

Dinamica temporale della volatilizzazione dell'ammoniaca da terreni agricoli: misure micrometeorologiche su liquami e urea

Ferrara Rossana Monica^{1*}

Abstract: Anthropogenic activities are altering the nitrogen (N) cycle, causing accumulation of reactive forms of N in ecosystems with consequent environmental issues. Among reactive forms, ammonia (NH₃) is lost by agriculture sector following spreading of organic and inorganic N fertilizers. Nevertheless, NH₃ measurements in the continuum soil-plant-atmosphere is extremely complex due to the reactive and sticky nature of this compound. Moreover, NH₃ volatilization is strongly affected by many factors such as meteorological conditions, then applied measurement methods do not have to modify microclimate. Among available methods, the micrometeorological ones match this requirement, but their application to NH₃ needs specific studies. In particular, scientific community is working on double front for NH₃ monitoring: the development of new sensors, applicable on wide scale for monitoring in different conditions, and the applicability of direct and advance methods like eddy covariance (EC). In this study, by means of micrometeorological methods, the NH₃ volatilization process was investigated following (i) slurry spreading on bare soil (aerodynamic gradient method) and urea application on irrigated cropland (EC method). The dynamics of NH₃ volatilization are presented, highlighting the differences in term of duration and timetable.

Keywords: eddy covariance, Mediterranean environment, aerodynamic gradient method.

Riassunto: Le attività antropogeniche hanno alterato il ciclo dell'azoto (N), determinando un accumulo di forme reattive dell'N negli ecosistemi con conseguenti problematiche ambientali. Tra le forme reattive, l'ammoniaca (NH₃) viene prevalentemente persa nel settore agricolo in seguito all'applicazione di fertilizzanti azotati organici e di sintesi. Tuttavia, la natura particolarmente reattiva di tale gas rende la misura dei suoi flussi nel continuo suolo-pianta-atmosfera estremamente complessa. Inoltre, la dipendenza del processo di volatilizzazione dell'NH₃ da molteplici fattori, tra cui le condizioni meteorologiche, impone l'utilizzo di metodi di misura che non alterino il microclima. Tra i metodi attualmente disponibili, quelli micrometeorologici rispondono a tale esigenza, ma la loro applicazione all'NH₃ richiede studi mirati. In particolare, la comunità scientifica sta lavorando su un duplice fronte per il monitoraggio dell'NH₃: quello dello sviluppo di nuovi sensori, che possano essere applicati su ampia scala in modo da monitorare diverse realtà, e quello dell'applicabilità di metodi diretti e avanzati come l'eddy covariance (EC). In questo studio, mediante l'utilizzo di metodi micrometeorologici, si è indagato il processo di volatilizzazione dell'NH₃ in seguito all'applicazione di (i) liquame su suolo nudo (metodo gradiente aerodinamico) e di (ii) urea su coltura irrigata (metodo EC). Le dinamiche della volatilizzazione dell'NH₃ vengono presentate, evidenziandone le differenze in termini di durata e tempistica.

Parole chiave: eddy covariance, ambiente mediterraneo, metodo gradiente aerodinamico.

INTRODUZIONE

A partire dagli inizi del XX secolo, grazie alla scoperta del processo di Haber-Bosch che permette di convertire azoto (N) atmosferico non reattivo in ammoniaca (NH₃) reattiva, si è aumentato l'utilizzo di fertilizzanti azotati in grado di incrementare la produzione agricola a parità di superfici coltivate (Galloway *et al.*, 2003). Tuttavia, si stima che solo il 50% dell'N applicato venga effettivamente utilizzato dalle piante (FAO, 2001). L'eccesso di input azotati rispetto alle necessità effettive degli ecosistemi determina alterazioni del ciclo dell'N con accumulo di forme reattive (N_r) quali l'NH₃, l'ammonio (NH₄⁺), gli ossidi di azoto (NO_x), l'acido nitrico (HNO₃), l'os-

sido nitroso (N₂O) e composti organici come urea e proteine (Galloway *et al.*, 2004). Molteplici sono le conseguenze negative sull'ambiente attribuibili a tali accumuli. Galloway *et al.* (2003) parla di effetto a cascata (*N cascade*). Ad esempio, nel caso dell'NH₃, una catena di processi fa sì che un atomo di N rilasciato in atmosfera come NH₃ contribuisca attivamente alla formazione di aerosol e, quindi, PM₁₀ con conseguenze sulla salute e sulla visibilità; inoltre, lo stesso atomo una volta depositato al suolo, può incrementare l'acidità del suolo, influenzare la biodiversità e intervenire nei processi di eutrofizzazione delle acque (Erisman *et al.*, 2003). Di qui la necessità di investigare sui processi di perdita dell'N per via gassosa che, per quanto riguarda l'NH₃, vedono il settore agricolo e zootecnico quale fonte primaria di emissione (FAO, 2001). Si stima che a livello globale il 23% e il 14% delle emissioni di NH₃ siano

* Corresponding author e-mail: rossana.ferrara.entecra.it

¹ CRA - Unità di Ricerca per i sistemi colturali degli ambienti caldo-aridi (SCA), Bari (Italia).

imputabili rispettivamente all'uso di liquami e fertilizzanti sintetici (Bouwman *et al.*, 2002), attraverso il processo di volatilizzazione dell' NH_3 . Si tratta di un fenomeno durante il quale l' NH_3 si trasferisce dall'aria in contatto con la soluzione ammoniacale associata a liquami animali e fertilizzanti azotati disciolti in acqua, dove l' NH_4^+ è in equilibrio dinamico con l' NH_3 gassosa, all'aria libera sovrastante. Tale processo è guidato da molteplici fattori, spesso interagenti. Diversi studi hanno dimostrato la dipendenza del fenomeno dalla temperatura, dalla concentrazione di NH_4^+ , dal pH del mezzo, dal tasso di evaporazione, dalla formazione della rugiada e dal trasporto turbolento (ad es. Sommer e Hutchings, 2001; Sjøgaard *et al.*, 2002; Sommer *et al.*, 2003). Inoltre, la quantità di NH_3 emessa e la durata del processo di volatilizzazione dipendono dal tipo di fertilizzante, dal metodo di applicazione, dal tipo di suolo, dalle condizioni meteorologiche e dal tipo di copertura vegetale (Sjøgaard *et al.*, 2002; Huijsmans *et al.*, 2003; Sommer *et al.*, 2004).

