2001), Chantigny et al. (2004), Smith et al. (2007) and Smith et al. (2008). Manure was both in solid form (farm yard manure, FYM) and in liquid form (anaerobically stored or anaerobically digested slurries), applied on three acidic sandy loam soils, under summer and fall climatic conditions (mean air temperature varying from 11 to 22 °C, with or without rain events, wind speed being imposed around 1 m s⁻¹), using several agricultural practices with contrasted application rates (30-180 m³ ha⁻¹), various soil surface covers (fall rye grain stubble, canola residues, bare soil, pasture), and two application techniques performed manually (surface application, incorporation).

Huijsmans et al. (2014) compared Volt'Air predictions to measurements after pig slurry applications obtained in 10 trials in The Netherlands using mass balance method, as described in Huijsmans et al. (2003). Slurries were applied on three types of soils (sand, sandy loam, clay loam), under cooler climatic conditions than Smith et al. (2009) with mean air temperature varying from 9 to 15°C, and windy conditions (mean wind speeds varying between 3 and 6 m s⁻¹), two soil surface covers (wheat stubble, bare soil) and including three application techniques performed using real agricultural machineries (broadcast application, incorporation, deep placement) for relatively low application rates (21-30 m³ ha⁻¹).

Garcia et al. (2012) compared Volt'Air outputs to NH₃ emission measurements after dairy cow slurry applications obtained in two trials using micrometeorological measurement methods in France for conditions encountered in Brittany and in Ile de France as described in Générumont and Cellier (1997) and in Loubet et al. (2010). Slurries were surface applied on bare soils using real agricultural machineries, with two types of soils (acidic silt loam and alkaline deep loam), under

spring windy conditions (mean air temperatures of 10 and 7°C respectively, mean wind speed of 3.0 and 3.8 m s⁻¹), with or without rainfall, for either a very high application rate (133 m³ ha⁻¹) or a medium one (35 m³ ha⁻¹), respectively.

Across these datasets, the measurements covered a very large range of NH₃ volatilization, i.e., from 1 to 81% of the total ammoniacal Nitrogen (TAN) applied. The mean and median values were 31% and 29% of TAN applied respectively, which correspond to the lowest value of the default Tier 2 EF of EMEP for livestock manure applied in the field (29% for swine, sows and piglets to 8 kg, see Table 17 below).

Synthetic fertilizers

Le Cadre (2004) compared Volt'Air outputs to measurements collected in four trials using wind-tunnels in the Ile de France region, for ammonitrate (NH₄NO₃) and nitrogen (N) solutions; fertilizers were applied on a bare clay loam soil with an alkaline pH of 8.2, under spring climatic conditions (mean air temperature of 9.4-9.8°C), with a 5 mm irrigation just before or at the end of the volatilization event, wind speed inside the wind-tunnel being imposed around 1 m s⁻¹; the fertilization rate was around 100 kg N ha⁻¹. Le Cadre et al. (2008) compared also Volt'Air to NH₃ volatilization measurements collected during a comprehensive experiment on the dynamics of water, carbon and nitrogen carried out in the Champagne Region in France, carried out between September 1994 and July 1995 (Gosse et al., 1999). The data are available in the Châlons Oilseed Rape Database (CORD) (<https://ecosys.versailles-grignon.inra.fr>). The soil was a grey rendzina, with the top-soil being a deep loamy textured calcareous soil with again an alkaline pH of 8.3; fertilizations were performed at the end of winter with a N solution at fertilization rates of 78 and 107 kg N ha⁻¹, respectively.

1.2. The EMEP Tier 2 methodology emission factors (EF)

The current French inventory methodology implemented by the CITEPA is based on the use of the EMEP 2013 Tier 2 methodology for the calculation of the NH₃ emissions as well from synthetic fertilizers application as from livestock manure management: it uses one default Tier 2 NH₃ EF for each type of fertilizer which were considered in the studies mentioned above (Table 17). The expression and units of the EF for manure and EF for synthetic fertilizers differ. For manure, the methodology is based on a mass flow of the TAN content of the manure throughout the whole manure management (building, storage, spreading).

Table 17: Default Tier 2 NH₃ EF proposed by EMEP 2013 for Tier 2 methodology for the calculation of the NH₃ emissions from synthetic fertilizers and from livestock manure management, in the case of field spreading (only fertilizers involved in the evaluation study are presented).

	EF for manure spreading % TAN applied	EF for mineral fertilizers kg NH ₃ kg ⁻¹ N applied
Livestock	Manure type	
Swine (sows and piglets to 8 kg)	Slurry	29
Swine (fattening pigs 8-110 kg)	Slurry	40
Swine	Solid	81
Cattle	Slurry	55
Synthetic fertilizers		
Ammonium nitrate (AN)		0.037
Calcium ammonium nitrate (CAN)		0.022
Ammonium solutions (UAN)		0.125

Source: (EMEP/EEA, 2013a, b).

