

MONITORAGGIO DEI FLUSSI DI AMMONIACA DA TERRENI AGRICOLI: PROBLEMATICHE AMBIENTALI E STRUMENTALI

Ferrara R.M.

CRA-SCA Bari – Italia, rossana.ferrara@entecra.it

Abstract

Negli ultimi decenni molti studi si sono occupati di indagare il contributo dell'agricoltura ai cambiamenti climatici globali, prendendo in considerazione anche l'effetto dell'accumulo di azoto reattivo dovuto a un uso crescente di fertilizzanti azotati. Tale accumulo, non potendo essere naturalmente assorbito dall'ecosistema terrestre, determina problematiche ambientali quali acidificazione dei suoli, eutrofizzazione delle acque, cambiamento della biodiversità e formazione di aerosol con conseguente effetto sul clima. Si rende, quindi, necessario quantificare le perdite di nutrienti coinvolti nel ciclo dell'azoto al fine di ridurre l'impatto ambientale negativo. In particolare, le misure relative alle perdite gassose di ammoniaca (NH_3) in seguito all'applicazione di fertilizzanti organici e minerali richiedono particolari accorgimenti e rappresentano una sfida per la comunità scientifica. In tale ambito, si presenta una panoramica delle metodologie attualmente disponibili per il monitoraggio dei flussi di NH_3 nel continuo suolo-pianta-atmosfera, evidenziando le tecniche analitiche, le problematiche relative e i fattori bio-fisici che intervengono nel processo di volatilizzazione.

Le problematiche ambientali

L'incremento continuo della popolazione mondiale rende necessario un uso sempre crescente di fertilizzanti azotati al fine di garantire cibo sufficiente a parità di superfici coltivate. Ovviamente, l'aumento di disponibilità di azoto (N) risulta benefico per le piante, ma implica anche una maggiore quantità di N disponibile in processi di mobilità e perdita (Galloway *et al.*, 2004). L'alterazione del ciclo dell'N che ne consegue determina un accumulo di N reattivo nelle forme di N ossidato (NO , N_2O , NO_x , HNO_3 , etc.), ridotto (NH_3 , NH_4^+) e organico con molteplici impatti ambientali negativi (Galloway *et al.*, 2003). Considerando in particolare l'ammoniaca (NH_3), questo gas alcalino interviene nella formazione degli aerosol contribuendo al cambiamento climatico e alla produzione di PM_{10} con conseguenze sulla salute e sulla visibilità (Fowler *et al.*, 2004). Il deposito di NH_3 , inoltre, causa acidificazione dei suoli, alterazioni della biodiversità e eutrofizzazione delle acque (Erisman *et al.*, 2003).

La prima volta che la comunità scientifica si è interessata all' NH_3 risale al 1979 durante la convenzione di Ginevra. Nel 1999 *The Convention on Long-range Transboundary Air Pollution* fu estesa dal Protocollo di Gothenburg al monitoraggio e alla regolamentazione delle emissioni di NH_3 (<http://www.unece.org/env/lrtap/>). Tra le fonti maggiori, l'agricoltura è responsabile del 23% delle emissioni di NH_3 a livello globale (Bouwman *et al.*, 2002). Le percentuali relative al territorio europeo, parlano di oltre il 70% delle emissioni dovute all'agricoltura, con lo spargimento dei liquami responsabile del 30% seguito dall'uso dei fertilizzanti (Génermont *et al.*, 1998; Erisman *et al.*, 2003). Infatti, la maggiore fonte di perdite di NH_3 è la superficie libera delle soluzioni ammoniacali che si trovano in associazione con i liquami animali e i fertilizzanti azotati dissolti in acqua. Il processo di emissione dell' NH_3 si basa sul trasferimento di NH_3 dall'aria in contatto con la soluzione ammoniacale e l'aria libera sovrastante. Tale processo è particolarmente complesso e dipende da una serie di

fattori quali la concentrazione di NH_4^+ , la temperatura e il pH del mezzo, il tasso di evaporazione, la formazione della rugiada e il trasporto turbolento (Frenay *et al.*, 1983; Sommer *et al.*, 2003). Inoltre, la quantità di NH_3 emessa dipende dal tipo di fertilizzante, dal metodo di applicazione, dal tipo di suolo, dalle condizioni meteorologiche e dal tipo di copertura (Søgaard *et al.*, 2002; Sommer *et al.*, 2004; Huijsmans *et al.*, 2003). Per esempio, la volatilizzazione aumenta all'aumentare della temperatura e del pH, mentre diminuisce in presenza di precipitazioni (Lægread *et al.*, 1999).

Una panoramica sui fattori che intervengono in tale processo è data da Sommer e Hutchings (2001). Tuttavia, una modellizzazione sugli scambi di NH_3 nel sistema suolo-pianta-atmosfera richiede accurate misure che sono fondamentali per un'accurata quantificazione delle perdite di N per via gassosa, al fine di ottimizzare l'uso dei fertilizzanti e ridurre l'impatto ambientale. Vari progetti europei (i.a. www.nitroeuropa.com) hanno posto tra gli obiettivi delle loro ricerche l'implementazione di nuovi metodi di misura dell' NH_3 sia ad alto che basso costo, con lo scopo di creare reti di monitoraggio analoghe a quelle già esistenti per la CO_2 .

