

CASO STUDIO: APPROCCIO MICROMETEOROLOGICO PER IL MONITORAGGIO CONTINUO DEI FLUSSI DI AMMONIACA IN AMBIENTE SEMI-ARIDO

Ferrara R.M.¹, Rana G.¹, Martinelli N.¹

¹ CRA-SCA Bari – Italia, rossana.ferrara@entecra.it

Abstract

Il monitoraggio dei flussi di ammoniaca (NH₃) nel continuo suolo-pianta-atmosfera rappresenta una sfida per la comunità scientifica a causa delle molteplici problematiche legate alla chimica di tale composto azotato. L'approccio micrometeorologico sembra avere le caratteristiche ottimali per misurare questi scambi gassosi, sebbene la strumentazione impiegata inizi solo adesso a diffondersi, mantenendo comunque costi proibitivi. In particolare, solo nell'ultimo decennio, grazie allo sviluppo di analizzatori veloci basati su *Quantum Cascade Tunable Infrared Laser Differential Absorption Spectroscopy* (QC-TILDAS), si è potuto applicare la tecnica *eddy covariance* anche allo studio dell'NH₃. Tuttavia, pochissimi studi possono trovarsi in letteratura sull'argomento e nessuno in ambiente semi-arido. Quindi, i primi risultati relativi a misure di volatilizzazione di NH₃ da sorgo fertilizzato con urea in ambiente mediterraneo vengono mostrati, illustrando i principi di base della tecnica adoperata e le problematiche affrontate.

Introduzione

L'attenzione della comunità scientifica sull'impatto delle attività antropogeniche ai cambiamenti climatici riguarda anche il contributo dell'agricoltura in termini di emissione di gas in traccia che direttamente e/o indirettamente intervengono sull'effetto serra (Duxbury *et al.*, 1993). In particolare, l'ammoniaca (NH₃) è da considerarsi un gas a effetto serra "indiretto" essendo precursore del protossido di azoto e essendo coinvolto nella formazione di aerosols. A livello europeo, si stima che il 70% delle emissioni di NH₃ sia dovuto alle pratiche agricole (ECETOC, 1994; Bouwman *et al.*, 1997); infatti la volatilizzazione di NH₃ rappresenta una delle principali vie di perdita di azoto a seguito di spargimento di liquame, letame e fertilizzanti in generale. Tuttavia, misurare gli scambi di NH₃ nel sistema suolo-pianta-atmosfera è particolarmente complesso a causa della sua chimica. Sicuramente, tra le metodologie attualmente disponibili l'approccio micrometeorologico (Kaimal e Finnigan, 1992) si presta al monitoraggio di un gas reattivo come l'NH₃ in quanto consente di effettuare misure di flussi su vaste aree (qualche ettaro) senza alterare il microclima (Denmead e Raupach, 1993).

Sebbene la misura di flussi di gas in traccia quali il vapor acqueo e l'anidride carbonica mediante la tecnica micrometeorologica *eddy covariance* (EC) sia ormai pratica consolidata, la sfida è quella di applicare tale metodo alla misura dell'NH₃. Solo in seguito al recente sviluppo di analizzatori veloci per l'NH₃ basati sulla *Tunable Infrared Laser Differential Absorption Spectroscopy* (TILDAS) (Zanhiser *et al.*, 2005) si è potuto applicare la tecnica EC al monitoraggio di tale composto azotato. Tuttavia, ancora molti sono i problemi che devono essere affrontati e risolti per poter applicare su ampia scala tale approccio, come dimostra la scarsa letteratura presente su tale argomento (Shaw *et al.*, 1998; Famulari *et al.*, 2005; Whitehead *et al.*, 2008).

I risultati e le difficoltà incontrate durante la prima campagna sperimentale condotta in ambiente semi-arido adoperando la tecnica EC per l'NH₃ vengono presentati in questo lavoro.