1.3. Evaluation criteria

Seven statistical criteria were calculated to estimate the magnitude of the errors of the EMEP EF (Table 18) and those derived with the Volt'Air model; the Root Mean Square Errors (*RMSE*) (Eq. A1.1), the relative RMSE (*RRMSE*) (Eq. A1.2), the mean absolute error (*MAE*) (Eq. A1.3), the relative mean absolute error (*RMAE*) (Eq. A1.4), the efficiency (*Efficiency*) (Eq. A1.5), the coefficient of determination (*R*²) (Eq. A1.6), and the *Bias* (Eq. A1.7).

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2} \quad (\text{Eq. A1.1})$$

$$RRMSE = 100 \frac{RMSE}{\bar{O}} \quad (\text{Eq. A1.2})$$

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |O_i - P_i| \quad (\text{Eq. A1.3})$$

$$RMAE = 100 \frac{MAE}{\bar{O}} \quad (\text{Eq. A1.4})$$

$$Efficiency = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2}{\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2} \quad (\text{Eq. A1.5})$$

$$R^2 = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (P_i - \bar{P})(O_i - \bar{O})}{\sigma_P \sigma_O} \right]^2 \quad (\text{Eq. A1.6})$$

$$\text{Bias} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n O_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i = \bar{O} - \bar{P} \quad (\text{Eq. S1.7})$$

with O and P the observed and predicted values of EF, respectively, \bar{O} and \bar{P} the mean of observed and predicted values respectively, σ_O and σ_P the standard deviations of the observed and predicted values, respectively, and n the number of observed-predicted pairs.

The nature of the livestock was not specified in the experimental datasets used for pig manure. As EMEP/EEA distinguished two kinds of pig slurries with different EF (29% for sows and piglets to 8 kg and 40% for fattening pigs 8-110 kg), the two values were used successively, and were further denoted to as “EMEP EF min” and “EMEP EF max”.

2. Results

Table 18 summaries the results of the evaluation of the default Tier 2 NH₃ EF proposed by EMEP 2013 methodology and of Volt’Air.

Table 18: Evaluation of the estimated volatilization rate derived from Volt’Air model and the default Tier 2 NH₃ EF proposed by EMEP against the datasets in Smith et al. (2009b), Huijsman et al. (2014), Garcia et al. (2012) and Le Cadre (2004), Le cadre et al. (2008).

	<i>Number of data</i>	<i>RMSE</i>	<i>RRMSE</i>	<i>MAE</i>	<i>RMAE</i>	<i>Efficiency</i>	<i>Bias</i>	<i>R²</i>
Manure	25	% TAN applied	%	% TAN applied	%	≤ 1	% TAN applied	0-1
EMEP EF min		22	71%	17	55%	-0.27	- 3	0.01
EMEP EF max		24	78%	20	64%	-0.53	- 12	0.01
Volt’Air		13	41%	11	37%	0.57	1	0.75
Mineral fertilizer	7	kg NH ₃ kg ⁻¹ N applied	%	kg NH ₃ kg ⁻¹ N applied	%	≤ 1	kg NH ₃ kg ⁻¹ N applied	0-1
EMEP		0.080	68%	0.064	55%	-0.205	0.032	0.00
Volt’Air		0.068	58%	0.030	26%	0.016	0.048	0.18

Volt’Air better fits the observations than the EMEP EF, with lower *RMSE*, *RRMSE*, *MAE* and *RMAE* values. The modeling *Efficiency* measures agreement between simulated values and observations, and varies from 1 (perfect performance) to infinite negative value. The negative values calculated for EMEP EF mean that the mean of observations is a better predictor than the calculated EF. The slightly positive value for Volt’Air for mineral fertilizers means that its performance is similar to the mean of the observed values. The efficiency of Volt’Air is better for organic fertilizer

(i.e., 0.57). The values of R^2 confirm that Volt'Air fits better the data than EMEP, especially in the case of manure. The *Bias* is a criterion reflecting a systematic error: in the case of manure, it is positive but very small for Volt'Air, whereas it is negative and high for EMEP EF, indicating that this method overestimates NH_3 volatilization. In the case of synthetic fertilizers, it is positive for both EMEP EF and Volt'Air, but slightly higher with the latter approach.

3. Conclusion

The overall better performance of Volt'Air than the EMEP EF for these datasets justifies the use of Volt'Air in the proposed framework.