Le operazioni di misura dell' NH_3 in atmosfera sono particolarmente complesse a causa del fatto che è un gas altamente reattivo, molto solubile in acqua e portato ad essere adsorbito da diversi materiali come le comuni plastiche (Harper, 2005). Nonostante queste difficoltà, negli ultimi decenni molti miglioramenti sono stati fatti nel settore della misura e dello sviluppo di nuove tecniche. Occorre fare una distinzione tra misure di concentrazione e di flussi di NH_3 . Attualmente, molti sensori sono disponibili per fare misure di concentrazione dell' NH_3 (Phillips *et al.*, 2001). Si passa dalle semplici e economiche trappole secche per monitoraggi su lunghe scale temporali (Sutton *et al.*, 2001), alle trappole a diffusione (*denuders*) a effluente liquido usate nel sistema AMANDA (ECN, Petten, NL) (Wyers *et al.*, 1993), fino ad arrivare ai sofisticati analizzatori basati sulla spettroscopia infrarossa con sorgenti laser a cascata quantica, i cosiddetti QC-TILDAS (*Quantum Cascade Tunable Infrared Laser Differential Absorption Spectroscopy*) in grado di acquisire 10 dati al secondo (Zanhisser *et al.*, 2005). Per quanto riguarda le misure dei flussi di NH_3 , si è passati dai metodi basati sul bilancio di N nel suolo, in cui non si faceva alcuna misura diretta di perdite di NH_3 , ai metodi micrometeorologici e delle camere. La necessità di non perturbare i fattori da cui la volatilizzazione dipende, rende i metodi micrometeorologici particolarmente adatti (Denmead, 1983; Kaimal e Finnigan, 1994).

La volontà di creare una rete di monitoraggio dei composti azotati analoga a quanto già esiste per l'anidride carbonica (CO_2), rende necessaria la messa a punto di sistemi non eccessivamente costosi, ma suf-

ficientemente robusti da poter essere utilizzati in svariate condizioni. Di qui, il moltiplicarsi di studi finalizzati anche alla realizzazione di nuove apparecchiature, con il supporto di progetti di portata internazionale (ad es. www.nitroeuropa.eu). Se da un lato si vogliono consolidare tecniche semplificate per aumentare il grado di utilizzabilità, dall'altro si cerca di approfondire metodologie sofisticate che diano risposte certe e descrivano rigorosamente i processi in gioco. Mentre alcuni metodi micrometeorologici, quali il gradiente aerodinamico (AGM), vengono ritenuti facilmente adoperabili per la misura dell' NH_3 e si sta lavorando sullo sviluppo di nuovi sensori di misura, l'applicazione del metodo *eddy covariance* (EC) al monitoraggio dell' NH_3 è considerata un obiettivo ambizioso e una sfida dalla comunità scientifica. Solo grazie allo sviluppo dei QC-TILDAS si è potuto applicare tale tecnica all' NH_3 , ma poca è la letteratura attualmente presente sull'argomento a conferma delle numerose difficoltà che riguardano l'abbinamento EC - NH_3 (Shaw *et al.*, 1998; Famulari *et al.*, 2005; Whitehead *et al.*, 2008; Brouder *et al.*, 2009). Altro elemento che emerge dalla letteratura è il limitato numero di studi sull' NH_3 in ambiente mediterraneo dove, comunque, le alte temperature in gioco dovrebbero creare le condizioni ideali per il processo di volatilizzazione dell' NH_3 (Rana e Mastrorilli, 1998; Sanz-Cobena *et al.*, 2008). In tale ambito si è sviluppato questo studio, in cui i flussi di NH_3 a seguito di (i) spargimento di liquami in ambiente umido - temperato e (ii) applicazione di urea in ambiente semi-arido sono stati misurati mediante l'approccio micrometeorologico. Qui viene presentato un confronto sulla dinamica della volatilizzazione di NH_3 nei due casi studio sopra menzionati, dando indicazioni sulle tecniche di misura applicate, soprattutto per ciò che concerne alcune novità e difficoltà incontrate. Il lavoro rientra nello studio condotto nell'ambito di un dottorato di ricerca (Ferrara, 2008).

MATERIALI E METODI

Siti sperimentali

Le due campagne sperimentali sono state condotte in ambiente umido-temperato (**Exp I**) e semi-arido (**Exp II**) rispettivamente in nord Europa (vicino Parigi) e sud Italia (vicino Bari).

Durante la campagna **Exp I** si sono monitorati i flussi di NH_3 a seguito dello spandimento superficiale di liquame bovino interrato dopo due giorni a circa 10 cm di profondità. Il campo sperimentale di circa 20 ettari era coltivato a mostarda che è stata sfalciata e sminuzzata il giorno prima che iniziasse lo spandimento, il 18 aprile 2008. La quantità totale di azoto applicato era di circa 76 kgNha^{-1} .

Campagna sperimentale	Velocità del vento	Direzione del vento	Temperatura dell'aria	Umidità relativa	Temperatura superficiale infrarossa	Radiazione globale incidente	Radiazione netta	Radiazione fotosinteticamente attiva incidente	Precipitazioni
	m s ⁻¹	deg / N	°C	%	°C	W m ⁻²	W m ⁻²	W m ⁻²	mm
Exp I	Anemometro a coppe (MCB, Courbevoie, France)	Banderuola potenziometrica W200P (Campbell Sci. Inc., USA)	Termocoppie ventilate 0.25 mm (T-type, copper-constantan)	Termoigrometro HMP-35 (Vaisala, FI)		Albedometro CM6 and CM11 (Kipp & Zonen, NL).	Net radiometro (NR LITE, Kipp & Zonen, NL)	Quantum sensor Li-190 (Licor, USA)	Pluviometro (Campbell Sci. Inc., USA)
Exp II	Anemometro a coppe (A100, Vector Inst., USA)	Banderuola potenziometrica W200P (Campbell Sci., Shepshed, UK)	termoigrometro (M100, Rotronic, USA)	termoigrometro (M100, Rotronic, USA)	sensore temperatura infrarossa (IRR PN, Apogee Ins., USA)	Albedometro (Li-200, LICOR, USA)	net radiometro (Q*6, REBS, USA)	Quantum sensor Li-190 (Licor, USA)	Pluviometro (ARG100, Campbell Sci., Shepshed, UK).

