

Nitrate : un polluant de longue durée

André MARIOTTI (*)

NDLR : Publié avec l'aimable autorisation de l'auteur et de « Pour la Science »

La durée de résidence dans le sol de l'azote apporté par les engrais est très longue. Les nitrates qui polluent aujourd'hui les nappes aquifères résultent de nombreuses années de fertilisation.

L'azote, constituant des protéines et de nos gènes, et nutriment essentiel des plantes, est, avec l'eau et le carbone, l'élément dont le cycle naturel est le plus perturbé par les activités humaines. Sur la frange superficielle de la Terre, l'azote est principalement présent dans la molécule diazote, formée de deux atomes d'azote (N_2), qui entre pour quatre cinquièmes dans la composition de l'atmosphère (soit 39×10^{20} grammes d'azote). La fixation, transformation de cette molécule en, composés, organiques ou minéraux, où l'azote est combiné, était de l'ordre de 100 milliards de kilogrammes d'azote par an dans la période préindustrielle. Elle était principalement l'œuvre de bactéries, terrestres ou aquatiques, et des algues bleues. Aujourd'hui, les productions d'engrais, combustions et cultures de légumineuses ont plus que doublé la quantité fixée annuellement.

Cette perturbation a des conséquences dans l'atmosphère, localement, par la formation de *smog* et la chute de pluies acides dus à des excès d'oxydes d'azote gazeux, mais aussi à l'échelle globale : les bulles d'air piégées dans les glaces polaires enregistrent depuis le XIX^e siècle une augmentation de la concentration d'oxyde nitreux dans l'atmosphère, qui est actuellement de 0,3 pour cent par an. Dans ces glaces, notamment au Groenland, une augmentation de la concentration en nitrate a aussi été mesurée, de 40 parties par milliard vers 1750 à plus de 120 parties par milliard aujourd'hui.

La composition chimique des eaux souterraines ou de surface est aussi modifiée : elle contient de plus en plus de nitrate. Parmi les plus grands réservoirs d'eaux souterraines, beaucoup présentent des qualités chimiques ou bactériologiques satisfaisantes pour des usages domestiques, à l'exception d'un critère, le nitrate, dont la concentration dépasse la norme de potabilité de 50 milligrammes par litre, établie par l'Organisation Mondiale de la Santé. L'élévation de ces concentrations a commencé dès la fin des

années 1950 et, dans la plupart des régions du globe, elle se poursuit encore.

Le nitrate (ion négatif formé d'un atome d'azote et de trois atomes d'oxygène, NO_3^-) est au cœur du cycle de l'azote. Il est synthétisé dans le sol par l'action de bactéries qui transforment d'abord en ammonium (ion positif formé d'un atome d'azote et de quatre atomes d'hydrogène, NH_4^+) une partie de l'azote contenu dans les matières organiques mortes du sol (c'est la minéralisation), puis oxydent l'ammonium en nitrate (c'est la nitrification).

Le nitrate est stable en présence d'oxygène, dans les sols aérés que l'on peut cultiver. Il est chargé négativement et il n'est pas retenu par les colloïdes argileux ou organiques du sol, eux aussi chargés négativement : il est facilement dissous dans l'eau d'infiltration, qui l'entraîne dans les nappes aquifères. L'ion nitrate, fabriqué à partir de matières organiques, peut être retransformé en matières organiques (c'est la réorganisation) ; nutriment des plantes, il est aussi consommé par la biomasse des sols, bactéries ou champignons, et contribue, via ces micro-organismes, à la synthèse de matières organiques du sol, puis d'humus. Ces réorganisations, minéralisations et oxydations successives constituent le cycle interne de l'azote dans le sol (fig. 1).

La perturbation du cycle de l'azote dans les agrosystèmes est exemplaire des défis que l'agriculture du XXI^e siècle devra affronter. Depuis le début du XX^e siècle, en effet, la productivité agricole a augmenté grâce aux engrais et aux produits phytosanitaires, générateurs de pollutions des sols, des eaux et de l'atmosphère. Dans les prochaines années, nous devons maintenir la productivité, voire l'accroître encore, tout en réduisant ces pollutions.