References

- Chantigny, M. C., Rochette, P., Angers, D. A., Massé, D., and Côté, D. (2004). Ammonia volatilization and selected soil characteristics following application of anaerobically digested pig slurry. *Soil Science Society of America Journal* 68, 306-312. DOI: 10.2136/sssaj2004.3060.
- EMEP/EEA (2013a). "Air pollutant emission inventory guidebook 2013: Crop production and agricultural soils". Technical report N° 12/2013, pp. 43.
- EMEP/EEA (2013b). "Air pollutant emission inventory guidebook 2013: Manure Management." Technical report N° 12/2013. pp. 65.
- Garcia, L., Générumont, S., Bedos, C., Simon, N. N., Garnier, P., Loubet, B., and Cellier, P. (2012). Accounting for Surface Cattle Slurry in Ammonia Volatilization Models: The Case of Volt'Air. *Soil Science Society of America Journal* 76, 2184. DOI:10.2136/sssaj2012.0067.
- Générumont, S., and Cellier, P. (1997). A mechanistic model for estimating ammonia volatilization from slurry applied to bare soil. *Agricultural and Forest Meteorology* 88, 145-167. DOI: 10.1016/S0168-1923(97)00044-0.
- Gosse, G., Cellier, P., Denoroy, P., Gabrielle, B., Laville, P., Leviel, B., Justes, E., Nicolardot, B., Mary, B., Recous, S., Germon, J. C., Hénault, C., and Leech, P. K. (1999). Water, carbon and nitrogen cycling in a rendzina soil cropped with winter oilseed rape: the Châlons Oilseed Rape Database. *Agronomie* 19, 119-124.
- Huijsmans, J. F. M., Hol, J. M. G., and Vermeulen, G. D. (2003). Effect of application method, manure characteristics, weather and field conditions on ammonia volatilization from manure applied to arable land. *Atmospheric Environment* 37, 3669-3680. DOI: 10.1016/S1352-2310(03)00450-3.
- Huijsmans, J. F. M., Holterma, H., Vermeulen, G. D., Stolk, A. J., and van Pul (2014). "Simulating emission of ammonia after liquid manure application on arable land; Preliminary performance assessment of the Volt'Air model for manure application conditions in the Netherlands." Plant Research International, Wageningen, The Netherlands. pp. 32.
- Le Cadre, E. (2004). "Modélisation de la volatilisation d'ammoniac en interaction avec les processus chimiques et biologiques du sol: le modèle Volt'Air." Doctoral thesis, ABIES ; UMR INRA INAPG Environnement et Grandes Cultures de Grignon. pp. 315. http://infodoc.agroparistech.fr/index.php?lvl=notice_display&id=48284
- Le Cadre, E., Générumont, S., Bedos, C., Recous, S., and Cellier, P. (2008). Adapting the mechanistic model volt'air to model ammonia volatilisation from industrial fertilisers applied to bare soil as

related to chemical and biological processes at the soil surface In "Open Science Conference on Reactive Nitrogen and the European Greenhouse Gas Balance", Ghent, Belgium.

- Loubet, B., Générmont, S., Ferrara, R., Bedos, C., Decuq, C., Personne, E., Fanucci, O., Durand, B., Rana, G., and Cellier, P. (2010). An inverse model to estimate ammonia emissions from fields. *European Journal of Soil Science* 61, 793-805. DOI: 10.1111/j.1365-2389.2010.01268.x.
- Rochette, P., Chantigny, M. H., Angers, D. A., Bertrand, N., and Cote, D. (2001). Ammonia volatilization and soil nitrogen dynamics following fall application of pig slurry on canola crop residues. *Canadian Journal of Soil Science* 81, 515-523. <http://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.4141/S00-044>
- Smith, E., Gordon, R., Bourque, C., and Campbell, A. (2007). Comparison of three simple field methods for ammonia volatilization from manure. *Canadian Journal of Soil Science* 87, 469-477. DOI: 10.4141/CJSS06038.
- Smith, E. L. (2008). "Evaluation of ammonia, nitrous oxide and odour emissions from surface applied liquid and solide swine manure". Doctor of Philosophy, Faculty of Forestry and Environmental Management, University of New Brunswick. pp. 199.
- Smith, E., Gordon, R., Bourque, C., Campbell, A., Générmont, S., Rochette, P., and Mkhabela, M. (2009). Simulating ammonia loss from surface applied manure. *Canadian Journal of Soil Science* 89, 357-367. DOI: 10.4141/CJSS0804.

Annex A2. Processing the cultural practices survey data to calculate N fertilization amounts and timing

This annex describes how the survey data of cultural practices conducted by the *Service de la Statistique et de la Prospective* (Department of Statistics and Forecasting of the French Ministry of Agriculture (SSP) for arable crops and grasslands during the crop year 2005-06 were used for CADASTRE_NH₃ framework development. The survey was carried out for 12 crops (soft wheat, durum wheat, barley, grain maize, forage maize, oilseed rape, sunflower, peas, sugar beet, potato, grass leys and intensive permanent grasslands) in 21 French regions (the Corsica region was excluded due to the unavailability of data from cultural practice surveys in this region during 2005-06). A total of 18,050 agricultural plots were surveyed across metropolitan France, accounting for about 0.3% (estimation from the *Land Parcel Identification System* (LPIS) data) of the total number of fields in France in 2006. However, the sampling plan was designed to reflect the regional representativeness of each crop and the dispersion of cultural practices per crop as well as to cover a significant proportion (about 90% for field crops) of the national area for each crop (AGRESTE, 2006). In this study, we only used data concerning the amounts of mineral and organic fertilizer applied and the period of application which was available at two weeks interval.