Tab. 1 - Variabili meteorologiche monitorate durante le due campagne sperimentale: prova su liquame in ambiente umido-temperato (Exp I) e su urea in ambiente semi-arido (Exp II). I relativi strumenti di misura adoperati vengono indicati. Tutte le variabili, tranne la pioggia, sono state monitorate a 2 m dal suolo.

Tab. 1 - Meteorological variables monitored during the two experimental campaigns: trial on slurry in humid-temperate climate (Exp I) and on urea in semi-arid climate (Exp II). The relative measurement devices are indicated. All variables, except rainfall, were monitored at 2 m above soil.

La campagna **Exp II** è stata svolta durante l'estate 2008 su un campo di circa 2 ettari coltivato a sorgo irrigato con un sistema ad aspersione. Urea per circa 240 kgNha⁻¹ è stata applicata in tre *tranche*. La quantità di fertilizzante adoperato è stata maggiorata rispetto alle comuni pratiche agricole della zona al fine di poter essere sicuri di misurare flussi di NH₃ e, quindi, verificare il funzionamento di nuove apparecchiature di misura messe in campo. Campioni di suolo sono stati prelevati periodicamente al fine di monitorare il pH, il contenuto idrico a 20 e 40 cm e il contenuto di NO₃⁻ e NH₄⁺.

In tabella 1 sono riportate le variabili meteorologiche monitorate durante le due sperimentazioni. In entrambe le prove tali variabili sono state misurate ad intervalli di 10 secondi e mediate su 30 minuti mediante un CR10X (Campbell Sci., Shepshed, UK).

Strumenti e metodi di misura dell'NH₃

In entrambi i casi è stato scelto l'approccio micro-meteorologico, rispondendo alla necessità di effettuare misure non invasive, su ampie aree (alcuni ettari) in maniera continuativa. In particolare, il metodo AGM e quello EC sono stati adoperati per **Exp I** e **Exp II**, rispettivamente. L'applicazione di tali metodi, tuttavia, richiede che siano soddisfatte delle condizioni: (1) stazionarietà dello scalare (es. gas, calore, vapore acqueo) o vettore (velocità del vento) che si vuole indagare, garantita scegliendo opportunamente i tempi di mediazione; (2) omogeneità su ampie superfici, per evitare gradienti e, quindi, trasporto lungo le direzioni orizzontali; (3) superfici in piano.

Il metodo AGM si basa sul concetto che il tra-

sporto verticale di un gas al di sopra una superficie avviene attraverso un processo di diffusione turbolenta del gas lungo il suo gradiente di concentrazione. Risultano, quindi, necessarie misure dirette di concentrazione del gas a diverse altezze rispetto alla superficie e la conoscenza di un opportuno coefficiente di diffusione turbolenta (K) che può essere ricavato con diversi approcci, tra cui quello aerodinamico (Denmead, 1983). Quest'ultimo definisce il K mediante misure di velocità del vento e temperatura a più altezze, prendendo in considerazione la stratificazione degli strati bassi dell'atmosfera mediante le correzioni di stabilità derivate dalla teoria di Monin-Obukhov (1954). L'approccio seguito in questo studio è quello sviluppato da Sutton *et al.* (1993), in cui il flusso del gas (F_χ) è dato da:

$$F_\chi = -u_* \chi_* \quad (1)$$

con u_* velocità di frizione e χ_* parametro di "scaling" per la concentrazione χ , dato da:

$$\chi_* = k \frac{\partial \chi}{\partial [\ln(z-d) - \Psi_H]} \quad (2)$$

Nell'equazione (2) k è la costante di von Karman (0.41), z e d sono l'altezza al di sopra della superficie e il piano di spostamento nullo, Ψ_H la funzione di stabilità calcolata mediante la lunghezza di Monin-Obukhov. In questo studio, la concentrazione di NH₃ è stata misurata mediante un sistema gradiente aerodinamico innovativo denominato ROSAA (Robust and Sensitive Ammonia Analyzer) (Loubet *et al.*, 2008), messo in campo per la prima volta pro-

prio durante la sperimentazione **Exp I**. Tale sistema è in grado di misurare flussi di NH_3 in condizione di elevate emissioni (maggiori di $1 \mu\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$) e basse deposizioni (minori di $50 \text{ ngm}^{-2}\text{s}^{-1}$), autocalibrandosi. Il principio di base è quello dei *denuders* a effluente liquido con cattura dell' NH_3 mediante una soluzione acida che converte NH_3 in NH_4^+ ; la concentrazione di quest'ultimo viene determinata mediante un dispositivo che fa misure di conducibilità elettrica, accoppiato a una membrana semipermeabile (ECN, Netherlands). Il sistema è in grado di monitorare contemporaneamente la concentrazione dell' NH_3 a tre livelli dal suolo (0.3; 0.7 e 1.50 m) ogni 30 minuti. Dettagli relativi al sistema ROSAA, ai test di laboratorio e ai risultati sperimentali possono trovarsi in Personne *et al.* (2007) e Ferrara (2008).

Il metodo EC si basa sul concetto che il trasporto di uno scalare avviene attraverso il moto turbolento dell'atmosfera che sposta le particelle di aria da un livello ad un altro (Kaimal e Finnigan, 1994). Quindi, il trasporto verticale del gas si ottiene correlando il valore istantaneo della componente verticale della velocità del vento (w) e quello della concentrazione del gas (χ) che devono essere misurati ad una opportuna altezza. La densità di flusso verticale è data da:

$$F = \overline{w\chi} = \overline{w}\overline{\chi} + \overline{w'\chi'} \quad (3)$$

dove alle due variabili si è applicata la decomposizione di Reynolds ($a = \bar{a} + a'$). La barra sopra al prodotto rappresenta la media su un appropriato periodo di tempo (15 min – 1 ora), mentre l'indice ' indica la deviazione dalla media delle variabili considerate (varianza). Al flusso concorreranno vortici (*eddy*) di varie dimensione e tempi di vita, quindi, per garantire la maggior parte possibile dello spettro della turbolenza efficace per il trasporto è necessario che le frequenze di campionamento siano elevate. È necessario disporre di sensori in grado di fare misure a frequenze dell'ordine di 5-10 Hz, sia per la componente vento (anemometri sonici) sia per lo scalare in questione. L'applicabilità di tale metodo, quindi, dipende dalla disponibilità di analizzatori veloci che, ad esempio, per il vapor acqueo (H_2O) e la CO_2 sono presenti già da molti anni sul mercato. Se da un lato si può affermare che l'EC è ormai una tecnica consolidata per il monitoraggio di H_2O e CO_2 (Baldocchi, 2003), dall'altro le difficoltà di realizzazione di sensori veloci per l' NH_3 hanno tardato l'applicazione dell'EC a tale gas e molti sono ancora i problemi da risolvere. In particolare, confronti con altri metodi di misura dei flussi di NH_3