Le cas des nitrates illustre l'intérêt de l'approche géochimique des questions d'environnement. Au-delà de l'identification chimique d'un composé polluant, nous déterminons deux données essentielles : l'origine du composé et son temps moyen de résidence dans le milieu. Nous avons ainsi montré que l'azote contenu dans les nitrates lessivés a été introduit dans le sol plusieurs années auparavant et que les

(*) André MARIOTTI est professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, à Paris, où il dirige l'UMR 7618 INRA/CNRS.

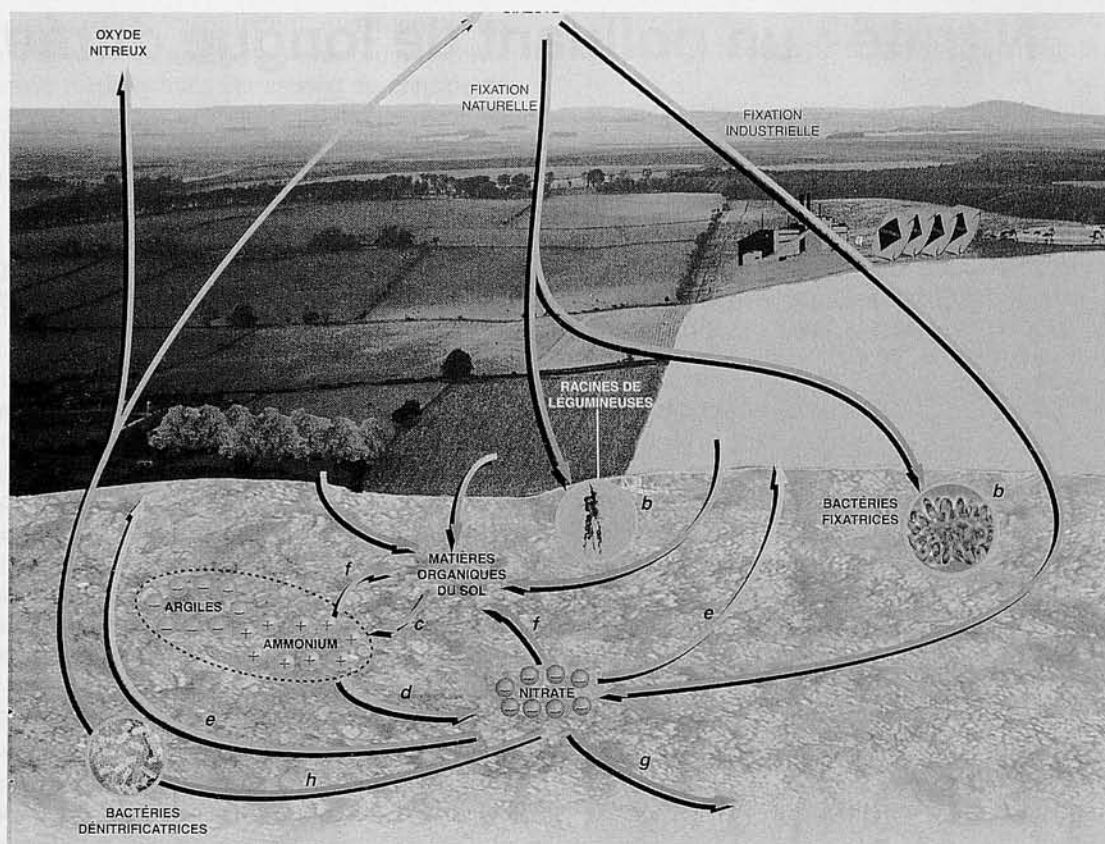


Figure 1.

Le cycle de l'azote a été fortement perturbé par la fixation artificielle du diazote atmosphérique en engrais (a). La quantité d'azote ainsi injectée dans le sol est le double de celle fixée naturellement, surtout par les racines des plantes légumineuses et par des bactéries du sol (b). L'azote est stocké dans les matières organiques du sol. Celles-ci sont minéralisées en ammonium (c), stabilisé par son association électrostatique avec les colloïdes argileux. La nitrification de l'ammonium (d), produit du nitrate, qui est assimilé par les plantes (e), réorganisé en matières organiques (f), lessivé dans la nappe aquifère (g), ou réduit par des bactéries dénitrifiantes (h). Le lessivage et la réduction de trop grandes quantités de nitrate sont à l'origine de pollutions, de l'eau mais aussi de l'atmosphère : la dénitrification produit du diazote, mais aussi de l'oxyde nitreux, gaz à effet de serre et destructeur de l'ozone stratosphérique.

