

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Agronomia, Animali, Risorse naturali e Ambientali

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZE E TECNOLOGIE
ANIMALI**

Tesi di Laurea

Analisi della volatilizzazione dell'ammoniaca da letame e liquame bovino
in due diverse applicazioni di campo nella Regione del Veneto

Analysis of ammonia volatilization from cattle manure and slurry in two
different field applications in the Veneto Region

Relatore:

Prof. Francesco Morari

Correlatori:

Prof. Nicola dal Ferro

Dott. Andrea Gozio

Laureando: Jacopo Bisello

Matricola n. 2039780

ANNO ACCADEMICO 2023-2024

INDICE

RIASSUNTO	III
ABSTRACT.....	V
1. INTRODUZIONE	1
1.1.1. Descrizione generale del problema Europeo dei particolati	1
1.1.2. Relazione tra ammoniaca e particolato atmosferico	2
1.2. Effetti negativi causati da ammoniaca e particolato	3
1.3. Settore agricolo ed emissioni di ammoniaca	5
1.3.1. Utilizzo agronomico dei reflui zootecnici	6
1.4. National Emission Ceillings (NEC)	8
1.5. Descrizione del processo di volatilizzazione dell'ammoniaca	9
1.6. Fattori ambientali e pedoclimatici che influenzano la volatilizzazione.....	10
1.6.1. pH e capacità tampone.....	11
1.6.2. Umidità del suolo, temperatura, velocità del vento	12
1.6.3. Capacità di scambio cationica e sostanza organica del suolo	13
1.7. Area studio.....	14
1.7.1. Recepimento della direttiva NEC in Veneto	16
2. OBIETTIVO DELLA TESI	18
3. MATERIALI e METODI.....	18
3.1. Sito sperimentale	18
3.2. La prova sperimentale	19
3.2.1. Monitoraggio delle emissioni di ammoniaca.....	22
3.2.2. Svolgimento prova sperimentale	25
3.3. Stima delle emissioni: dinamiche e cumulate.....	26
4. RISULTATI e DISCUSSIONE.....	28
4.1. Condizioni metereologiche pedologiche durante le sperimentazioni	28
4.2. Volatilizzazione dell'ammoniaca	30
4.2.1. Volatilizzazione di ammoniaca nel periodo primaverile	31
4.2.2. Volatilizzazione di ammoniaca nel periodo estivo	37
4.3. Confronto tra le prove sperimentali dei due diversi periodi	42
5. CONCLUSIONI	47
6. BIBLIOGRAFIA	49

RIASSUNTO

L'Unione Europea tramite la direttiva National Emission Ceillings (NEC) cerca di ridurre gli inquinanti ambientali a livelli ritenuti non nocivi per la popolazione. Uno dei gas normati è l'ammoniaca, che per il 90% deriva dal settore zootecnico in particolar modo dall'utilizzo dei reflui come fertilizzanti o ammendanti. Questo gas è ritenuto il principale precursore dei PM_{2.5} e PM₁₀, particolati atmosferici noti per peggiorare la qualità dell'aria.

A causa della geografia regionale e del consistente settore zootecnico la Regione Veneto e la Pianura Padana presentano concentrazioni elevate di particolati, che sono correlate all'aumento di patologie respiratorie e della mortalità generale. Inoltre queste particelle tramite deposizioni secche e umide arrecando danno agli ecosistemi.

Questo elaborato finale vuole quantificare le emissioni di ammoniaca prodotte dall'applicazione in campo di 200 kg ha⁻¹ di azoto da effluenti zootecnici, e approfondire come le condizioni ambientali e pedoclimatiche influenzino questo processo.

Le due prove sperimentali si sono svolte all'interno dell'Azienda Agraria Sperimentale L. Toniolo, dell'Università di Padova, ritenuta per i suoi suoli rappresentativa del territorio Veneto. Nello specifico la prova ha previsto combinazioni di letame (LET) e liquame (LIQ), distribuiti in due periodi dell'anno (primavera ed estate) in maniera superficiale (SUP) o interrata (INT). La volatilizzazione dell'ammoniaca durante le prove è stata misurata tramite un tunnel ad estrazione, combinato con uno spettrofotometro infrarosso. I risultati sperimentali mostrano come le due condizioni ambientali unite alle caratteristiche intrinseche degli effluenti abbiano sensibilmente influenzato le emissioni superficiali e interrate. La pratica dell'interramento conferma la sua efficacia nell'abbattere sensibilmente le emissioni di ammoniaca. Viene inoltre dimostrato come possa essere utilizzata con successo nelle condizioni ambientali e pedoclimatiche più disparate con limitate ripercussioni sull'efficacia. Nella prova primaverile la combinazione di temperatura media di 15.7°C unita ad una umidità del terreno di 0.3 m³/m³ e al pH degli effluenti neutro-alcino ha consentito alle repliche superficiali di raggiungere volatilizzazioni importanti soprattutto per il letame. Questo effluente presenta un contenuto di sostanza secca molto alto che gli ha impedito di infiltrare nel suolo e contemporaneamente di essere maggiormente esposto al vento, risultando il più emissivo tra i materiali testati. D'altra parte le prove sottoposte ad interramento hanno mostrato emissioni notevolmente inferiori e, inoltre quantità emesse diverse dovute dal diverso grado di infiltrazione che ha penalizzato il liquame in favore del letame.

Nella prova estiva, l'alta temperatura ambientale di 27.9°C, combinata con una bassa umidità del suolo 0.10 m³/m³ hanno causato una rapida perdita di umidità negli effluenti distribuiti superficialmente. Questa condizione ambientale ha compromesso le emissioni di ammoniaca del letame, favorendo notevolmente quelle del liquame, che è emerso come l'effluente più emissivo della prova.