	Rg max (Wm^{-2})	T ($^{\circ}\text{C}$)	RH (%)	U (ms^{-1})
Exp I	761	-0.5 ± 15.0	32.2 ± 96.4	0.4 ± 10.2
Exp II	945	16.1 ± 34.7	23.6 ± 92.7	0.3 ± 6.5

Tab. 2 - Valore massimo orario misurato della radiazione globale incidente (Rg max) e intervallo di valori osservati per la temperatura dell'aria (T), l'umidità relativa (RH) e la velocità del vento (u) a 2 metri dal suolo in entrambe le sperimentazioni: prova su liquame in ambiente umido-temperato (Exp I) e su urea in ambiente semi-arido (Exp II).

Tab. 2 - Maximum hourly value of incident global radiation (Rg max) and range of observed values of air temperature (T), relative humidity (RH) e wind speed (u) at 2 m above soil during the two experimental campaigns: trial on slurry in humid-temperate climate (Exp I) and on urea in semi-arid climate (Exp II).

hanno evidenziato sottostime, anche dell'ordine dell'80%, nei flussi misurati tramite EC sia in esperimenti in campo che in laboratorio (Whitehead *et al.*, 2008; Brodeur *et al.*, 2009). Tra i problemi da risolvere, si deve ricordare la forte limitazione dovuta all'adsorbimento dell' NH_3 sulle pareti del tubo di campionamento: quest'ultimo determina smorzamenti delle fluttuazioni del gas alle alte frequenze, con conseguente sottostima dei flussi che possono essere valutate (ad es. Massman, 2000).

Il sistema EC utilizzato durante la prova **Exp II** era posto a 1.50 m dal suolo ed era costituito da un anemometro sonico Gill R2 (Gill Instruments Ltd, UK) e un analizzatore veloce per l' NH_3 sviluppato dall'Aerodyne, il compact QC-TILDAS-76 SN002-U (Aerodyne Research Inc, USA).

Durata della sperimentazione

La durata effettiva della campagna sperimentale **Exp I** è stata di circa 10 giorni, ma le emissioni di NH_3 in seguito allo spandimento di liquame si sono esaurite nel giro di 3 giorni, portandosi a valori di concentrazione dell' NH_3 inferiori ai limiti di rilevanza degli strumenti messi in campo.

La prova **Exp II** è durata 13 giorni (dal 17 al 29 luglio) ed è stata interrotta a causa di problemi tecnici del QC-TILDAS non rapidamente risolvibili. In particolare, si è verificato una riduzione dell'ampiezza del segnale in uscita dal QC-TILDAS causata da un disallineamento degli specchi del banco ottico e un accumulo di detriti all'interno della cella di campionamento. Le procedure di allineamento e pulizia della cella sono laboriose e non eseguibili direttamente in campo, quindi, si è dovuto rimuovere lo strumento dal sito sperimentale prima della fine della prova.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le condizioni meteorologiche registrate durante le due campagne sperimentali sono riassunte in ta-

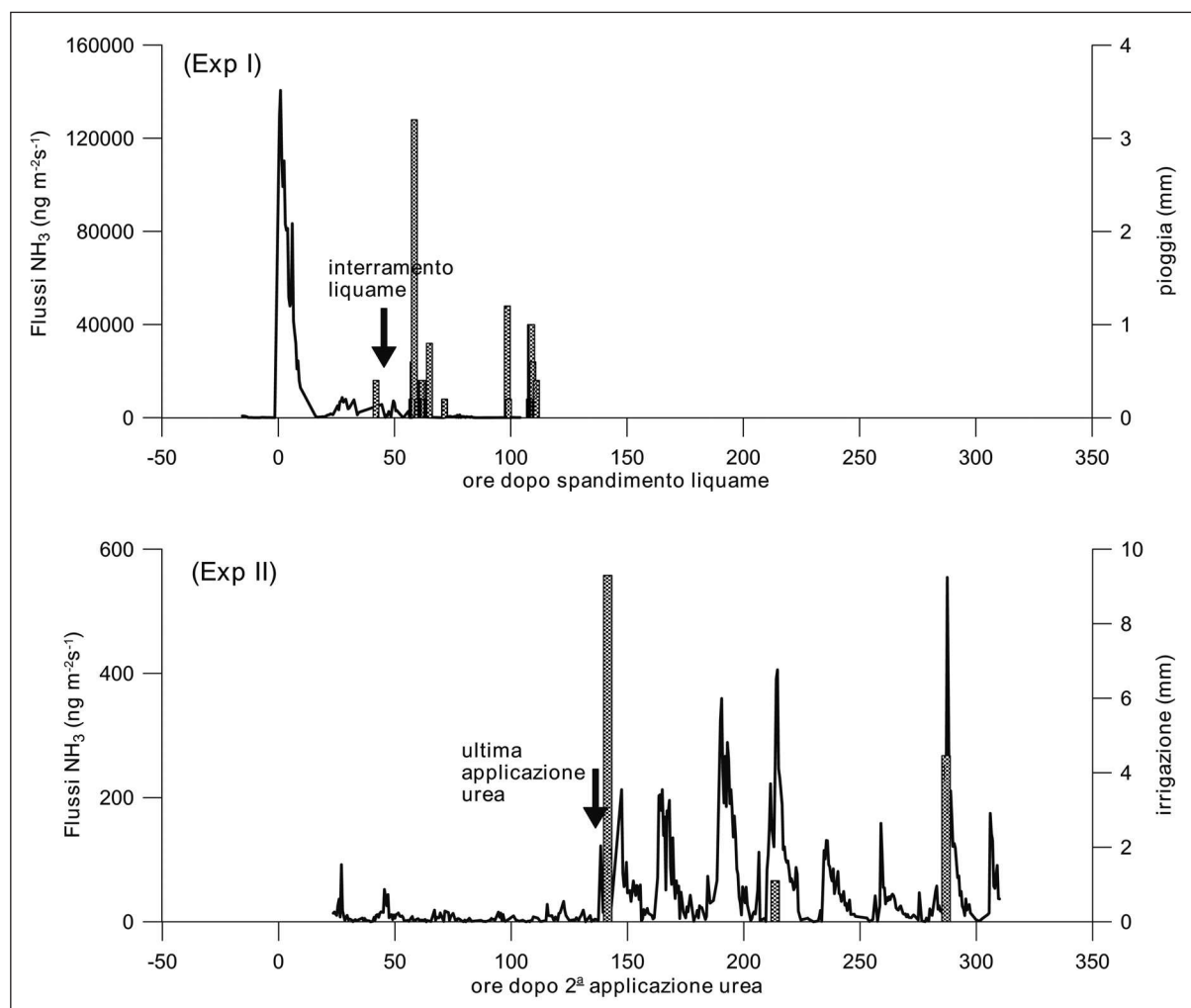
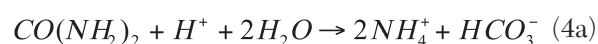