matières organiques du sol en sont la principale source. Ces matières organiques du sol productrices de nitrates peuvent aussi les éliminer mais, dans le cycle très complexe de l'azote, on court sans cesse le risque de transférer vers l'atmosphère la pollution du sol et de l'eau : aussi les bilans écologiques raisonnables et les tentatives de dépollution prennent-ils en compte l'ensemble de la biosphère.

Les agriculteurs ne fertilisent pas trop

L'agriculteur est en grande partie responsable de l'accroissement des concentrations de nitrate dans les nappes aquifères. Toutefois, aujourd'hui, les agriculteurs savent épandre les engrais afin que les pertes restent faibles. Examinons, par exemple, le bilan azoté d'une culture de blé. Si l'objectif de production est de 85 quintaux à l'hectare, il convient de fournir à la plante 255 kilogrammes d'azote par hectare. Les matières organiques du sol en apportent une par-

tie par minéralisation et par nitrification, et le reste provient des engrais, principalement sous forme de nitrate et d'ammonium. Même lorsque la fertilisation azotée est bien gérée (analyse préalable des sols, mesure des reliquats d'azote avant la fertilisation, utilisation de modèles de fertilisation et de logiciels), des pertes se produisent : les eaux d'infiltration emportent des nitrates. Ces pertes ne dépassent généralement pas 30 kilogrammes d'azote par hectare et par an, soit 11,5 pour cent seulement de la quantité totale mise en jeu pour la culture. Peu de systèmes techniques fonctionnent avec aussi peu de pertes. Malheureusement, ces faibles pertes relatives, dissoutes dans la lame d'eau qui s'infiltre en climat tempéré, sont à l'origine d'une concentration de 53 milligrammes de nitrate par litre en moyenne, déjà supérieure à la norme de potabilité.

Comment réduire ces concentrations ? Les agriculteurs pourraient-ils réduire les pertes par une gestion encore meilleure de la fertilisation et un contrôle plus fin du cycle de l'azote dans le

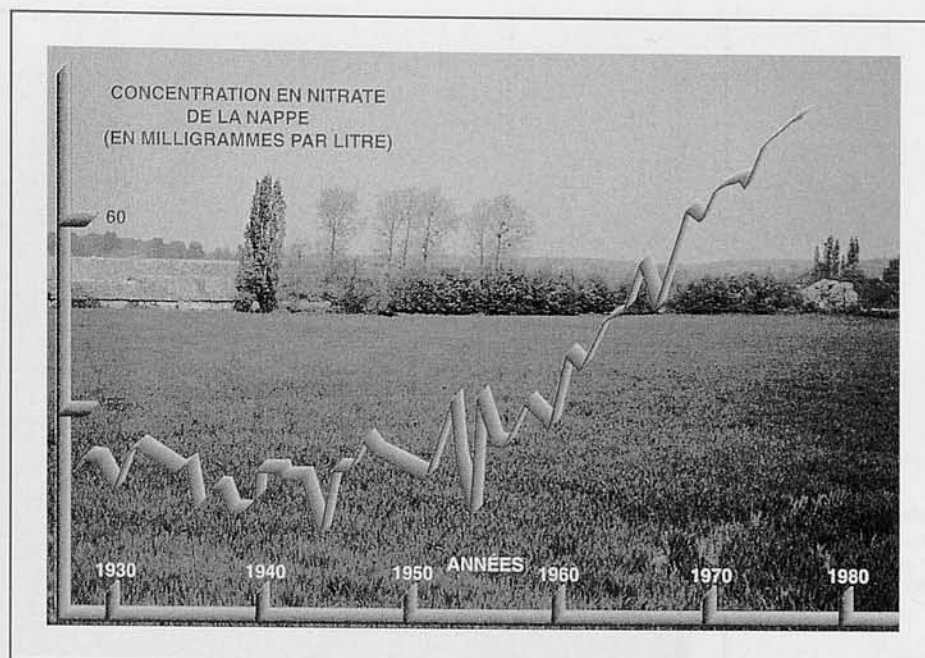


Figure 2.