Data on cultural practices were aggregated at the French regional scale (~ 2,500,000 ha), i.e. at the scale of the *Nomenclature des Unités Territoriales Statistiques 2* (NUTS2). Regional cultural practices were then allocated to all *Small Agricultural Region* (SAR) belonging to the same region, assuming that practices were relatively homogeneous across the region. The aggregation methods were different for mineral and organic fertilization management as described below.

Data on mineral N-fertilization management were classified per crop and per region using a multivariate analysis including Multiple Correspondence Analysis (MCA) and Ascendant Hierarchical Classification (AHC) (Mignolet et al., 2007) on the three primary factorial axes based on Ward's distance (Ward, 1963). One to three classes of mineral N fertilization management per crop and per region were defined. Each of them was characterized by the following variables: total number of fertilizer applications, total amount applied, and for each application: the amount of the fertilizer applied that corresponds to the median of all quantities applied at the i^{th} application on fields belonging to the same class (unit: kg N.ha⁻¹), and the period of the application given in two weeks or in a month. In fact, if the interval of application involved fewer than three plots, it was combined with the two weeks period adjacent to it, in order to comply with the restrictions related to the processing of these confidential data. The relative proportions of the three most delivered mineral fertilizers per region (i.e. N solution, ammonium nitrate (NH₄NO₃) and urea for all regions) were derived from commercial fertilizer deliveries collected at the NUTS3 scale (French departments, ~ 600,000 ha) and provided annually by the *Union des Industries de la Fertilisation* (UNIFA). The information was smoothed over three crop years (2004-05, 2005-06 and 2006-07) to take into account of possible exceptional annual events impacting fertilizer sales. These proportions were then assigned equally to all crops in the same region. The three dominant types of mineral fertilizer accounted on average for 81% of the total amount of mineral fertilizer delivered during these three crop years. The remaining 19% was distributed homogeneously in accordance with the distribution of the three dominant fertilizers.

Data on organic fertilization management were classified per crop and per region by describing the 1st organic fertilizer application. This choice was made because organic fertilizer applications were characterized by very scattered periods throughout the crop year 2005-06 making it difficult to apply MCA and CAH techniques to these data. Furthermore, the percentage of plots receiving multiple applications was small compared to the total number of plots surveyed per crop and per region. 76% of the arable crop plots were not treated with organic fertilizers (78% for grasslands), 23% received one application (19% for grasslands), 1% received two applications (2% for grasslands) and less than 1% receive three or four applications (1% for grasslands). Only one class of organic fertilization management per crop and per region was defined. Each class was characterized by three variables: the type of the organic fertilizer most often applied during the crop year (minor types were assumed to be the same as the fertilizer the most often applied within each class of organic fertilization management), the amount of the organic fertilizer applied calculated as the weighted average of the application amounts for all fertilizer types within each class ($\text{kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$) and the period of the application, expressed as several two week intervals scattered throughout the crop year.

References

- AGRESTE (2006). Méthodologie Enquête sur les pratiques culturales en 2006. In "Agreste Chiffres et Données Agriculture", n° 200, pp. 11.
- AGRESTE (2010). Pratiques culturales 2006. In "Agreste Les Dossiers", n° 8 – juillet 2010, pp. 86.
- Mignolet, C., Schott, C., and Benoit, M. (2007). Spatial dynamics of farming practices in the Seine basin: methods for agronomic approaches on a regional scale. *Sci Total Environ* 375, 13-32. DOI:10.1016/j.scitotenv.2006.12.004.
- Ward, J. H. (1963). Hierarchical grouping to optimize an objective function. *Journal of the American Statistical Association* 58, 236CADASTRE_

B. ANNEXES OF CHAPTER III

Annex B1. List of the input variables in the selected metamodels

This annex contains two tables:

- Table 19 provides the full list of the input variables of the four metamodels selected by Small Agricultural Area (SAR)-by-SAR cross-validation;
- Table 20 provides the full list of the input variables of the seven metamodels selected by a year-by-year cross-validation.

Table 19: List of the selected input variables in the four metamodells selected by SAR-by-SAR cross-validation. LM2: ordinary linear models with quadratic and interaction terms. RF: random forest.