Fig. 1 - Andamento dei flussi di ammoniaca (NH_3) misurati durante le due campagne sperimentali in seguito all'applicazione di liquame (Exp I) e urea (Exp II). L'interramento del liquame è avvenuto dopo 48 ore dall'applicazione, mentre la terza e ultima applicazione di urea è avvenuta 7 giorni dopo la seconda. Le piogge e le irrigazioni sono indicate per Exp I e Exp II rispettivamente.

Fig. 1 - Ammonia flux patterns (NH_3) measured during the two experimental campaigns following slurry spreading (Exp I) and urea application (Exp II). Slurry was incorporated into the soil after 48 hours, while the third and last urea application was carried out 7 days after the second one. The rainfall and irrigation are indicated for Exp I and Exp II, respectively.

bella 2 in cui sono riportati il valore massimo orario della radiazione globale e gli intervalli dei valori orari di: temperatura dell'aria, umidità relativa e velocità del vento. La campagna **Exp I** è stata caratterizzata da basse temperature, con cielo limpido il giorno dello spandimento, forte vento il giorno dopo e pioggia a partire dalla notte del giorno dell'interramento (12 mm) con effetti di abbattimento sulle emissioni di NH_3 : il tutto si è esaurito nel giro di 3 giorni. La prova **Exp II** ha avuto una durata più lunga rispetto a **Exp I** legata alla diversa dinamica temporale del processo di volatilizzazione dell' NH_3 da fertilizzanti di sintesi quali l'urea. Infatti, quando applicata al suolo, l'urea viene idrolizzata dall'enzima ureasi in NH_4^+ che, in funzione del pH

del suolo, può produrre NH_3 che può volatilizzare tramite la seguente reazione:



L' NH_3 viene persa in atmosfera in quanto l'aumento del pH muove l'equilibrio $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$ verso destra nella reazione (4b) (Van der Weerder and Jarvis, 1997). L'idrolisi dell'urea avviene rapidamente in suoli umidi e in presenza di elevate temperature, con la maggior parte dell'urea trasformata in NH_4^+ nel giro di qualche giorno. Durante la prima settimana di misure della campagna **Exp II**, nonostante

le elevate temperature (si sono raggiunti anche valori orari di 54.6 °C al suolo), le condizioni particolarmente secche del suolo, per mancanza di pioggia e irrigazione, hanno inibito il processo di idrolisi dell'urea e di conseguenza le emissioni di NH₃. Solo in seguito all'irrigazione e a brevi precipitazioni si sono iniziati ad osservare flussi di NH₃.

Questa diversità nella dinamica temporale nel fenomeno di volatilizzazione dell'NH₃ da liquami e urea è mostrata in figura 1 in termini di andamenti dei flussi di NH₃ e in Figura 2 in termini di volatilizzazione cumulata normalizzata. Nel caso del liquame

(Fig. 1 – **Exp I**) il processo di idrolisi e la relativa volatilizzazione dell'NH₃ è già in corso al momento dell'applicazione del liquame e il tasso di volatilizzazione raggiunge il picco entro poche ore dalla spandimento, con esaurimento del fenomeno subito dopo l'interramento, coinciso anche con l'inizio delle precipitazioni che sono proseguite nei giorni successivi. Per quanto riguarda l'urea granulare applicata nell'**Exp II**, invece, solo nel momento in cui si sono raggiunte le condizioni ideali di temperatura e umidità del suolo (irrigazione di 9.3 mm) si sono iniziati ad osservare le emissioni di NH₃ (vedi figura