La concentration en nitrate augmente dans la nappe aquifère de la Brie à cause de l'épandage d'engrais azotés. Bien que les agriculteurs maîtrisent mieux cet épandage depuis quelques années, la norme de potabilité de l'eau, de 50 milligrammes par litre, est dépassée, comme dans la plupart des régions de grande cultures.

sol ? C'est peu vraisemblable, pour deux raisons. D'abord, le lessivage des nitrates dépend beaucoup de paramètres incontrôlables, tels que la température ou la pluviométrie. Ensuite, les nitrates lessivés au cours d'une année donnée ne proviennent que pour une toute petite part du lessivage direct des engrais apportés cette année-là : leur origine principale est la matière organique du sol, qui stocke l'azote pendant très longtemps.

A la station INRA de Châlons-en-Champagne, avec Bernard NICOLARDOT, nous suivons les flux des minéraux qui sortent du sol dans les eaux d'infiltration, à l'aide de cases expérimentales. Il s'agit de cubes de sol non perturbé de deux mètres de côté, dont les flancs latéraux sont murés et dont le plancher est une plaque d'inox perforée : nous recueillons, dans un espace vide situé au-dessous, l'eau qui a traversé la case et nous l'analysons.

Chaque année, le sol est fertilisé en surface avec l'équivalent de 150 kilogrammes d'azote par hectare. En 1982, nous avons utilisé un engrais qui contenait un isotope stable de l'azote, rare dans le milieu naturel, l'azote 15 (dont le noyau atomique contient 15 protons et neutrons, au lieu de 14 dans la forme d'azote la plus répandue). Depuis 16 ans, des nitrates contenant ces atomes d'azote 15 ressortent de la case expérimentale à deux mètres de profondeur, à raison, chaque année, de 1 à 1,5 pour cent de l'apport initial de 1982 (fig. 3). La même expérience montre qu'un sel non réactif (qui n'est pas,

comme le nitrate, réorganisé dans le sol), tel le chlorure, appliqué dans les mêmes conditions, est éliminé en trois ou quatre ans.

L'azote apporté sous forme d'engrais et qui n'est pas consommé dans l'année par les plantes reste donc longtemps dans le sol. Il est réorganisé en matières organiques à renouvellement rapide qui participent au cycle interne de l'azote, que nous avons décrit au début de cet article. Les matières organiques se minéralisent progressivement, puis sont nitrifiées et elles libèrent des nitrates dans le milieu. Les nitrates lessivés proviennent donc en partie de fuites de ce cycle, qui surviennent à toute époque de l'année. Par exemple, l'hiver, si la température remonte et qu'il pleut, les bactéries qui assurent la minéralisation et la nitrification reprennent leur activité alors qu'aucune plante en période de forte croissance ne consomme le nitrate : celui-ci est emporté dans la nappe aquifère.

Des pertes faibles, mais durables

Sur 15 ans, alors qu'il sort en moyenne du sol 38 kilogrammes d'azote par hectare et par an sous forme de nitrate, la perte moyenne annuelle correspondant à l'apport de 1982 est de seulement 0,7 kilogramme d'azote par hectare. Chaque apport annuel est donc responsable d'une petite perte annuelle, mais pendant très longtemps : ces pertes s'additionnent, expliquant les grandes quantités de nitrate perdues après