Nel caso delle tesi interrate, il suolo carente di umidità ha assorbito parte dell'acqua presente nel liquame, contribuendo a ridurre le emissioni. Questo fenomeno nel letame è stato ostacolato a causa del suo contenuto di sostanza secca. In questo contesto la temperatura del suolo (32°C) ha determinato un effetto simile a quello riscontrato nelle parcelle superficiali, impedendo emissioni significative.

Tra le due prove si evidenziano notevoli differenze sia dal punto di vista ambientale ma anche per quanto riguarda le caratteristiche degli effluenti. Nel caso del liquame, si osserva una variazione significativa del pH tra le due prove, e si registra anche una differenza quasi doppia nel contenuto di sostanza secca. Nel caso del letame il TKN risulta dimezzato da una prova all'altra. L'effetto della temperatura non viene rilevato direttamente attraverso le quantità volatilizzate (ad eccezione di LIQ-SUP), le quali sono state influenzate negativamente dal basso livello di umidità del suolo. Tuttavia, tale effetto si manifesta piuttosto attraverso il tempo necessario alle diverse parcelle (eccezione fatta per LIQ-INT) per raggiungere la soglia di emissione del 90%. In primavera questa soglia viene raggiunta in 8.8 ore, mentre in estate si raggiunge in 7.3 ore, la limitata differenza in condizioni costanti non sarebbe rilevante ma lo diventa nel momento in cui si presentano notevoli differenze in termini di umidità del suolo e pH dei reflui, che nella prova estiva non ha favorito la volatilizzazione.

ABSTRACT

The European Union's NEC directive has set ambitious goals to reduce environmental pollutants, with a particular focus on ammonia emissions originating from the livestock sector, primarily associated with the use of sewage as fertilizers. Ammonia is a key precursor of atmospheric particulates, notably PM_{2.5} and PM₁₀, which are known to deteriorate air quality. Regions like the Veneto region and the Po Valley, due to their geographical and agricultural characteristics, experience elevated concentrations of particulate matter, resulting in adverse health effects and ecosystem damage. This work delves into the analysis of ammonia emissions following the field application of 200 kg ha⁻¹ of nitrogen sourced from livestock waste. The study investigates how these emissions are influenced by environmental and pedoclimatic conditions. Two experimental tests were conducted at the University of Padua's L. Toniolo experimental farm, representing the soil characteristics of the Veneto region. These tests involved various combinations of manure (LET) and slurry (LIQ), applied either superficially (SUP) or underground (INT). Ammonia volatilization was quantified using an extraction tunnel coupled with an infrared spectrophotometer, with data conversion to kg ha⁻¹ facilitating the analysis of emission dynamics. The research findings reveal the significant impact of both environmental conditions and the intrinsic properties of the effluent on surface and underground ammonia emissions. Notably, burying waste was found to be highly effective in mitigating ammonia emissions, with applicability across diverse environmental and pedoclimatic conditions. In the spring test, a combination of average temperature (15.7 °C), soil humidity (0.3 m³/m³), and neutral-alkaline effluent pH contributed to substantial volatilization, particularly for manure. However, its high dry matter content hindered soil infiltration, making it more susceptible to wind-driven emissions. In contrast, underground tests demonstrated lower emissions, varying according to the degree of infiltration, favouring manure over slurry. The summer test highlighted the impact of high ambient temperature (27.9 °C) and low soil humidity (0.10 m³/m³), leading to rapid moisture loss in surface-applied effluents. This condition compromised ammonia emissions from manure but favoured slurry as the most emissive effluent. Burying the waste aided in moisture retention, reducing emissions. Soil temperature (32 °C) had a similar effect to surface applications, preventing significant emissions. Significant differences between the two tests emerged, not only in environmental conditions but also in effluent characteristics. Slurry exhibited significant pH variations between tests, alongside nearly double the dry matter content. Manure's total nitrogen (TKN) halved from one test to another. While temperature's direct impact on volatilized ammonia amounts was limited (except for LIQ-SUP), it was noticeable in the time required for plots (except for LIQ-INT) to reach the 90% emission threshold. In spring, this threshold was reached in 8.8 hours, whereas in summer, it took 7.3 hours.

These variations underscore the significance of soil moisture and pH differences, which hindered volatilization in the summer test. This master's thesis underscores the critical importance of considering environmental and pedoclimatic conditions when assessing ammonia emissions from livestock waste. It further highlights the efficacy of burying waste as a potent strategy for ammonia emission reduction.

1. INTRODUZIONE

1.1.1. Descrizione generale del problema Europeo dei particolati

In Unione Europea l'inquinamento atmosferico risulta essere la maggiore causa di morti premature e tra tutti gli inquinanti, le polveri sottili PM_{2.5} e PM₁₀ sono il principale fattore di rischio. A tal proposito, l'emissione di sostanze inquinanti in atmosfera è regolata a livello comunitario dalla direttiva NEC (National Emission Ceilings).

La prima versione del 2001, è stata recepita in Italia nel 2004 (Dl 171/2004) e regola e pone limiti di concentrazione per i principali gas inquinanti tra cui l'ammoniaca (NH₃). Con l'aggiornamento del 2016 sono stati considerati ulteriori inquinanti, tra cui i PM_{2.5} e PM₁₀, e sono stati fissati obiettivi specifici per il 2020 e 2030.

Nel periodo 2005-2021 la produzione di particolati è scesa rispettivamente del 28% nel caso dei PM_{2.5} e del 27% per i PM₁₀, (Air pollution in Europe, 2023), mentre considerando uno dei loro principali precursori, l'ammoniaca, la riduzione si è attestata solo al'13% nello stesso periodo (Air pollution in Europe, 2023). L'Italia nel 2018 si è attestata come uno dei principali emettitori di PM_{2.5} in Europa, seguita da Francia e Polonia.