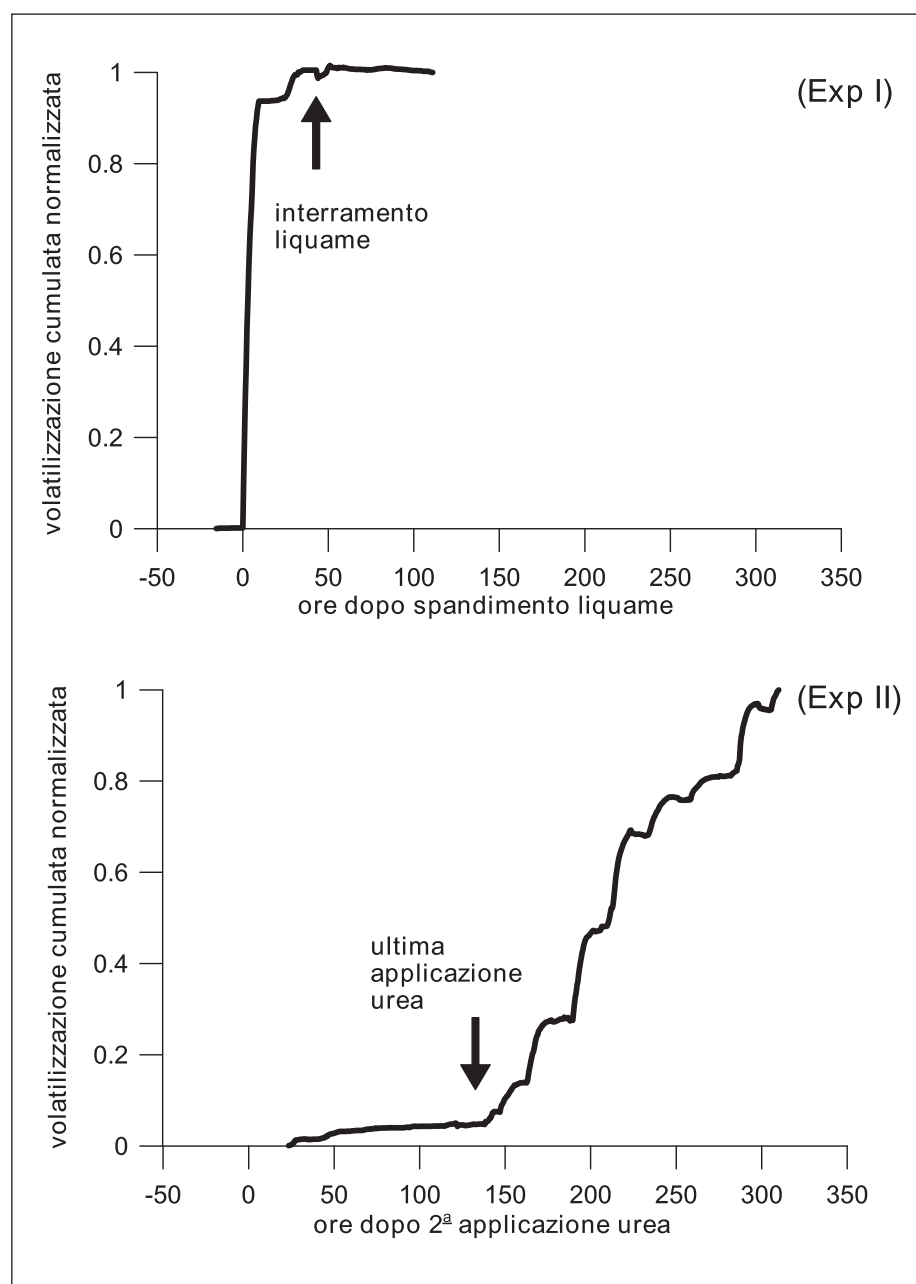


Fig. 2 - Volatilizzazione cumulata normalizzata per le due campagne sperimentali, mostrata in funzione delle ore trascorse dalla spandimento di liquame (Exp I) e a partire dalla seconda applicazione di urea (Exp II).

Fig. 2 - Normalized cumulated volatilization for the two experimental campaigns in function of hours after slurry spreading (Exp I) and second urea application (Exp II).

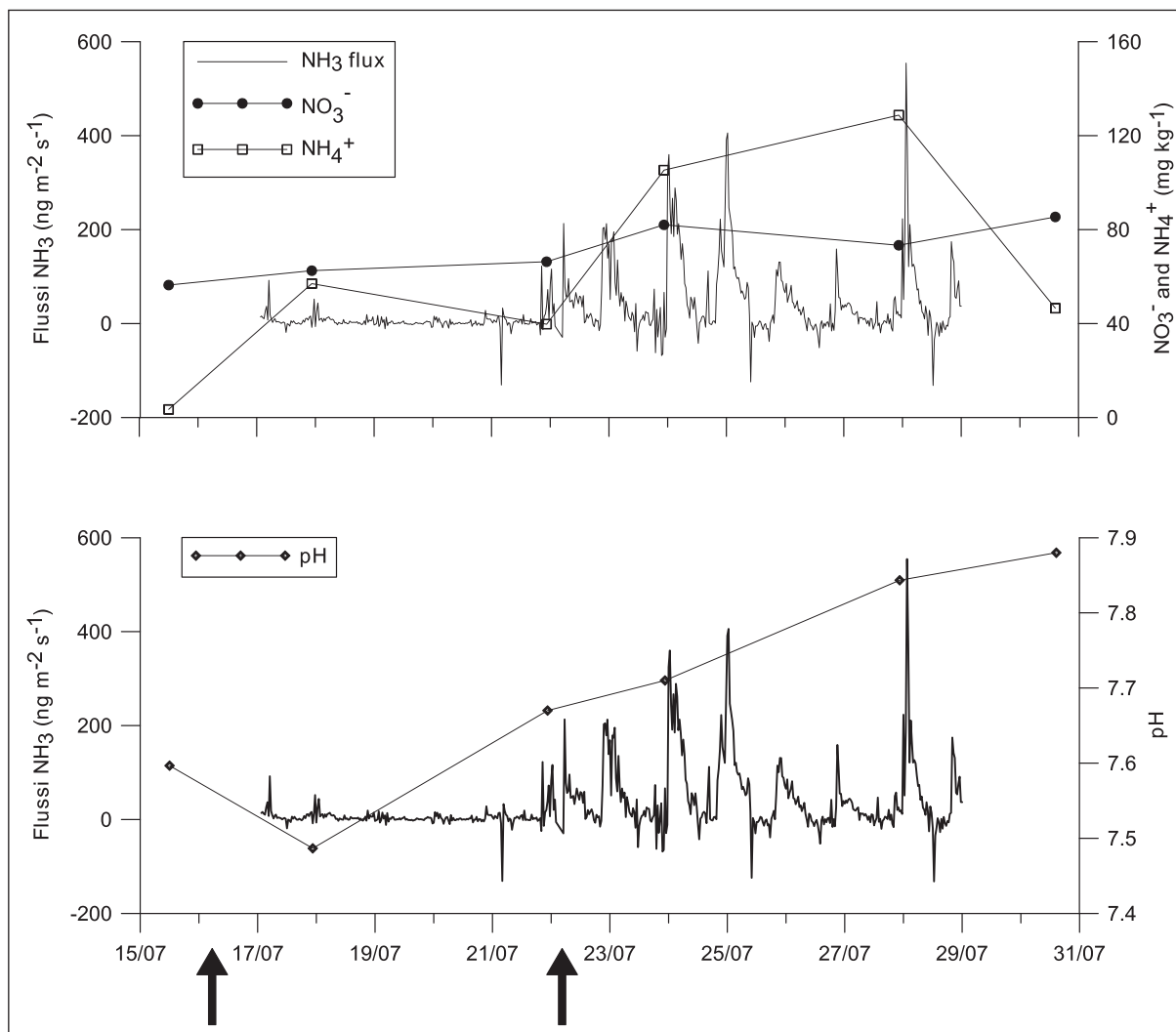


Fig. 3 - Andamento dei flussi di ammoniaca (NH_3), pH e concentrazioni di NH_4^+ e NO_3^- nel suolo durante la sperimentazione su urea. Le frecce indicano i giorni di spandimento dell'urea.
Fig. 3 - Ammonia (NH_3) fluxes, pH and concentrations of NH_4^+ and NO_3^- in the soil during the urea trial. The arrows indicate days of urea spreading.