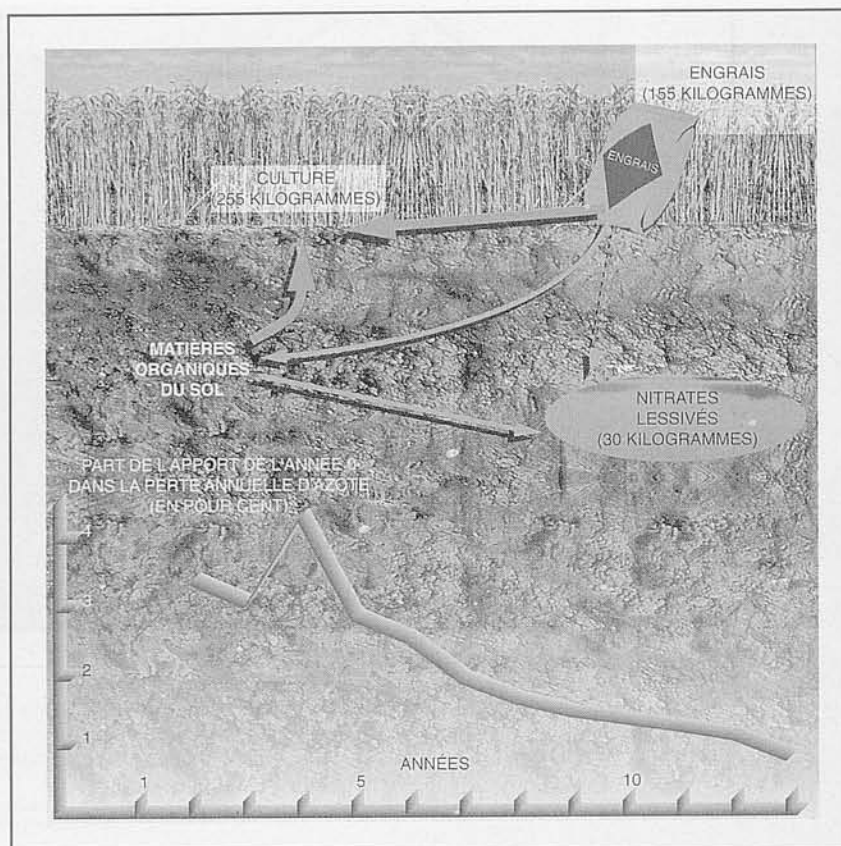


Fig. 3.

Les nitrates lessivés au cours d'une année ne proviennent que pour une faible part des engrais apportés cette année là. Ces derniers sont surtout utilisés par les plantes et réorganisés en matières organiques du sol (*en haut, les chiffres correspondent à une année*). La part, dans la perte annuelle, de l'azote apporté une année donnée décroît lentement au cours de ladouzaine d'années suivantes (*courbe*).

une quarantaine d'années de fertilisation régulière.

Cet énorme tampon de matière azotée que sont les matières organiques mortes du sol et l'humus (environ 50 000 milliards de kilogrammes d'azote sur Terre) est donc une source importante des nitrates lessivés, et qui les produit lentement. Nous ne comprendrons complètement le cycle de l'azote que lorsque nous aurons défini et caractérisé les différents types de matières organiques impliqués dans le cycle interne court (organisation et minéralisation), et que nous connaîtrons leur comportement à long terme et leurs interactions avec les transferts d'eau.

Nous pouvons toutefois dès à présent proposer une modélisation simple de l'accroissement des concentrations de nitrate dans les nappes, en additionnant les pertes correspondant aux apports annuels successifs (fig. 4). On obtient d'abord une période d'accroissement de la concentration en nitrate, puis cette concentration se stabilise : un nouvel équilibre dynamique, qui inclut les apports par l'homme, s'établit. On comprend mieux ainsi pourquoi la pollution azotée,

qui a débuté vers les années 1950, a mis tant de temps à s'installer.

Avons-nous atteint le nouvel équilibre ? Nous ne le savons pas. Nous ne savons même pas où nous en sommes de la courbe d'accroissement de la concentration en nitrate : au milieu ? en haut ? près de l'équilibre dynamique ? Cette modélisation démontre toutefois que même si l'on arrêta tout apport d'engrais, hypothèse absurde, le retour à l'état antérieur, durerait plusieurs décennies.

On comprend ainsi la déception apportée par des expérimentations de diminution à grande échelle des doses d'engrais. La variabilité inter-annuelle des pertes en azote est très grande : dans le meilleur des cas, il ne pleut pas, et il n'y a pas d'azote qui sort du sol, parce qu'il n'y a pas d'eau qui le quitte. Ainsi, pendant trois ou quatre années peu pluvieuses, les concentrations en nitrate n'augmentent plus dans des nappes à renouvellement rapide. Les promoteurs de ces expérimentations crient alors victoire, et... les concentrations remontent à la première pluie.