Metamodel number	1	2	3	4	
Type of fertilizer	N solution	Cattle farmyard manure		Pig slurry	
Geographical areas	France Bretagne Champagne-Ardenne Ile-de-France Rhône-Alpes	Bretagne	France Rhône-Alpes Ile-de-France Champagne-Ardenne	France Bretagne	
Types of metamodel: regional (R) or France (F)	F	R	F	F	
Metamodeling method	RF	LM2 + stepwise selection	RF	LM2 + stepwise selection + box-cox transformation of the output	
Score⁽¹⁾	Selected input variables				
1/4	Latitude	ns	ns	ns	x
2/4	(Latitude) ²	ns	x	ns	x
2/4	Longitude	ns	x	ns	x
2/8	(Longitude) ²	ns	x	ns	x
2/4	Date of N application	x	x	ns	ns
2/4	(Date of N application) ²	ns	x	ns	x
0/1	Dose of application	ns	na	na	na
0/1	(Dose of application) ²	ns	na	na	na
2/4	Soil pH	x	ns	ns	x
1/3	(Soil pH) ²	ns	na	ns	x
2/3	Bulk density	ns	na	x	x
1/3	(Bulk density) ²	ns	na	ns	x
2/4	Silt content	ns	x	ns	x
1/3	(Silt content) ²	ns	na	ns	x
1/4	Clay content	ns	x	ns	ns
1/3	(Clay content) ²	ns	na	ns	x
1/4	Organic carbon content	x	ns	ns	ns
0/3	(Organic carbon content) ²	ns	na	ns	ns
3/4	Initial water content	x	x	x	ns
1/4	(Initial water content) ²	ns	ns	ns	x
2/4	Minimum air temperature	ns	x	ns	x
1/4	(Minimum air temperature) ²	ns	x	ns	ns

4/4	Mean air temperature	x	X	x	x
2/4	(Mean air temperature) ²	ns	X	ns	x
2/4	Maximum air temperature	ns	X	ns	x
0/4	(Maximum air temperature) ²	ns	Ns	ns	ns
2/4	Relative air humidity	x	Ns	ns	x
1/4	(Relative air humidity) ²	ns	Ns	ns	x
4/4	Incident solar radiation	x	X	x	x
1/4	(Incident solar radiation) ²	ns	Ns	ns	x
4/4	Wind speed	x	X	x	x
1/4	(Wind speed) ²	ns	Ns	ns	x
4/4	Cumulative rainfall	x	X	x	x
2/4	(Cumulative rainfall) ²	ns	X	ns	x
1/4	Minimum air temperature * Cumulative rainfall	ns	Ns	ns	x
0/4	Mean air temperature * Cumulative rainfall	ns	Ns	ns	ns
1/4	Maximum air temperature * Cumulative rainfall	ns	X	ns	ns
2/4	Wind speed * Cumulative rainfall	ns	X	ns	x
1/4	Clay content * Cumulative rainfall	ns	X	ns	ns
1/4	Silt content * Cumulative rainfall	ns	X	ns	ns
1/2	Soil pH * Mean air temperature	ns	Na	na	x
1/2	Soil pH * Maximum air temperature	ns	Na	na	x
1/2	Soil pH * Minimum air temperature	ns	Na	na	x
1/3	Aquitaine region	x	Na	ns	ns
1/3	Auvergne region	x	Na	ns	ns
1/3	Basse-Normandie region	x	Na	ns	ns
1/3	Bourgogne region	x	Na	ns	ns
1/3	Bretagne region	x	Na	ns	ns
1/3	Centre region	x	Na	ns	ns
1/3	Champagne-Ardenne region	x	Na	ns	ns
1/3	Franche-Comté region	x	Na	ns	ns
1/3	Haute-Normandie region	x	Na	ns	ns
1/3	Ile-de-France region	x	Na	ns	ns
1/3	Languedoc-Roussillon region	x	Na	ns	ns
1/3	Limousin region	x	Na	ns	ns
1/3	Lorraine region	x	Na	ns	ns
1/3	Midi-Pyrénées region	x	Na	ns	ns

1/3	Nord-Pas-de-Calais region	x	Na	ns	ns
1/3	Pays-de-la-Loire region	x	Na	ns	ns
1/3	Picardie region	x	Na	ns	ns
1/3	Poitou-Charentes region	x	Na	ns	ns
1/3	Provence-Alpes-Côte-d'Azur region	x	Na	ns	ns
1/3	Rhône-Alpes region	x	Na	ns	ns
Number of selected variables ⁽²⁾		7 ⁽³⁾ /45 ⁽³⁾	21/33	6/40 ⁽³⁾	30/43 ⁽³⁾

⁽¹⁾ Score gives the number of times each input variable was selected. ⁽²⁾ The first number gives the number of selected input variables including quadratic and interaction terms, the second number gives the number of input candidates including quadratic and interaction terms used to build the metamodel (for the RF metamodels, this number corresponds to the number of input candidates used in the linear regression methods when selecting variables). ⁽³⁾ The categorical variable *Region* counts for a single variable. “ns” stands for not selected and “na” stands for not available, i.e., not available for selection because not used to build the metamodel.

Table 20: List of the selected input variables in the seven metamodells selected by year-by-year cross-validation. LM2: ordinary linear models with quadratic and interaction terms. RF: random forest.