1 – **Exp II**). In particolare, dopo 7 giorni dalla seconda applicazione di urea, quando si è irrigato prima della terza e ultima applicazione, si sono iniziate a misurare emissioni di NH_3 .

Per quanto riguarda la volatilizzazione cumulata normalizzata (Fig. 2), occorre specificare che la normalizzazione si è resa necessaria per una duplice motivazione riguardante la sperimentazione **Exp II**: (1) interruzione dell'acquisizione per i suindicati problemi tecnici del sistema QC-TILDAS prima che terminasse il processo di volatilizzazione di NH_3 da urea; (2) riscontrata sottostima dei flussi misurati dal sistema EC, valutata mediante analisi spettrale. Quest'ultima è stata condotta secondo le indicazioni fornite da Ammann *et al.* (2006), basate sull'ipotesi di similarità tra i cross-spettri di tutti gli scalari: per-

dite a alte frequenze tra il 30 e il 60% sono state evidenziate. Nell'**Exp I**, il rapido svolgimento del fenomeno, con flussi importanti nelle prime ore dallo spandimento seguiti da una riduzione del tasso di volatilizzazione terminata essenzialmente dopo l'interramento del liquame, è mostrato dalla ripida risalita della curva immediatamente dopo lo spandimento (Fig. 2 - **Exp I**). Durante le prime 24 ore dallo spandimento si è verificato il 98% delle perdite totali, risultato confrontabile con quanto riportato da Klarenbeek *et al.*, (1993) e Wulf *et al.*, (2002) che parlano di 80% e 88% delle perdite totali, rispettivamente. Tuttavia, in letteratura sono presenti studi in cui il fenomeno ha avuto una dinamica più lenta: ad esempio Génermont *et al.*, (1998) trovano solo il 30% delle perdite totali durante il

primo giorno. Tali diversità si possono spiegare considerando i molteplici fattori da cui il processo dipende, tra cui le condizioni meteorologiche. In particolare, l'effetto del forte vento il giorno dopo lo spandimento (fino a 10.2 ms⁻¹) dovrebbe aver ridotto le emissioni di NH₃ rispetto al giorno dello spandimento per due motivi: (1) all'aumentare della velocità del vento, in condizioni di elevata radiazione globale, la temperatura superficiale si riduce e, quindi, si riduce la concentrazione di NH₄⁺ disponibile al processo di volatilizzazione alla superficie ammoniacale (Sommer *et al.*, 2003); (2) formazione di una crosta secca che ha aumentato la resistenza al trasporto dell'NH₃, riducendo la quantità di NH₃ disponibile alla volatilizzazione.

Nel caso dell'urea, invece, l'andamento tipico atteso per la volatilizzazione cumulata dovrebbe essere descritto da una sigmoide in grado di distinguere le seguenti tre fasi del processo: (1) fase iniziale di preparazione all'idrolisi dell'urea; (2) periodo di emissioni di NH₃ crescenti descritto dalla risalita della curva; (3) fase finale di flussi decrescenti corrispondente al plateau della curva. Come si può osservare in figura 2 – **Exp II**, le prime due fasi sono state chiaramente colte dalla sperimentazione, mentre manca l'ultima fase di flussi decrescenti a causa dei problemi tecnici che hanno imposto il termine della campagna sperimentale prima del tempo. Con i dati a disposizione non si è in grado di stabilire rigorosamente se il fenomeno di volatilizzazione stesse volgendo a termine o fosse ancora nella fase di flussi crescenti. Infatti, misure analoghe in ambiente semi-arido sono state condotte da Sanz-Coben *et al.* (2008), i quali hanno trovato il picco massimo delle emissioni di NH₃ dopo 4 giorni dall'applicazione di urea, con emissioni che sono andate avanti per 36 giorni (contro i nostri 13 giorni effettivi di misura). Tuttavia, pur non disponendo di dati di flussi di NH₃, si è cercato di dare una indicazione qualitativa sull'evoluzione del fenomeno, prendendo in considerazione l'andamento del pH e delle concentrazioni di NO₃⁻ e NH₄⁺ nel suolo (Fig. 3). Nel periodo tra la seconda e la terza applicazione di urea, l'NH₄⁺ disponibile, non essendoci le condizioni ottimali per il processo di volatilizzazione dell'NH₃, potrebbe aver subito un processo di nitrificazione che dovrebbe aver convertito l'NH₄⁺ in NO₃⁻. A partire dall'ultima applicazione di urea, essendosi create le condizioni ottimali per la volatilizzazione, si iniziano a osservare flussi significativi di NH₃ abbinati ad un pH e una concentrazione di NH₄⁺ crescenti (reazioni 4a e 4b). Al termine della sperimentazione, nonostante il crescente andamento del pH, l'ultimo dato utile di NH₄⁺ mostra una riduzione drastica che potrebbe essere una indica-

zione di esaurimento del processo di volatilizzazione, a cui potrebbe essere subentrato un processo di nitrificazione dell'NH₄⁺ in NO₃⁻.