Allo stato attuale, (Figura 1) in Europa, il settore energetico produce circa il (62%) del PM_{2.5} e il (44%) dei PM₁₀ (Air pollution in Europe, 2023). L'agricoltura risulta essere il settore che contribuisce maggiormente all'immissione atmosferica di ammoniaca essendo responsabile del 94% delle emissioni, in particolare l'attività più coinvolta è la zootecnia (European Environment Agency, 2023).

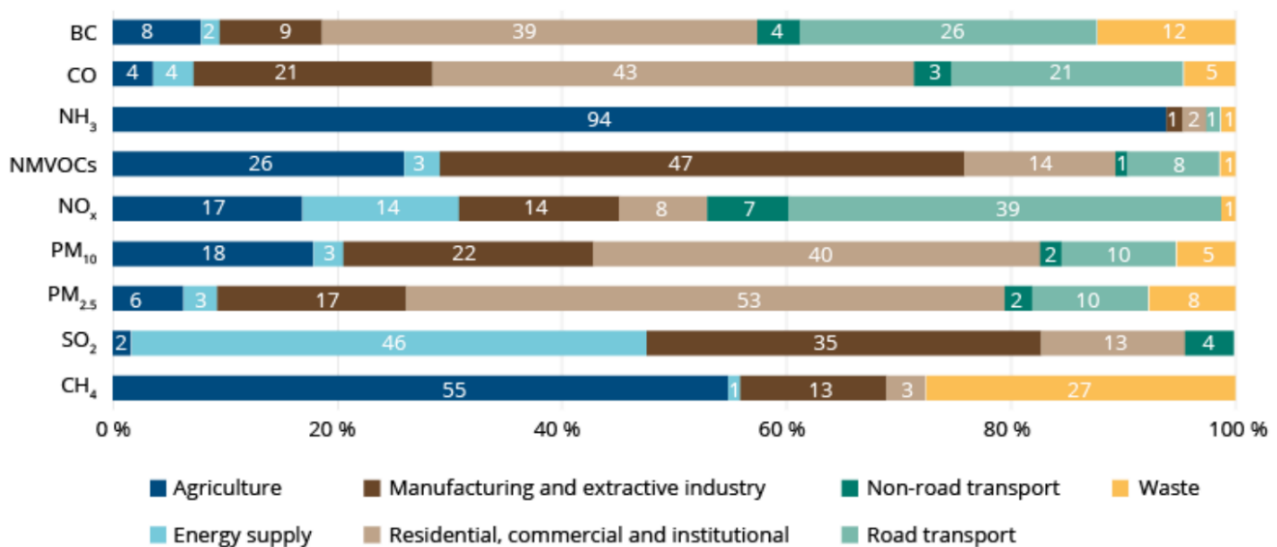


Figura 1: Contributo dei vari settori nella produzione dei principali inquinanti atmosferici.

Come si può osservare dalla figura 2, la riduzione di concentrazione dei particolati è iniziata dal 2005 nonostante la prima versione della direttiva NEC non contenesse alcun vincolo specifico, tuttavia, imponeva limiti per l'emissione di ammoniaca, comprovando pertanto la relazione esistente tra ammoniaca e formazione del PM (Collection Air pollution directive, 2020; González Ortiz & Gsella, 2021).

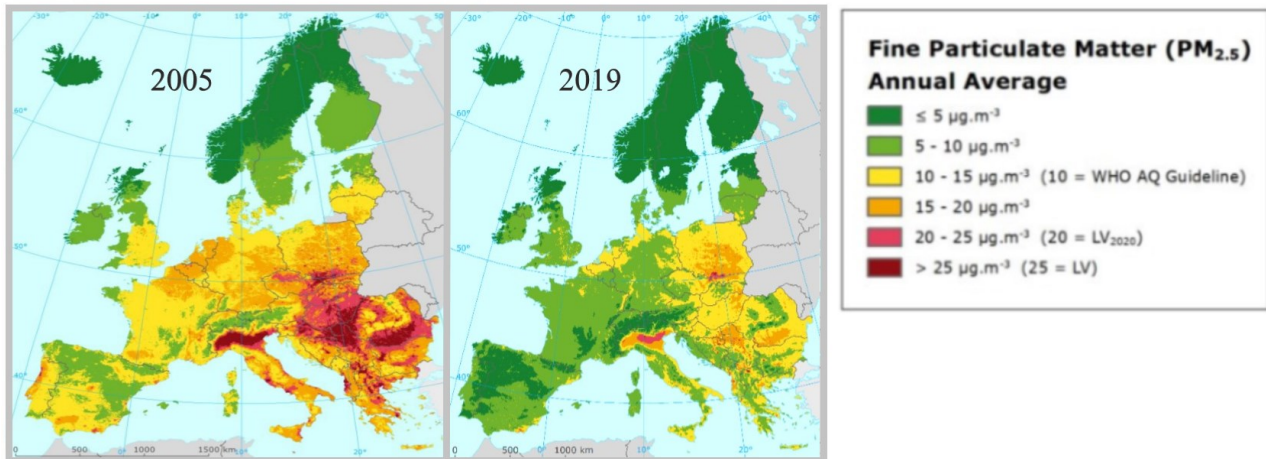


Figura 2: Confronto tra concentrazione di PM_{2.5} in Europa tra il 2005 e il 2019.

1.1.2. Relazione tra ammoniaca e particolato atmosferico

I particolati immessi in atmosfera possono essere classificati in due categorie, primari e secondari; sono definiti primari quelli immessi nell'ambiente nella loro forma definitiva, mentre quelli secondari sono il prodotto di reazione derivato dall'immissione in atmosfera di un precursore o catalizzatore.