Metamodel number	1	2	3	4	5	6	7	
Type of fertilizer	N solution		Cattle farmyard manure				Pig slurry	
Geographical areas	Bretagne	France Champagne-Ardenne Ile-de-France Rhone-Alpes	Bretagne	Champagne- Ardenne	Rhone-Alpes	France Ile-de-France	France Bretagne	
Origin of metamodel: regional (R) or France (F)	R	F	R	R	R	F	F	
Metamodeling method	LM2 + forward selection + box-cox transformation of the output	RF	LM2 + forward selection	LM2 + forward selection	LM2 + stepwise selection	RF	LM2 + stepwise selection + box-cox transformation of the output	
<i>Score</i> ⁽¹⁾ <i>Selected input variables</i>								
1/7	Latitude	ns	ns	Ns	ns	ns	ns	x
1/7	(Latitude) ²	ns	ns	Ns	ns	ns	ns	x
2/7	Longitude	ns	ns	Ns	ns	x	ns	x
2/7	(Longitude) ²	ns	ns	Ns	ns	x	ns	x
2/7	Date of N application	ns	x	Ns	ns	x	ns	ns
2/7	(Date of N application) ²	x	ns	Ns	ns	ns	ns	x
0/2	Dose of application	ns	ns	Na	na	na	na	na
0/2	(Dose of application) ²	ns	ns	Na	na	na	na	na
3/7	Soil pH	x	x	Ns	ns	ns	ns	x
1/5	(Soil pH) ²	na	ns	Na	ns	ns	ns	x
3/5	Bulk density	na	ns	Na	ns	x	x	x
2/4	(Bulk density) ²	na	ns	Na	na	x	ns	x
3/7	Silt content	ns	ns	Ns	x	x	ns	x
1/4	(Silt content) ²	na	ns	Na	na	ns	ns	x
2/7	Clay content	ns	ns	X	ns	x	ns	ns
2/5	(Clay content) ²	na	ns	Na	x	ns	ns	x
2/7	Organic carbon content	ns	x	Ns	ns	x	ns	ns
1/4	(Organic carbon content) ²	na	ns	Na	na	x	ns	ns
6/7	Initial water content	x	x	X	x	x	x	ns
2/7	(Initial water content) ²	ns	ns	Ns	ns	x	ns	x
3/7	Minimum air temperature	x	ns	Ns	ns	x	ns	x
1/7	(Minimum air temperature) ²	ns	ns	X	ns	ns	ns	ns

5/7	Mean air temperature	ns	x	Ns	x	x	x	x
3/7	(Mean air temperature) ²	x	ns	Ns	ns	x	ns	x
4/7	Maximum air temperature	ns	ns	X	x	x	ns	x
1/7	(Maximum air temperature) ²	ns	ns	Ns	x	ns	ns	ns
2/7	Relative air humidity	ns	x	Ns	ns	ns	ns	x
1/7	(Relative air humidity) ²	ns	ns	Ns	ns	ns	ns	x
7/7	Incident solar radiation	x	x	X	x	x	x	x
3/7	(Incident solar radiation) ²	ns	ns	X	ns	x	ns	x
5/7	Wind speed	ns	x	Ns	x	x	x	x
4/7	(Wind speed) ²	x	ns	X	ns	x	ns	x
7/7	Cumulative rainfall	x	x	X	x	x	x	x
3/7	(Cumulative rainfall) ²	x	ns	Ns	ns	x	ns	x
3/7	Minimum air temperature * Cumulative rainfall	x	ns	Ns	ns	x	ns	x
1/7	Mean air temperature * Cumulative rainfall	ns	ns	Ns	ns	x	ns	ns
3/7	Maximum air temperature * Cumulative rainfall	ns	ns	X	x	x	ns	ns
2/7	Wind speed * Cumulative rainfall	ns	ns	Ns	ns	x	ns	x
2/7	Clay content * Cumulative rainfall	ns	ns	X	ns	x	ns	ns
1/7	Silt content * Cumulative rainfall	ns	ns	Ns	ns	x	ns	ns
1/3	Soil pH * Mean air temperature	ns	ns	Na	na	na	na	x
1/3	Soil pH * Maximum air temperature	ns	ns	Na	na	na	na	x
1/3	Soil pH * Minimum air temperature	ns	ns	Na	na	na	na	x
1/3	Aquitaine region	na	x	Na	na	na	ns	ns
1/3	Auvergne region	na	x	Na	na	na	ns	ns
1/3	Basse-Normandie region	na	x	Na	na	na	ns	ns
1/3	Bourgogne region	na	x	Na	na	na	ns	ns
1/3	Bretagne region	na	x	Na	na	na	ns	ns
1/3	Centre region	na	x	Na	na	na	ns	ns
1/3	Champagne-Ardenne region	na	x	Na	na	na	ns	ns