Le problematiche di misura

Tuttavia, la dinamica dell' NH_3 nel continuo suolo-pianta-atmosfera è ancora un problema aperto a causa dell'alto grado di incertezza delle poche misure a disposizione. In particolare, la natura altamente reattiva di questo composto azotato e la sua tendenza a formare forti legami idrogeno con l'acqua causano adsorbimento dell' NH_3 sulle superfici degli stessi analizzatori e tubi di campionamento con conseguente effetto memoria (Harper, 2005). In particolare, superfici umide possono essere pozzi per l' NH_3 , mentre strati umidi che evaporano possono essere sorgenti di NH_3 . Inoltre, l' NH_3 è estremamente variabile nel tempo, può avere sorgenti

puntiformi e la sua deposizione può essere di piccola entità. Si comprende, quindi, che l'uso del metodo delle camere per il monitoraggio dell' NH_3 è altamente discutibile a causa dell'effetto di alterazione del microclima e dei processi che avvengono nel suolo, tutti fattori che influenzano fortemente i processi che riguardano l' NH_3 (Fehsenfeld, 1995). L'approccio micrometeorologico, invece, si mostra adatto al monitoraggio dei flussi di NH_3 su lunghi tempi, garantendo le integrazioni su ampie aree (alcuni ettari) in maniera non intrusiva (Kaimal e Finningan, 1994; Denmead, 1983). Tra i metodi micrometeorologici applicati all' NH_3 , il metodo gradiente è il più diffuso, mentre l'applicazione dell'*eddy covariance* è stata limitata dalla mancanza di sensori sufficientemente precisi e veloci. Solo grazie allo sviluppo di analizzatori in grado di acquisire a 10 Hz, basati sulla *Tunable Infrared Laser Differential Absorption Spectroscopy* (Werle, 2004; Nelson *et al.*, 2004; Zanhiser *et al.*, 2005) si è potuto applicare la tecnica *eddy covariance* al monitoraggio di tale composto azotato. Tuttavia, la scarsa letteratura presente sull'argomento è indicativa delle difficoltà ancora legate a tale approccio, come commentato in Ferrara *et al.* in questo stesso volume.

Negli ultimi decenni, quindi, si è assistito ad una evoluzione dei metodi di misura della concentrazione dell' NH_3 , passando dalle trappole manuali alle trappole a diffusione (*denuder*) a effluente liquido usate nel sistema AMANDA (ECN, Petten, NL) (Wyers *et al.*, 1993; Dasgupta, 1993). Tale approccio è stato ampiamente utilizzato e questo ne ha consentito un perfezionamento. A questi metodi analitici che sfruttano la chimica del composto, si aggiungono i metodi basati sulla chemiluminescenza e i suddetti metodi ottici basati sulla spettroscopia infrarossa (Phillips *et al.*, 2001). Tuttavia, i costi proibitivi di quest'ultimi ne limitano l'impiego su ampia scala. Di qui, la necessità di sviluppare nuove metodiche e brevettare nuovi apparati grazie al finanziamento di progetti internazionali di larga portata.

Ringraziamenti

Ricerca finanziata da: Ministero delle Politiche Agricole, Alimentari e Forestali (Progetto AQUATER D.M. n. 209/7303/05 - Coord. Dr. M. Rinaldi); NinE - ESF Research Networking Programme "Nitrogen in Europe"; ACCENT - Biaflux (Network of Excellence funded by EC, FP6, PRIORITY 1.1.6.3 Global Change and Ecosystems: subproject Biosphere-Atmosphere Exchange of Pollutants).

Bibliografia

- Bouwman, A.F., Boumans, L.J.M. and Batjes, N.H., 2002. Estimation of global NH_3 volatilization loss from synthetic fertilizers and animal manure applied to arable lands and grasslands. *Global Biogeochemical Cycles*, 16 doi: 10.1029/2000GB001389.
- Dasgupta, P.K., 1993. Automated measurement of atmospheric trace gases. *Diffusion-based collection and analysis*. *Adv. Chem. Ser.*, 232: 41-90.
- Denmead, O.T., 1983. Micrometeorological methods for measuring gaseous losses of nitrogen in the field. In J.R. Freney and J.R. Simpson (Eds): *Gaseous loss of nitrogen from plant-soil systems*. Martinus Nijhoff/W. Junk, The Hague, 133-157.
- Erismann, J.W., Grennfelt, P., Sutton M., 2003. *The European perspective on nitrogen emission and deposition*. *Environ. Int.*, 29: 311 – 325.