Tra i precursori più diffusi c'è l'ammoniaca che interessa principalmente la formazione di particolato secondario. Si tratta di una forma reattiva dell'N, capace di interagire chimicamente con molecole acide già presenti in atmosfera come, per esempio, l'acido solforico (H₂SO₄) e l'acido nitrico (HNO₃), dando come risultato i relativi sali (reazioni A, B e C), (Wyer et al., 2022). Il solfato d'ammonio e il nitrato d'ammonio hanno un'emivita molto breve, nell'ordine di ore o settimane (Erisman et al., 2011), entro questa finestra temporale contribuiscono nella formazione del particolato. Altri composti che possono formarsi analogamente sono, il bisolfato ammonico e il cloruro d'ammonio (NH₄Cl) (Wyer et al., 2022).



Questi sali sono i principali costituenti del PM_{2.5}, (Jakob et al., 2018; Wyer et al., 2022) che a loro

volta nel caso di permanenza in atmosfera per lunghi periodi di tempo possono originare per aggregazione i PM_{10} . In base alle condizioni meteorologiche, i PM possono essere rimossi dall'atmosfera e precipitare al suolo mediante il processo di deposizioni secca o umida.

1.2. Effetti negativi causati da ammoniaca e particolato

L'azoto (N) reattivo in natura è poco presente; pertanto, è uno dei principali fattori limitanti per lo sviluppo degli organismi viventi, poiché è essenziale per la sintesi di amminoacidi e proteine. La sua naturale scarsità ha permesso a specie batteriche e fungine di specializzarsi proprio nel convertire questo elemento da forma non reattiva a forma reattiva rendendolo disponibile nel terreno, tramite il processo di fissazione biologica (Sutton M, 2011). Fino al 1913 solo questo processo, i fulmini e gli incendi boschivi determinavano un input nel ciclo dell'azoto presente nei suoli agrari. Tuttavia, durante la rivoluzione verde è emersa la possibilità di sintetizzare ammoniaca su scala industriale tramite il processo di Haber-Bosch brevettato nel 1908 (Sutton M, 2011). Questa innovazione ha permesso lo sviluppo di nuovi fertilizzanti di sintesi che consentono agli agricoltori di fornire azoto alle colture nel momento e nelle quantità più adatte alle necessità della coltura. Come risultato, negli ultimi 50-100 anni l'attività umana ha quasi raddoppiato la quantità di N reattivo antropogenico apportato ai suoli agrari rispetto alla sola fissazione naturale (Figura 3), creando un notevole squilibrio nel ciclo naturale dell'elemento. (Erisman et al., 2011; Grantz et al., 2003). L'N reattivo nel comparto agricolo non deriva esclusivamente dai fertilizzanti di sintesi, ma deriva anche dall'utilizzo di reflui zootecnici. In Unione Europea la popolazione bovina e suina si attestano rispettivamente a 76 Mil e 142 Mil di capi, con l'Italia che risulta al quarto posto per popolazione zootecnica totale (Eurostat, 2021). La maggioranza degli allevamenti presenti sul suolo europeo è di tipo intensivo, caratterizzato da un'alta densità di capi per unità di superficie agraria utile (SAU). Inoltre, la maggior parte dei capi sono allevati solo in alcuni degli stati membri come Spagna, Francia, Germania, e Italia (Eurostat, 2021), solitamente in zone vocate come la Pianura Padana per l'Italia.

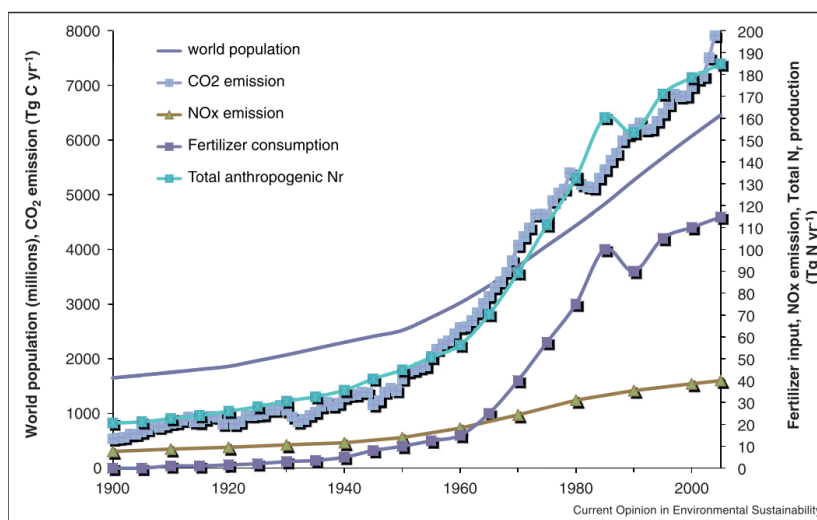


Figura 3: Andamento dell'utilizzo di fertilizzanti, crescita di popolazione e azoto antropogenico prodotto nel ventesimo secolo.

Nello scenario attuale l'eccesso di NH_3 comporta diversi effetti negativi, tra cui il deterioramento della qualità delle acque, minaccia alla sicurezza alimentare e alla salute umana, il peggioramento della qualità dell'aria ed è anche causa di perdita di biodiversità acquatica e terrestre (Erismann et al., 2011; Sutton M, 2011).

Nel momento in cui si verifica un eccesso di azoto ammoniacale in presenza di ambiente riducente, i batteri operano la nitrificazione. Il nitrato (NO_3^-) che ne deriva è un composto azotato molto solubile, che tramite dispersione per ruscellamento può causare eutrofizzazione nelle acque superficiali (Jakob et al., 2018). Si tratta di una condizione in cui l'eccessiva proliferazione algale determina la perdita di trasparenza dell'acqua, causando una riduzione dell'attività fotosintetica. La scarsa produzione di ossigeno nella fase diurna, unita all'aumento nella richiesta durante i periodi notturni causata dalla eccessiva presenza algale causa anossia, una condizione che se protratta per lunghi periodi di tempo risulta letale per ogni organismo animale acquatico (Jakob et al., 2018). Ulteriormente, l'elevata solubilità del nitrato lo rende sensibile alla percolazione profonda, fenomeno che causa la contaminazione delle falde pregiudicandone in casi estremi anche la potabilità. Un'eccessiva assunzione di questo composto tramite l'acqua può portare all'insorgenza della metaemoglobinemia, una condizione in cui i composti azotati si legano all'emoglobina impedendo il trasporto dell'ossigeno. In aggiunta, se l'assunzione è prolungata può anche portare alla formazione di cancro intestinale (Sutton M, 2011).