La lenteur de la production du nitrate est accompagnée de la lenteur de son transfert dans

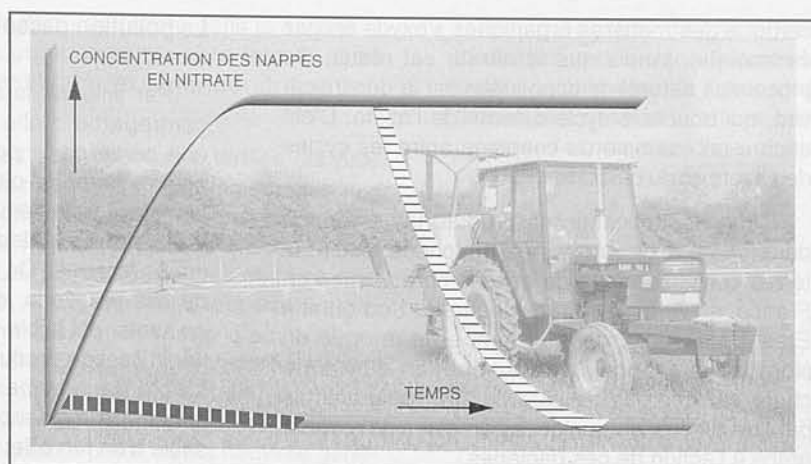


Figure 4.

La quantité de nitrate qui arrive chaque année dans une nappe aquifère (courbe) est la somme des pertes dues aux apports annuels successifs d'engrais (dont un élément est montré en vert). Lorsque l'on commence à utiliser des engrais, cette quantité augmente pendant plusieurs années, puis elle se stabilise : les pertes de nitrate compensent les apports. Le retour à l'équilibre antérieur (courbe), par la suppression des engrais, ne serait obtenu qu'après une longue durée.

le sous-sol au-dessus de la nappe. Ainsi, en Champagne, les profils de concentration du nitrate dans la zone du sous-sol non saturée en eau, au-dessus de la nappe de la craie, montrent que la progression des nitrates vers la nappe est d'environ un mètre en une année et demie. Les concentrations dans la partie supérieure du sous-sol non saturé étant plus élevées que dans la nappe, la concentration dans celle-ci va certainement s'accroître dans les prochaines années.

Les matières organiques, précieux réservoir d'azote

Que peuvent alors faire les agriculteurs ?

D'abord, ne pas aggraver la situation en préservant en priorité les matières organiques du sol. Pendant plusieurs décennies, cette préservation était un objectif des agronomes : ils croyaient que la concentration des sols en matières organiques était un paramètre essentiel de la fertilité. Puis cette pratique a été abandonnée : la fertilisation azotée a permis l'accroissement régulier des rendements tandis que les concentrations en matières organiques des sols cultivés chutaient. Ces matières organiques détruites sont parfois la source d'une bonne part des nitrates contenus aujourd'hui dans les nappes !

Ainsi, la teneur en matières organiques du sol de la prairie Nord américaine a diminué de 70 pour cent depuis son retournement en 1888 pour la culture du blé. L'incorporation de matières organiques venues du blé ne compense pas cette diminution. Notons d'ailleurs que le carbone de ces matières organiques détruites a été oxydé en dioxyde de carbone, gaz à effet de serre émis

dans l'atmosphère : ce n'est que l'une des nombreuses relations qui couplent les cycles de l'azote et du carbone.

Un autre exemple de dégradation du sol, naturelle cette fois, illustre le lien entre la destruction des matières organiques du sol et la concentration du nitrate dans la nappe sous-jacente. Ainsi la concentration du nitrate est-elle très élevée dans la nappe aquifère du Grand Erg, au Sahara. Dans les zones d'affleurement de la nappe, le nitrate précipite même en sels, encore utilisés il y a quelques décennies par des tribus touarègues pour la fabrication de poudre. Ces nitrates proviennent en grande partie de la minéralisation, puis de la nitrification, de l'azote contenu dans les matières organiques des sols qui s'étaient formés lors de la période dite pluviale, il y a 6 000 ans : la végétation et la faune se sont développées dans le Sahara, au moins localement, puis ont disparu à la suite d'importants changements climatiques et de l'aridification qui a conduit à la situation actuelle.