CONCLUSIONI

L'approccio micrometeorologico è stato adoperato con successo per il monitoraggio della volatilizzazione dell'NH₃ da terreni agricoli in seguito all'applicazione di fertilizzanti azotati organici (liquame – **Exp I**) e di sintesi (urea – **Exp II**). Un nuovo sistema gradiente aerodinamico abbinato a denuders a effluente liquido, ROSAA, è stato messo in campo, consentendo misure dirette di flussi di NH₃. Inoltre, per la prima volta flussi di NH₃ con la tecnica EC in ambiente semi-arido sono stati misurati. In quest'ultimo caso, le problematiche incontrate nella sperimentazione sono state molteplici, prima tra tutte il garantire la stabilità elettrica e termica dell'analizzatore veloce QC-TILDAS, le cui *performance* risentono fortemente delle condizioni al contorno. Tuttavia, la campagna sperimentale **Exp II** può considerarsi a tutti gli effetti la messa a punto di un banco di prova del sistema EC: molte migliorie sono state apportate alla luce dei risultati ottenuti. In particolare: un sistema di condizionamento dell'aria per assicurare una temperatura stabile di lavoro di circa 20 °C, un sistema di riscaldamento del tubo di campionamento per evitare condensa all'interno e riduzione al minimo indispensabile della lunghezza del tubo di campionamento per ridurre le perdite a alta frequenza. Prescindendo dal valore assoluto dei flussi misurati, tuttavia, il sistema EC è stato in grado di cogliere la dinamica del fenomeno di volatilizzazione dell'NH₃ da urea, completamente differente rispetto a quello da liquame in termini di evoluzione temporale. Alla rapidità della volatilizzazione di NH₃ da liquame, con esaurimento subito dopo l'interramento, si oppone un rilascio lento di NH₃ da urea che richiede condizioni ottimali di temperatura e umidità del suolo perché si avvii il processo di idrolisi dell'urea e, quindi, tempi di osservazione molto più lunghi. In ogni caso, risulta necessario mettere a punto strumenti sufficientemente robusti da poter essere utilizzati in condizioni anche estreme, al fine di poter quantificare il totale delle perdite gassose di N e, quindi, ottimizzare l'uso dei fertilizzanti per limitarne gli impatti ambientali negativi.

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio il Dott. Gianfranco Rana per le interessanti discussioni e il costante supporto. Inoltre ringrazio: il Progetto AQUATER (D.M. n. 209/7303/05 - Coord: Dr. M. Rinaldi, finanziato da Ministero delle Politiche Agricole, Alimentari e Forestali);

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). Ringrazio infine Marcello Mastrangelo per le analisi di laboratorio.

BIBLIOGRAFIA

- Ammann C., Brunner A., Spirig C. & Neftel A., 2006. Technical note: Water vapour concentration and flux measurements with PTR-MS. *Atmos. Chem. Phys.*, 6: 4643-4651.
- Baldocchi D.D., 2003. Assessing the eddy covariance technique for evaluating carbon dioxide exchange rates of ecosystems: past, present and future. *Glob. Change Biol.*, 9: 479-492.
- Bouwman A.F., Boumans L.J.M. and Batjes N.H., 2002. Estimation of global NH₃ volatilization loss from synthetic fertilizers and animal manure applied to arable lands and grasslands. *Global Biogeochem. Cycles*, 16 doi: 10.1029/2000GB001389.
- Brodeur J.J., Warland J.S., Staebler R.M., Wagner-Riddle C., 2009. Technical note: Laboratory evaluation of a tunable diode lasersystem for eddy covariance measurements of ammonia flux. *Agric. For. Meteorol.*, 149: 385-391.
- 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.
- Famulari D., Fowler D., Hargreaves K., Milford C., Nemitz E., Sutton M., Weston K., 2005. Measuring eddy covariance fluxes of ammonia using tunable diode laser absorption spectroscopy. *Water Air Soil Pollut. Focus*, 4 (6): 151-158.
- FAO, 2001. Global estimates of gaseous emissions of NH₃, NO and N₂O from agricultural land. FAO, Rome (Italy), 106 pp.
- Ferrara R.M., 2008. Study of the Soil-Crop-Atmosphere continuum under Mediterranean climate: role of H₂O, CO₂ and NH₃ emissions from arable land. Tesi di Dottorato di Ricerca, 135 pp.
- 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., 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.
- Klarenbeek J.V., Pain B.F., Phillips V.R., Lockyer D.R., 1993. A comparison of methods for use in the measurement of ammonia emissions following the application of livestock wastes to land. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 53: 205-218.
- Loubet B., Decuq C., Personne E., Ferrara R., Massad R.S., Fanucci O., Génermont S., 2008. A mini-wedge gradient system for measuring ammonia fluxes. In: Proc. Of NitroEurope IP, 3rd Annual Meeting & Open Science Conference “Reactive nitrogen and the European greenhouse gas balance”, Ghent (Belgio), 20-21/02/2008: 9.
- Massman W.J., 2000. A simple method for estimating frequency response corrections for eddy covariance systems. *Agric. For. Meteorol.*, 104 (3): 185-198.
- Personne E., Loubet B., Decuq C., Fanucci O., Ferrara R.M., Génermont S., 2007. ROSAA – Robust and Sensitive Ammonia Analyser. Rapport de synthèse – Projet Innovant 2006 – 2007, 26 pp.
- 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.
- Rana G., Mastrorilli M., 1998. Ammonia emissions from fields treated with green manure in Mediterranean climate. *Agr. Forest Meteorol.*, 90: 265-274.
- Sanz-Cobena A., Misselbrook T.H., Arce A., Mingot J.I., Diez J.A. & Vallejo A., 2008. An inhibitor of urease activity effectively reduces ammonia emissions from soil treated with urea under Mediterranean conditions. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 126: 243-249.

- Shaw W.J., Spicer C.W. & Kenny D.V., 1998. Eddy correlation fluxes of trace gases using a tandem mass spectrometer. *Atmos. Environ.*, 32 (17): 2887-2898.
- Søgaard 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., Générumont 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.
- Sutton M.A., Pitcairn C.E.R., Fowler D., 1993. The exchange of ammonia between the atmosphere and plant communities. *Adv. Ecol. Rs.*, 24: 301-389.
- Sutton M.A., Tang Y.S., Miners B., Fowler D., 2001. A new diffusion denuder system for long-term, regional monitoring of atmospheric ammonia and ammonium. *Water Air Soil Pollut. Focus* (1):145-156.
- Van der Weerden T.J., Jarvis S.C., 1997. Ammonia emission factors for N fertilizers applied to two contrasting grassland soils. *Environ. Pollut.*, 95: 205-211.
- Whitehead J., Twigg M., Famulari D., Nemitz E., Sutton M.A., Gallagher M.W., Fowler, D., 2008. Evaluation of Laser Absorption Spectroscopic Techniques for Eddy covariance Flux Measurements of Ammonia. *Environ. Sci. Technol.*, 42: 2041-2046.
- Wulf S., Maeting M., Clemens, J., 2002. Application Technique and Slurry Co-Fermentation Effects on Ammonia, Nitrous Oxide, and Methane Emissions after Spreading: I. Ammonia Volatilization. *J. Environ. Qual.*, 31: 1789-1794.
- 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., 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.