Gli ecosistemi sono influenzati dalle deposizioni secche e umide dei particolati. A seconda dell'entità della deposizione e alla composizione chimica delle particelle i composti dei particolati possono esercitare effetti fitotossici, alterare la chimica del terreno e portare ad uno stravolgimento dei cicli

naturali degli elementi della fertilità (Grantz et al., 2003). Per quanto riguarda la salute umana, la si può considerare a stretto giro legata alla qualità dell'aria. Nel 2019 in Unione Europea vengono indicate 307.000 morti premature causate dai PM₁₀ e PM_{2,5}, valore pari al 33% del dato del 2005 (Air quality in Europe, 2021). In Italia l'esposizione a breve termine di queste particelle causa un aumento della mortalità generale del 1.47% ad ogni aumento di 10 µg/m³, e risultano ugualmente affette aree metropolitane e rurali (Renzi et al., 2021). L'esposizione a lungo termine invece può causare un aumento nell'incidenza di patologie cardio-respiratorie come ischemie e patologie ostruttive respiratorie croniche (Amoatey et al., 2020; Wyer et al., 2022).

Il fenomeno delle morti premature è stato inserito nello Zero Pollution Action Plan, documento europeo che prevede il raggiungimento entro il 2050 di livelli di inquinamento di aria, acqua e suolo tali da non costituire rischio per la salute umana, in particolare le morti premature fanno parte degli obiettivi 2030, entro cui dovranno essere ridotte del 55% (EU Action Plan: "Towards Zero Pollution for Air, Water and Soil," 2021).

1.3 Settore agricolo ed emissioni di ammoniaca

L'80 % delle emissioni globali di ammoniaca sono di origine antropogenica (Behera et al., 2013). In particolare, in Italia, l'agricoltura è responsabile del 95% delle emissioni nazionali di ammoniaca, causate dallo stoccaggio dei reflui zootecnici e in particolar modo dalla distribuzione in campo degli effluenti zootecnici e dei fertilizzanti azotati minerali (European Environment Agency, 2023). Da questo punto di vista risulta primario l'effetto della distribuzione di urea, di gran lunga il fertilizzante di sintesi più utilizzato (Sommer et al., 2004). A crescere di importanza (incremento del 77%) nell'ultimo decennio sono anche le emissioni da digestori anaerobici, oggi alimentati principalmente con reflui zootecnici (European Environment Agency, 2023). L'ammoniaca è il principale responsabile dell'inquinamento generalizzato di suolo, acque (superficiali e sotterranee), e dell'aria causato dal settore agricolo (European Environment Agency, 2023). In questo contesto, nell'arco temporale 1990-2021 si è registrata una riduzione delle emissioni di ammoniaca del 26 % e del 44.7% durante l'applicazione in campo (European Environment Agency, 2023), derivata dall'imposizione di tempi massimi dallo spandimento per eseguire l'interramento qualora l'applicazione sia superficiale e tramite l'incentivazione economica per l'acquisto di attrezzature che consentono l'interramento contestuale all'applicazione. Nell rapporto del 2023 dell'European Environmental Agency, l'ammoniaca è stata definita come la più grande sfida per il decennio 2020-2030 (Air pollution in Europe, 2023). Basandosi sugli obiettivi

prefissati per il 2030, il 13% di riduzione conseguito nell'arco temporale 2005-2021 è stato infatti giudicato insufficiente (Air pollution in Europe, 2023).

1.3.1 Utilizzo agronomico dei reflui zootecnici

Gli effluenti zootecnici generalmente possono essere classificati in due categorie a seconda del loro contenuto idrico. Nei reflui definiti non palabili, come i liquami, la frazione idrica risulta preponderante e sono costituiti principalmente da urine, perdite di abbeverata, acque di lavaggio e parte delle deiezioni solide, con un contenuto di sostanza secca sotto il 20%. Il letame invece rientra nella categoria dei reflui palabili in quanto il contenuto idrico ridotto ne permette lo stoccaggio in cumulo. Questo materiale è solitamente formato da deiezioni solide, dalla lettiera e in minima parte da urine, si caratterizza per un contenuto di sostanza secca compreso tra il 20 e il 30% ed essendo stoccato in platea può dare origine a percolati che entrano in composizione dei liquami.

Un ulteriore distinguo può essere fatto in base alle forme azotate che caratterizzano tali reflui (Figura 4). Il letame è composto per la maggior parte da materie solide, risultanti dal processo digestivo dell'animale, di conseguenza l'N contenuto è al 70% sotto forma organica, mentre la restante parte è in forma minerale o facilmente mineralizzabile, inoltre è caratterizzato da un elevato contenuto di carbonio organico.

Il liquame è il risultato del metabolismo dell'animale che espelle l'eccesso di N principalmente sotto forma di urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ e ione ammonio NH_4^+ , pertanto la frazione azotata preponderante è la minerale con valori intorno al 40%, anche se il contenuto può variare sensibilmente a seconda del livello proteico della razione e dallo stato di idratazione dell'animale. Il letame contiene anche N facilmente mineralizzabile 30% e presenta un contenuto molto basso di carbonio organico.