Au-delà de leur intervention dans le cycle de l'azote, les matières organiques du sol ont d'autres rôles : elles transportent, quand elles sont solubles, des micropolluants (pesticides, métaux lourds) et contrôlent en partie le devenir de ces molécules et de ces éléments dans le milieu naturel. Elles interviennent aussi sur la stabilité des sols et sur leur potentiel de résistance à l'érosion. Enfin, contenant beaucoup de carbone organique, à l'état réduit, elles sont des réducteurs, et réagissent chimiquement avec de nombreux composés dans le sol, notamment avec les nitrates. Ainsi, dans de nombreux milieux anaérobies, où il n'existe pas de dioxygène dissous, vivent des bactéries qui respirent l'oxygène de l'ion nitrate et transforment celui-ci en diazote : le

carbone des matières organiques s'oxyde en gaz carbonique, tandis que le nitrate est réduit. Ce processus naturel de dépollution est la dénitrification, qui boucle le cycle externe de l'azote. C'est encore un exemple du couplage entre les cycles de l'azote et du carbone.

Cette dénitrification se produit naturellement dans des eaux souterraines profondes, sous les terres cultivées, dans de très nombreux sites en France, en Angleterre, en Afrique du Sud ou aux Etats-Unis. Ainsi, dans la nappe de la craie du Nord de la France, la concentration du nitrate chute par endroits de plus de 100 milligrammes par litre à zéro, en quelques centaines de mètres, grâce à l'action de ces bactéries.

Dans la plaine de l'Allemagne du Nord, la concentration de nitrate dans les nappes est aussi souvent quasi nulle, en dépit d'une agriculture intensive. C'est, là encore, grâce à l'action de bactéries dénitrifiantes. Ces bactéries ont une action légèrement différente : elles réduisent les nitrates en oxydant des sulfures de fer (où le soufre est réduit), abondants dans le sol, et non pas le carbone réduit des matières organiques. La réaction libère ainsi des sulfates (où le soufre est oxydé). Depuis les années 1960, il n'y a pas d'augmentation de la concentration de nitrate dans les nappes, malgré une agriculture intensive, mais, en contrepartie, on y observe un accroissement régulier des concentrations en sulfate, qui se rapprochent dangereusement de la norme de potabilité pour ce composé.

La dénitrification se produit aussi en surface dans des zones humides, tels les sols engorgés des bordures boisées des grands fleuves. Là, sur quelques dizaines de centimètres de profondeur dans le sol et sur quelques dizaines de mètres latéralement, les eaux chargées de nitrates, lessivés latéralement, peuvent être dénitrifiées par des bactéries, qui oxydent simultanément du carbone en dioxyde de carbone. Cette dénitrification est efficace (trois kilogrammes d'azote par hectare et par jour) : la pollution est ainsi réduite avant que ces eaux de surface ne rejoignent les rivières et les fleuves.

Divers travaux ont montré que l'on peut facilement promouvoir la dénitrification par des bactéries dans les eaux souterraines peu profondes, par exemple dans des nappes alluviales : il suffit d'injecter dans la nappe polluée par les nitrates de petites quantités de carbone organique soluble, de l'alcool par exemple. Dans toutes les expériences, la dénitrification démarre, sous l'action des bactéries naturellement présentes dans le milieu, et devient très efficace. Toutefois, très rapidement, les pores de l'aquifère sont colmatés par les corps bactériens de la biomasse dénitrifiante qui se reproduit trop rapidement : à terme, l'eau circule plus mal, introduisant un dysfonctionnement hydraulique de la nappe.

La pollution passe de l'eau à l'air

Par ailleurs, la dénitrification naturelle a une contrepartie : elle transfère vers l'atmosphère une partie de la pollution du sol et de l'eau. Le nitrate, forme la plus oxydée, est transformé en diazote, forme réduite, par une chaîne de réactions qui produisent de nombreux composés intermédiaires. Or, le rendement de la dernière de ces réactions, qui transforme l'oxyde nitreux en azote, est faible dans de nombreux milieux. La dénitrification produit alors de l'oxyde nitreux, gaz stable dans la basse atmosphère (son temps moyen de résidence y est de 150 ans), responsable d'un fort effet de serre (six pour cent de l'effet additionnel depuis 1765) et qui contribue à la destruction de l'ozone dans la stratosphère, qu'il atteint à cause de sa longue durée de vie.