- Fehsenfeld, F., 1995. Measurement of chemically reactive gases at ambient concentrations. In P.A. Matson and R.C. Harris (Eds): *Biogenic trace gases: measuring emission from soil and water*. Blackwell Science, Cambridge, England 206 – 258.
- Fowler, D., Smith, R.I., Sutton, M.A., Cape, J.N., Nemitz, E., Coyle, M., Muller, J., Milford, C., Famulari, D., Anderson-Dunn, M., Tang, Y.S., Storeton-West, R., Crossley, A., Harvey, F., Twigg, M., Riedo, M., Loubet, B., Vincent, K., Hayman, G., Choularton T., Beswick, K., 2004. *Acid Deposition Processes. Final report to the Department for Environment, Food and Rural Affairs*, 180 pp.
- Freney, J.R., Simpson, J.R., Denmead, O.T., 1983. Volatilisation of ammonia. In J.R. Freney and J.R. Simpson (Eds.): *Gaseous Loss of Nitrogen from Plan-Soil Systems*. Martinus Nijhoff, The Hague, 1 - 32.
- Galloway, J.N., Aber, J.D., Erismann, J.W., Seitzinger, S.P., Howarth, R.W., Cowling, E.B., Cosby B.J., 2003. *The Nitrogen Cascade*. *BioScience*, 53 (4): 341 -356.
- Galloway, J.N., Dentener, F.J., Capone, D.G., Boyer, E.W., Howarth, R.W., Seitzinger, S.P., Asner, G.P., Cleveland, C.C., Green, P.A., Holland, E.A., Karl, D.M., Michaels, A.F., Porter, J.H., Townsend, A.R., and Vörösmarty, C.J., 2004. *Nitrogen cycles: past, present, and future*. *Biogeochemistry*, 70: 153–226.
- Génermont, S., Cellier, P., Flura, D., Morvan, T., Laville, P., 1998. Measuring ammonia fluxes after slurry spreading under actual field conditions. *Atmos. Environ.*, 32 (3): 279-284.
- Harper, L.A., 2005. Ammonia: measurement issues. In J.L. Hatfield, J.M. Baker and M.K. Viney (Eds): *Micrometeorology in Agricultural systems*. Agronomy Monograph, 47. ASA, CSSA and SSSA, Madison, Wisconsin, Usa, 345-379.
- Huijsmans, J.F.M., Hol, J.M.G., Vermeulen, G.D., 2003. Effect of application method, manure characteristics, weather and field conditions on ammonia volatilization from manure applied to arable land. *Atmos. Environ.*, 37: 3669-3680.
- Kaimal, J.C., Finnigan, J.J., 1994. *Atmospheric boundary layer flows – their structure and measurements*. Oxford University Press, Oxford, 289 pp.
- Lægret, M., Bockman, O.C., Kaarstad, O., 1999. *Agriculture, fertilizers and the environment*. CABI Publishing, Wallingford (UK), 294 pp.
- Nelson, D.D., McManus, B., Urbanski, S., Herndon S., Zahniser M.S., 2004. High precision measurements of atmospheric nitrous oxide and methane using thermoelectrically cooled mid-infrared quantum cascade lasers and detectors. *Spectrochim. Acta A*, 60: 3325-3335.
- Phillips, V.R., Lee, D.S., Scholtens, R., Garland, J.A., Sneath, R.W., 2001. A review of method for measuring emission rates of ammonia from livestock buildings and slurry or manure stores, part 2: monitoring flux rates concentrations and airflow rates. *J. Agr. Eng. Res.*, 78 (1): 1-14.
- Sogaard, H.T., Sommer, S.G., Hutchings, N.J., Huijsmans, J.F.M., Bussink, D.W., Nicholson, F., 2002. Ammonia volatilization from field-applied animal manure - the ALFAM model. *Atmos. Environ.*, 36: 3309–3319.
- Sommer, S.G., Génermont, S., Cellier, P., Hutchings, N.J., Olesen, J.E., Morvan, T., 2003. Processes controlling ammonia emission from livestock slurry in the field. *Eur. J. Agron.*, 19: 465 - 486.
- Sommer, S.G., Hutchings, N.J., 2001. Ammonia emission from field applied manure and its reduction: review. *Eur. J. Agron.*, 15: 1-15.
- Sommer, S.G., Schjoerring, J.K., Denmead, O.T., 2004. Ammonia emission from mineral fertilizers and fertilized crops. *Adv. Agr.* 82, 557-622.
- Werle, P., 2004. Diode-laser sensors for in-situ gas analysis. In P. Hering, J.P. Lay, S. Stry (Eds): *Laser in Environmental and Life Sciences Modern Analytical Methods*, 345 pp, (ISBN: 3-540-40260-8).
- Wyers, G.P., Otjes, R.P., Slanina, J., 1993. A continuous-flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface exchange fluxes of ammonia. *Atmos. Environ.*, 27A: 2085–2090.
- Zahniser, M.S., Nelson, D.D., McManus, J.B., and Kebabian, P.L., 1995. Measurement of trace gas fluxes using tunable diode laser spectroscopy. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 351: 357-369.
- Zahniser, M.S., Nelson D.D., McManus J.B., Shorter J.H., Herndon S., Jimenez R., 2005. Development of a Quantum Cascade Laser-Based Detector for Ammonia and Nitric Acid. Final Report, U.S. Department of Energy, SBIR Phase II, Grant No. DE-FG02-01ER83139.