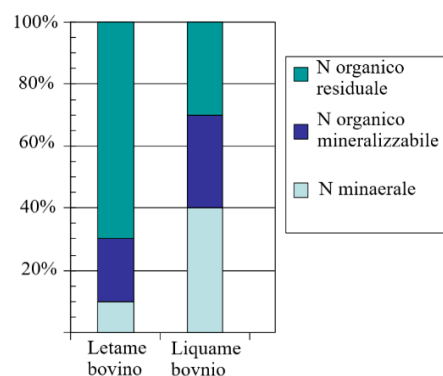


Figura 4: Ripartizione delle forme azotate negli effluenti zootecnici bovini.

I reflui zootecnici hanno dunque composizione chimica e fisica molto variabile, il che li rende prestabili per diverse applicazioni agronomiche a seconda dello stato fenologico della coltura e del periodo dell'anno. Nel caso del letame, la quantità di N che risulta disponibile durante l'anno di distribuzione è del 30% e corrisponde all'azoto presente in forma minerale mentre la massima cessione dell'elemento si osserva a causa del processo di mineralizzazione che inizia in concomitanza della distribuzione ma diventa quantitativamente importante dal secondo anno. Il letame, dunque, è principalmente un ammendante, la cui funzione principale è di migliorare la struttura fisica del terreno e che solo in seconda istanza funge da fertilizzante. Il liquame, a causa dello scarso contenuto di sostanza secca non ha funzione ammendante, ma agisce invece come vero e proprio fertilizzante a pronta azione, rendendo disponibile alla coltura circa 65% del suo contenuto di azoto, nello stesso anno di distribuzione.

Dal punto di vista tecnico-pratico la distribuzione in campo di questi effluenti richiede importanti investimenti iniziali necessari per l'acquisto di attrezzature specializzate per la distribuzione, anche il peso stesso dell'effluente richiede per il trasporto e per l'applicazione un notevole dispendio di tempo e risorse economiche. Questi inconvenienti, insieme ai divieti imposti dalla direttiva nitrati, hanno spinto gli agricoltori e gli allevatori a preferire l'urea di sintesi, in quanto necessita di attrezzature per la distribuzione meno costose e possiede un titolo di N minerale decisamente superiore, queste caratteristiche positive lo hanno reso un fertilizzante molto pratico da distribuire in campo e di facile utilizzo nonostante abbia come unico difetto il prezzo elevato. Liquame e letame nel tempo sono stati parzialmente destinati all'alimentazione degli impianti di digestione anaerobica per la produzione di biogas, la frazione di materiale risultante da tale processo può essere opportunamente trattata tramite separazione solido-liquida al fine di ottenere due frazioni distinte con proprietà ammendante (frazione solida) e fertilizzante (frazione liquida) molto promettenti (Riva et al., 2015).

Il letame viene preferito per la concimazione di fondo eseguita ad inizio campagna produttiva, dove l'effluente viene applicato superficialmente e successivamente interrato tramite aratura. Il liquame invece possiede molteplici metodi di applicazione, il metodo più utilizzato è la gestione separata, che consiste nell'applicazione superficiale tramite piatto deviatore a cui segue in un secondo momento l'interramento eseguito con aratura a 30-35 cm di profondità, in alternativa si possono utilizzare erpici a disco o coltivatori che operano ad una profondità di 10-15 cm. L'esposizione dell'effluente all'aria rappresenta la maggiore criticità di questo sistema e si presenta in due momenti diversi, durante lo spandimento con il piatto deviatore e in secondo luogo durante tutto il tempo in cui permane in superficie.

Un altro metodo diffuso è la distribuzione con contestuale interrimento, eseguita grazie all'utilizzo di botti con ancore che permettono di interrare il liquame a 30-40 cm di profondità, questa pratica viene eseguita prima dell'aratura come concimazione di fondo. Un aspetto negativo di questo sistema è la necessità di trattrici più potenti a causa del traino contemporaneo della botte e dell'organo interratore, inoltre questi sistemi sono a solco aperto il che significa che l'esposizione all'aria dell'effluente è ancora presente ma fortemente limitata rispetto alla gestione separata. Sempre legata all'applicazione contestuale si può utilizzare in alternativa alle ancore un erpice a dischi.

1.4 National Emission Ceillings (NEC)

La nuova normativa NEC 2016/2284/CE, è entrata in vigore al termine del 2016, anche se la precedente versione 2001/81/CE è restata in vigore fino all' 1° luglio 2018. Questa data rappresenta anche il termine massimo entro cui gli stati membri devono uniformarsi alla nuova versione. La NEC ha il principale compito di guidare la riduzione degli inquinanti atmosferici al di sotto di soglie considerate sicure per la salute umana e per l'ambiente. I limiti imposti devono essere rispettati in qualsiasi zona del territorio nazionale in cui l'inquinante sia rilevato. In particolare, gli inquinanti regolati sono: diossido di zolfo (SO₂), ossido di azoto (NO_x), composti organici volatili non metanici (COVNM), ammoniaca (NH₃) e il particolato fine (PM_{2.5}) (Parlamento Europeo, 2016).