Materiali e metodi

La campagna sperimentale è stata condotta nel luglio 2008 presso l'azienda sperimentale del CRA-SCA di Bari sita in Rutigliano (41°N, 17°54' E). Il sistema EC, posto a circa 1.50 m dal suolo, era composto da un anemometro sonico (Gill R2, Gill Instruments Ltd, UK) abbinato a un analizzatore veloce di NH₃, il compact QC-TILDAS-76 SN002-U dell'Aerodyne Research Inc. (USA). Per quest'ultimo, la frequenza del laser a cascata quantica (QC) dello strumento viene modulata sinusoidalmente sul picco di assorbimento della specie di interesse, che nel caso dell'NH₃ è intorno a 10.31 μm.

La densità di flusso del materiale scambiato nel continuo suolo-pianta-atmosfera è data dalla relazione:

$$F_c = \overline{w\rho_c} = \overline{w}\overline{\rho_c} + \overline{w\rho_c}$$

dove w è la componente verticale della velocità del vento e ρ_c è la concentrazione dello scalare di interesse. La barra indica la media del prodotto sull'intervallo di campionamento (30 minuti) e l'apice rappresenta la fluttuazione rispetto al valore medio.

I flussi di NH₃ sono stati misurati durante e dopo l'applicazione di urea (tre applicazioni per un totale di 240 kg N ha⁻¹) su di un campo di sorgo di circa 2 ettari irrigato mediante un sistema ad aspersione.

Risultati

La sistemazione in campo della strumentazione ha comportato una serie di problemi, tra cui il garantire la stabilità termica del QC-TILDAS. Infatti, la principale sorgente di derive nella risposta dello strumento è dovuta a variazioni nella temperatura che causano cambiamenti nell'allineamento delle componenti ottiche ed elettroniche, con effetti sulla potenza e sulla ampiezza di linea del laser. Si è dovuta garantire una temperatura di operazione di circa 20°C, contro temperature in campo intorno ai 40°C. Il sistema di condizionamento e le alte potenze in gioco (3.5 kW) hanno richiesto un opportuno dimensionamento della rete elettrica in campo.

Un secondo problema da affrontare quando si campiona con strumenti a percorso chiuso è il cosiddetto *time lag*, cioè lo sfasamento tra la serie storica relativa alle velocità del vento e quella delle concentrazioni. In questo caso è necessaria una analisi di correlazione tra le w e ρ_c che nel nostro caso ha dato un valore medio di *time lag* di circa 6.8 sec.

Inoltre, il materiale del tubo di campionamento deve essere opportunamente scelto in modo da ridurre al minimo problemi di adsorbimento dell' NH_3 sulle pareti del tubo. Il teflon - PFA si mostra abbastanza adeguato e il suo riscaldamento evita il formarsi di condensa che per misure di NH_3 va assolutamente evitata.

Infine, il campionamento lungo un tubo introduce delle attenuazioni nelle fluttuazioni della concentrazione ad alte frequenze che possono produrre sottostime dei flussi anche del 40% come riportato da Whitehead *et al.* (2008). Nel nostro caso, tali attenuazioni sono state calcolate e risultano anche del 60%.

Durante la prima settimana di prova, le condizioni meteorologiche e del suolo particolarmente secche hanno inibito il processo di volatilizzazione dell' NH_3 a causa della bassa idrolisi dell'urea (dati non mostrati). Solo in seguito all'irrigazione del campo si sono iniziati ad osservare flussi di NH_3 significativi. L'apporto di acqua incrementa le emissioni di NH_3 come si osserva chiaramente in Figura 1, relativa all'andamento giornaliero del flusso di NH_3 per due giorni consecutivi (27 e 28 luglio). L'irrigazione del secondo giorno produce un picco di emissione dell' NH_3 che dai circa 40 $\text{ng/m}^2\text{s}$ del 27 luglio alle 12:00 si porta a circa 550 $\text{ng/m}^2\text{s}$ alla stessa ora. Da notare il picco di emissione dell' NH_3 osservato alle prime ore del mattino spiegabile in termini di accumulo dell' NH_3 nello strato superficiale notturno in condizioni di stabilità atmosferica: subito dopo l'alba, si avvia un processo di rimescolamento accompagnato da evaporazione della rugiada con rilascio dell' NH_3 accumulatasi nelle ore notturne.