Ainsi, on cultive du colza pour produire du bio-carburant, afin d'économiser du combustible fossile et de rejeter moins de dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Mais cette culture nécessite des apports d'engrais, et elle est responsable, à certaines périodes de l'année, d'excédents de nitrate dans le sol. Des équipes de l'INRA de Grignon et de Dijon ont montré que la dénitrification naturelle peut alors se produire et émettre de l'oxyde nitreux, dont le fort effet de serre annihilerait le gain associé au dioxyde de carbone qui n'a pas été émis.

Quelles voies de recherche permettront-elles de relever le défi de l'agronomie écologique et économiquement rentable ? L'exemple de l'oxyde nitreux montre que nous devons prendre en compte l'ensemble des cycles biogéochimiques de la surface (cycles de l'eau, de l'azote, du carbone), dans le sol, dans la plante et dans l'atmosphère, ainsi que leurs couplages.

L'échelle naturelle d'étude de ces cycles est celle du bassin versant, voire de la région. Nous avons vu en effet que le fonctionnement écologique des agrosystèmes est couplé à celui des écosystèmes naturels qui les jouxtent : la dénitrification n'est que l'un des processus de dépollution qui se produisent dans les zones engorgées d'eau des bords de rivière.

En outre, les durées caractéristiques des cycles sont supérieures à l'année, donc à la période de la production végétale, et souvent en décalage avec celle-ci. Contrairement aux expériences de type agronomique, de courte durée, les expérimentations environnementales requièrent donc de longues durées, dans le cadre d'observatoires de terrain.

La compréhension des écosystèmes naturels guiderait aussi les efforts vers une agronomie à faible niveau d'intrant, notamment d'engrais. Ainsi, avec le laboratoire Fonctionnement et évolution des systèmes écologiques de l'Université Paris 6 et de l'Ecole normale supérieure, nous

avons étudié le cycle de l'azote dans la savane : celui-ci y est presque totalement fermé, sans pertes par lessivage et sans dénitrification notable.

Bien que les sols soient peu fertiles (ils produisent peu d'azote minéral, notamment de nitrate), la productivité atteint presque celle d'un champ de blé. Pourquoi n'y a-t-il pas de nitrate dans le sol ? Les plantes herbacées de la savane sont pérennes. Après leur mort, leur azote organique est minéralisé sous forme d'ammonium. L'ammonium, chargé positivement contrairement au nitrate, est retenu par l'argile et par l'humus ; il n'est pas lessivé, pas dénitrifié. Il est réutilisé, presque sans aucune perte, par la nouvelle génération de plantes. Il semble que les plantes empêchent le sol de nitrifier : elles possèderaient un système inhibiteur de nitrification, tel qu'en ont recherché, sans beaucoup de succès, les agronomes.

Pour remédier aux pollutions associées à l'azote, il reste à inventer de nouvelles pratiques dont nous savons que les résultats ne sont appa-

rents qu'après de nombreuses années. L'interdiction des chlorofluorocarbones, dont physiciens et chimistes de l'atmosphère ne nous présentent les premiers effets bénéfiques sur la couche d'ozone que dans plusieurs décennies, sera un exemple à suivre.

A.P. KINZING, R.H. SOCOLOW, *Human Impacts on the Nitrogen Cycle*, in *Physics Today*, novembre 1994.

A. MARIOTTI, *Dénitrification in situ dans les eaux souterraines : processus naturels ou provoqués : une revue*, in *Hydrogéologie*, vol. 3, pp. 43-68, 1994.

D. DENYS, A. MARIOTTI, J.C. MULLER, M. GRABLY, B. MARY, B. NICOLARDOT, *Utilisation conjointe de la lysimétrie et des techniques de marquage isotopique pour étudier le bilan de l'azote des sols cultivés*, in *Comptes rendus de l'Académie d'agriculture de France*, vol. 81, n° 4, pp. 131-162, 1995.

C. HÉNAULT, J.C. GERMON, *Quantification de la dénitrification et de émissions de protoxyde d'azote (N_2O) par les sols*, in *Agronomie*, vol. 15, pp. 321-355, 1995.

Vaclav SMIL, *Engrais et démographie*, in *Pour la Science*, septembre 1997.