Le emissioni antropogeniche vengono considerate in modo particolare, e ne vengono stabiliti tassi di riduzione specifici per ogni inquinante e per due fasi distinte: per il decennio 2020-2030 le riduzioni sono state concordate nel 2012, mentre nel secondo periodo che riguarda oltre il 2030, potranno essere aggiornate nel 2025 (Parlamento Europeo, 2016). Oltre il 2030 gli obiettivi di riduzione annua sono stabili basandosi sul potenziale di riduzione specifico stimato per ogni stato, calcolato basandosi sul criterio costo effetto, tali indici sono contenuti nella relazione n.16 della strategia tematica sull'inquinamento atmosferico (STIA). Nel contesto di questo elaborato di tesi si farà riferimento solo ad ammoniaca e particolati (Parlamento Europeo, 2016). Gli obiettivi di riduzione sono espressi come percentuale riferite all'anno 2005, per l'Italia sono descritti nell'allegato II tabella B della normativa 2016/2284/CE, definendo una riduzione del 5% per l'ammoniaca (NH₃) e del 10% per il particolato fine (PM_{2.5}), il tutto entro il decennio 2020-2030. Oltre il 2030 l'ammoniaca deve essere ridotta del 16% mentre il particolato fine PM_{2.5} del 40% (Parlamento Europeo, 2016). La normativa prevede un sistema sanzionatorio per i trasgressori, secondo cui le sanzioni sono proporzionali e strutturate in modo da disincentivare trasgressioni dolose

1.5 Descrizione del processo di volatilizzazione dell'ammoniaca

La volatilizzazione dell'ammoniaca è un processo che dipende da meccanismi di equilibrio chimico nel suolo e di trasporto fisico tra il suolo e l'atmosfera. In particolare, si considera fortemente dipendente da tre processi: l'equilibrio acido-base in fase acquosa, l'equilibrio tra NH_3 nella fase acquosa e gassosa del suolo, e il meccanismo di trasporto per diffusione fino alla superficie del suolo. In superficie, a seconda del gradiente di concentrazione presente l'ammoniaca viene allontanata verticalmente attraverso un moto turbolento, e orizzontalmente per avvezione, verso l'aria libera. Tuttavia, il processo avviene quando è presente una concentrazione sufficiente di ione ammonio nella soluzione circolante, il che avviene in seguito all'idrolisi dell'urea (D), forma di azoto presente negli effluenti zootecnici e in molti fertilizzanti di sintesi. L'urea è una molecola complessa molto stabile non idrolizzabile spontaneamente in soluzione; infatti, in natura a 25°C impiega 40 anni per essere degradata, tuttavia, nel terreno e nelle deiezioni animali è presente l'ureasi, un enzima ubiquitario capace di catalizzare la reazione di idrolisi dell'urea. Quando ciò avviene il processo di idrolisi avviene in soli 20 ms a 25°C (Jakob et al., 2018).



L'ammoniaca rilasciata dal processo di idrolisi si lega nuovamente all'acqua formando ione ammonio e ione ossidrilico (E).



Questo processo continua fino a raggiungere l'equilibrio specifico, oltre al quale l'ammoniaca derivata dall'idrolisi dell'urea smette di legarsi all'acqua e gassifica direttamente. Quando l'urea è stata completamente idrolizzata e rimane solo lo ione ammonio in soluzione, esso dissocia in maniera spontanea seguendo la propria costante di dissociazione acida (K_a) secondo la seguente reazione (F):



La reazione comporta il rilascio di ioni H^+ che, accumulandosi nella soluzione circolante ne causano l'acidificazione fino al raggiungimento dell'equilibrio di reazione che blocca la dissociazione. Tale equilibrio chimico è influenzato da diversi fattori come concentrazione/diluizione dello ione ammonio, pH del suolo, capacità tampone del terreno, capacità di scambio cationica e volume della soluzione circolante (Figura 5) (Jakob et al., 2018; Philippe et al., 2011).

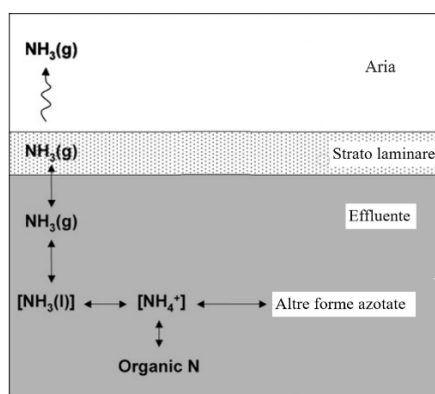


Figura 5: Dinamica di volatilizzazione.

La legge di Henry determina l'effettiva volatilizzazione dell'ammoniaca ovvero il passaggio dalla soluzione circolante all'atmosfera tellurica o dall'effluente allo strato laminare.

In assenza di comunicazione esterna lo spazio tellurico ha una concentrazione di ammoniaca minore rispetto alla soluzione circolante, condizione che consente il processo di gassificazione, almeno fino all'equivalenza di pressione parziale tra i due compartimenti coinvolti, questo meccanismo viene fortemente influenzato dalla temperatura.

La diffusione avviene invece tra spazio tellurico e interfaccia suolo-atmosfera, questo processo dipende molto dalle condizioni del terreno che ostacola il processo a causa della sua macro e microstruttura oltre che dal grado di umidità. Un altro fattore importante è la velocità del vento che asporta l'ammoniaca dallo strato superficiale del terreno consentendo ulteriore diffusione dallo spazio tellurico che a sua volta permette la gassificazione dalla soluzione circolante.

Sicuramente il principale parametro che influenza la volatilizzazione è la quantità di TAN (total ammoniacal nitrogen) che rappresenta il complesso di specie ammoniacali presenti nel suolo in seguito all'aggiunta di fertilizzante. Tale parametro corrisponde alla quantità di N presente nelle forme NH_3 e NH_4^+ , pertanto a parità di tutti i fattori pedoclimatici maggiore è il TAN e maggiore è l'entità della volatilizzazione (Sommer et al., 2001).

1.6 Fattori ambientali e pedoclimatici che influenzano la volatilizzazione

Come accennato precedentemente i fattori pedoclimatici capaci di influenzare i processi che regolano la volatilizzazione sono diversi e i principali sono: pH, capacità tampone, temperatura, umidità,

velocità del vento, capacità di scambio cationica e quantità di sostanza organica del suolo.