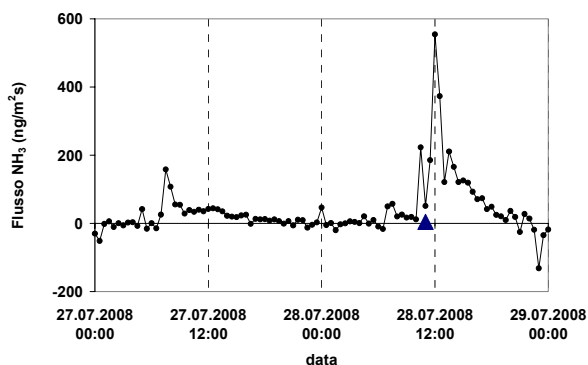


Fig. 1- Andamento giornaliero del flusso di NH_3 per i giorni 27 e 28 luglio 2008. Il triangolo indica il momento dell'irrigazione (4.5 mm).

Conclusioni

La tecnica EC è stata applicata per la prima volta per fare misure di scambi di NH_3 su una coltura irrigata in ambiente semi-arido. Lo strumento adoperato per le misure di concentrazione dell' NH_3 , un QC-TILDAS dell'Aerodyne, ha dimostrato di non essere facilmente adattabile alle condizioni di campo, richiedendo un'alimentazione e una coibentazione non improvvisabili. Inoltre, l'attenuazione dei flussi legate alla struttura *close path* dell'analizzatore può essere anche maggiore del 50%, quindi in mancanza di strumenti di confronto le misure vanno valutate attentamente per poter fornire valori attendibili di flusso. Nuove campagne sperimentali sono necessarie al fine di migliorare la tecnica con accorgimenti che possano ridurre i fattori limitanti incontrati.

Ringraziamenti

Ricerca finanziata dal Ministero delle Politiche Agricole, Alimentari e Forestali (Progetto AQUATER D.M. n. 209/7303/05 - Coord: Dr. M. Rinaldi) e NinE - ESF Research Networking Programme "Nitrogen in Europe". Si ringraziano il Sig. Michele Introna, Vito Casulli, Vincenzo Cesareo e Nicola Sanitate per il supporto tecnico durante la campagna sperimentale.

Bibliografia

- Bouwman, A.F., Lee, D.S., Asman, W.A.H., Dentener, F.J., Van Der Hoek, K.W., Olivier, J.G.J., 1997. A global high-resolution emission inventory for ammonia. *Global Biogeochem. Cy.*, 11: 561-587.
- Denmead, O.T. and Raupach M.R., 1993. Methods for measuring atmospheric gas transport in agricultural and forest system. In L.A. Harper et al (ed.) *Agricultural ecosystem effects on trace gases and global climate change. ASA Spec. Publ. 55. ASA, CSSA and SSSA, Madison*, 19 - 43.
- Duxbury, J.M., Harper, L.A. and Mosier, A.R., 1993. Contributions of agroecosystems to global climate change. In L.A. Harper et al (ed.) *Agricultural ecosystem effects on trace gases and global climate change. ASA Spec. Publ. 55. ASA, CSSA and SSSA, Madison*.
- ECETOC, 1994. Ammonia emissions to air in Western Europe. Technical report No. 62. European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals. Brussels, Belgium, 196 pp.
- 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. *WASP. Focus* 4(6), 151-158.
- Kaimal, J.C. and Finnigan, J.J., 1992. *Atmospheric boundary layer flows - their structure and measurements.* Oxford University Press, Oxford.
- 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.
- 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.
- 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.