1/3	Franche-Comté region	na	x	Na	na	na	ns	ns
1/3	Haute-Normandie region	na	x	Na	na	na	ns	ns
1/3	Ile-de-France region	na	x	Na	na	na	ns	ns
1/3	Languedoc-Roussillon region	na	x	Na	na	na	ns	ns
1/3	Limousin region	na	x	Na	na	na	ns	ns
1/3	Lorraine region	na	x	Na	na	na	ns	ns
1/3	Midi-Pyrénées region	na	x	Na	na	na	ns	ns
1/3	Nord-Pas-de-Calais region	na	x	Na	na	na	ns	ns
1/3	Pays-de-la-Loire region	na	x	Na	na	na	ns	ns
1/3	Picardie region	na	x	Na	na	na	ns	ns
1/3	Poitou-Charentes region	na	x	Na	na	na	ns	ns
1/3	Provence-Alpes-Côte-d'Azur region	na	x	Na	na	na	ns	ns
1/3	Rhône-Alpes region	na	x	Na	na	na	ns	ns
	Number of selected variables ⁽²⁾	10/38	10 ⁽³⁾ /45 ⁽³⁾	10/33	10/34	27/39	6/40 ⁽³⁾	30/42 ⁽³⁾

⁽¹⁾ Score gives the number of times each input variable was selected. ⁽²⁾ The first number gives the number of selected input variables including quadratic and interaction terms, the second number gives the number of input candidates including quadratic and interaction terms used to build the metamodel (for the RF metamodels, this number corresponds to the number of input candidates used in the linear regression methods when selecting variables). ⁽³⁾ The categorical variable *Region* counts for a single variable. “ns” stands for not selected and “na” stands for not available, i.e., not available for selection.

Annex B2. Correlations between the variables used in the metamodells

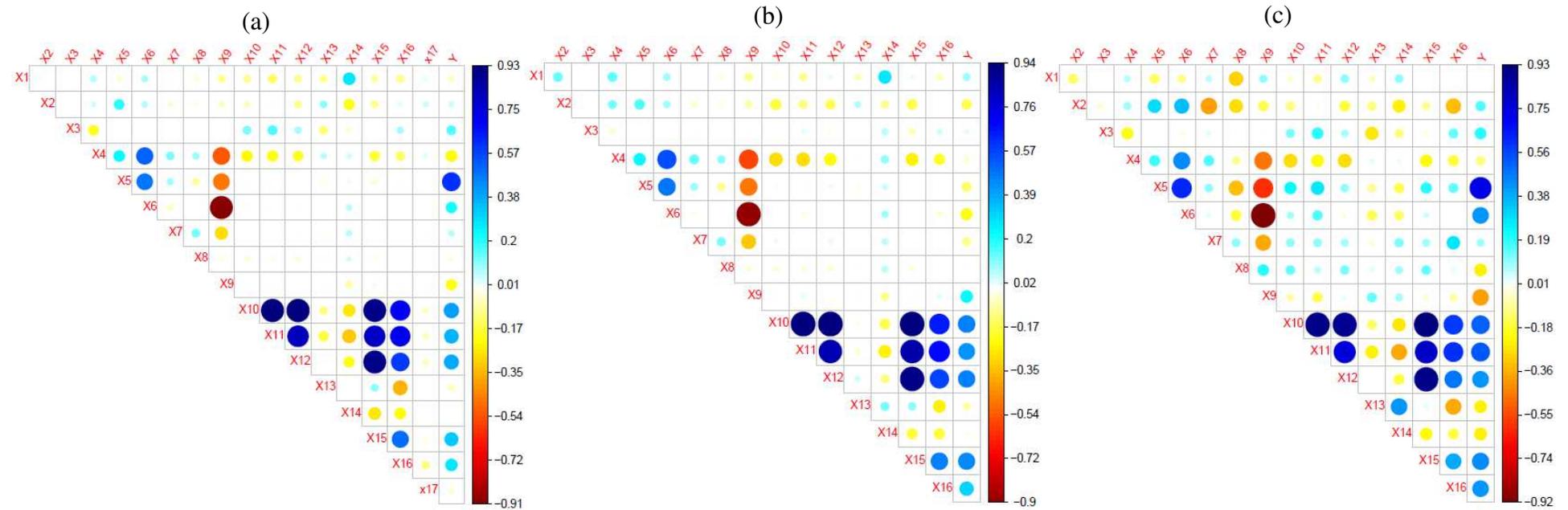


Figure 21: Correlations between the variables used in the metamodells for (a) N solution, (b) cattle FYM and (c) pig slurry for the time-period 30 days after application in France. The values of the correlation coefficients are represented by both the color and the size of the circles, i.e., the higher the values, the larger the circles, and the positive correlations are displayed in blue and the negative correlations in red. Y is the response variable (N emission rate in kg N.kg⁻¹ N) and Xi (1<i<17) the explanatory variables. X1: Latitude (°), X2: Longitude (°), X3: Date of N application (Number of days from the origin 01/01/2005), X4: Soil initial water content (g.kg⁻¹ of dry soil), X5: Soil pH, X6: Soil clay content (g.kg⁻¹ of dry soil), X7: Soil silt content (g.kg⁻¹ of dry soil), X8: Soil organic carbon content (g.kg⁻¹ of dry soil), X9: Soil bulk density (kg.m⁻³), X10: Mean air temperature (K), X11: Maximum air temperature (K), X12: Minimum air temperature (K), X13: Cumulative rainfall (mm), X14: Wind speed (m.s⁻¹), X15: Relative air humidity (%), X16: Incident solar radiation (W.m⁻²), X17: Dose of application (kg N.ha⁻¹). Several inputs have high positive correlation, especially the weather variables, and other inputs have high negative correlation, especially the soil characteristic variables. No input has very high correlation with the output; soil pH and the weather variables are the ones most correlated with the output.

Titre : Prise en compte de la variabilité spatio-temporelle des émissions d'ammoniac liées à la fertilisation azotée en France et développement de métamodèles prédictifs

Mots clés : Emissions d'ammoniac, Volt'Air, fertilisation azotée, CADASTRE_NH₃, inventaires spatio-temporels, métamodèles.

Résumé : Dans un contexte de réduction des impacts des pratiques agricoles sur la santé humaine et sur les écosystèmes, il est nécessaire de bien prendre en compte la volatilisation d'ammoniac (NH₃) dans les inventaires d'émissions, la compréhension du devenir de l'azote après fertilisation et la modélisation de la qualité de l'air. Cette thèse propose des nouveaux outils. Le premier outil, CADASTRE_NH₃, est basé sur le couplage du modèle de processus Volt'Air avec des bases de données géo-référencées sur les facteurs agro-pédoclimatiques à l'échelle nationale. Il permet de décrire et d'analyser la variabilité spatio-temporelle des émissions de NH₃ liées à la fertilisation azotée. La confrontation des résultats de l'outil CADASTRE_NH₃ avec les inventaires officiels français montrent de fortes convergences en ce qui concerne les quantités d'azote utilisé et les émissions de NH₃ en France pour l'année 2005-06, mais aussi des divergences notamment pour le cas des produits résiduels organiques.

Le deuxième type d'outils correspond aux métamodèles dérivés de Volt'Air pour prédire les taux d'émissions de NH₃ après application d'engrais azotés. Ces métamodèles présentent de nombreux avantages pratiques du fait de leur simplicité et opérationnalité. Ils ont des potentiels d'utilisation prometteurs pour accompagner la prise de décision en termes de conditions d'utilisation des engrais et également pour appuyer les politiques de réduction des émissions à travers par exemple la réalisation des tests de scénarios. Il serait cependant intéressant de confronter les outils développés dans le cadre de cette thèse avec des données expérimentales pour évaluer leur performance respective et valider l'ensemble de nos approches. Il serait également intéressant de développer des métamodèles dynamiques dérivés du modèle Volt'Air capables de décrire la dynamique des flux de NH₃ liés à l'application d'engrais azotés pour être intégrés comme modules simples de volatilisation de NH₃ dans des modèles agronomiques et atmosphériques.

Title : Taking into account the spatio-temporal variability of ammonia emissions from nitrogen fertilization in France and development of predictive metamodels

Keywords : Ammonia emission, Volt'Air, nitrogen fertilization, CADASTRE_NH₃, spatio-temporal inventory, metamodels

Abstract : In a context of reducing the impacts of agricultural practices on human health and ecosystems, it is necessary to better account for ammonia (NH₃) volatilization in the inventories of NH₃ emissions, the understanding of the nitrogen behavior after fertilization and the modeling of air quality. This thesis proposes new tools. The first tool, CADASTRE_NH₃ makes it possible to describe and analyze the spatio-temporal variability of NH₃ emissions from nitrogen fertilization. It combines the Volt'Air process-based model with geo-referenced databases on agro-soil-meteorological factors at the national level. The comparison of CADASTRE_NH₃ results with the official French inventories shows strong convergences regarding the quantities of nitrogen used and NH₃ emissions in France for the year 2005-06, but also divergences especially for the case of organic waste products.

The second type of tool corresponds to metamodels derived from Volt'Air for predicting NH₃ emission rates after nitrogen fertilizer applications. These metamodels have many practical advantages because of their simplicity and operability. They have promising potential uses to support decision-making in terms of fertilizer use conditions and also to support emission reduction policies through, for example, scenario testing.

However, it would be interesting to compare the tools developed in this thesis with experimental data to evaluate their respective performance and validate all our approaches. It would also be interesting to develop dynamic metamodels of Volt'Air that can describe the dynamics of NH₃ fluxes related to nitrogen fertilizer applications and to be integrated as simple modules of NH₃ volatilization in agronomic and atmospheric models.