1.6.1 pH e capacità tampone

Il processo di dissociazione in acqua dello ione NH_4^+ comporta il rilascio di ioni H^+ con conseguente acidificazione della soluzione circolante: In presenza di valori di pH maggiori di 7.0 la reazione è spostata verso i prodotti, che verranno rilasciati fino a quando non sarà esaurita la riserva di ione ammonio o la concentrazione di ioni H^+ è tale da abbassare pH della soluzione circolante sotto il 7.0, valore corrispondente all'equilibrio di reazione. L'alcalinità del terreno influenza molto l'entità di questo processo, in quanto concorre nel determinare quanti ioni H^+ devono essere rilasciati per raggiungere l'equilibrio di reazione, pertanto più un terreno è alcalino maggiori sono le quantità di ammoniaca che possono essere volatilizzate (Sommer et al., 2001).

Un altro fattore che in base al pH enfatizza o rallenta la volatilizzazione è la capacità tampone.

Questa proprietà permette l'assorbimento di acidi e basi senza comportare una modifica repentina del pH, o nel caso in cui ci sia stata una variazione accelera il ripristino del valore nativo. A causa di questa proprietà, nei terreni alcalini, l'acidificazione della soluzione circolante viene impedita consentendo il mantenimento di un pH in cui la reazione di dissociazione è spostata verso i prodotti, viceversa nei terreni acidi concorre a mantenere il pH basso e impedire la volatilizzazione.

In questi termini, la condizione peggiore è rappresentata dai terreni calcarei, che possiedono un pH alcalino di 7.0-8.0 unito ad un'elevata capacità tampone. Questi suoli, si caratterizzano per l'abbondanza di carbonio inorganico totale ($\text{TIC} = \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2$), ovvero le forme dissociate del carbonato di calcio (CaCO_3). La più diffusa in soluzione circolante è lo ione carbonato (HCO_3^-), capace di reagire con lo ione ammonio (NH_4^+) producendo ammoniaca (G).

(G)
$$\text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

Questa reazione produce ammoniaca, ma senza la corrispondente produzione di ioni H^+ , pertanto causa elevati livelli di volatilizzazione. Questa reazione necessita di ione bicarbonato, prodotto nella dissociazione del carbonato di calcio, che è il vero effetto tamponante (Sommer et al., 2001).

La dissociazione del carbonato di calcio produce ione carbonato CO_3^{2-} (H) che tramite reazione neutralizza agli ioni H^+ prodotti dalla dissociazione dello ione ammonio, formano l'acido carbonico, che in acqua libera subito lo ione bicarbonato (I).



Nel complesso assistiamo alla neutralizzazione degli ioni H^+ prodotti dalla dissociazione dell'ammoniaca e alla simultanea produzione di ione bicarbonato, capace di legarsi allo ione ammonio con conseguente liberazione di ammoniaca ma senza la relativa acidificazione. (Sommer et al., 2001).

1.6.2 Umidità del suolo, temperatura, velocità del vento

L'umidità corrisponde alla quantità di acqua trattenuta nella microporosità del terreno. Un livello di umidità elevato, entro la capacità di campo, ostacola il raggiungimento dell'equilibrio tra l'aria tellurica e l'atmosfera, inoltre causa (per diluizione) l'abbassamento della concentrazione di ione ammonio presente nella soluzione circolante determinando la riduzione della volatilizzazione. Nel caso in cui le precipitazioni siano tali da superare la capacità di campo anche la macroporosità viene ostruita, determinando l'arresto temporaneo del processo di volatilizzazione. Nel caso di reflui superficiali alti livelli di umidità ostacolano l'infiltrazione che al contrario viene favorita da condizioni di scarsa umidità. Il processo di infiltrazione riduce le emissioni in quanto permette al liquame di sottrarsi all'effetto del vento e della temperatura, tuttavia non è immediato, causando quindi la permanenza di parte del liquame in superficie. L'acqua del liquame infiltrato viene poi assorbita dal suolo impedendo la dissociazione dello ione ammonio. Gli eventi meteorologici successivi alla distribuzione possono favorire l'infiltrazione profonda del TAN ma anche la riattivazione dei reflui superficiali.

La temperatura influenza i principali processi che guidano la volatilizzazione; la legge di Henry e l'equilibrio di dissociazione.

L'aumento di temperatura causa la riduzione della quantità di ammoniaca che può essere disciolta nella soluzione circolante, favorendone il passaggio nello spazio tellurico o in atmosfera nel caso di reflui superficiali. Questo provoca un aumento del gradiente di concentrazione che aumenta la diffusione.

L'equilibrio di dissociazione viene fortemente influenzato dalle alte temperature dove viene spostato (F) verso i prodotti, causando un aumento della quantità di ammoniaca volatilizzata. Inoltre, la temperatura influenza il volume della soluzione circolante e la quantità di acqua contenuta nell'effluente in superficie, ciò comporta un aumento nella concentrazione del TAN che fa aumentare la volatilizzazione (Sommer & Hutchings, 2001).

l'adsorbimento come Ca^{2+} e Mg^{2+} , i quali in presenza di elevate concentrazioni di ammonio possono essere rilasciati per permettere l'adsorbimento dello ione ammonio (Sommer et al., 2001).

Nei casi di scarsa umidità del suolo, i colloidi, per mantenere in equilibrio la soluzione circolante, possono cedere gli ioni di scambio ed adsorbire lo ione ammonio, determinando la riduzione delle emissioni di ammoniaca.

Va precisato che questo meccanismo non è infinito ma ha un limite di saturazione, che corrisponde al numero di siti di scambio disponibili, oltre il quale lo ione ammonio permane in soluzione e sarà volatilizzato. Viceversa, in caso di pioggia la soluzione circolante viene del terreno viene diluita, gli ioni ammonio rilasciati e quelli di scambio riassorbiti, tutto per mantenere la soluzione circolante a concentrazione stabile (Sommer et al., 2001).

Quella precedentemente descritta è definita come capacità di scambio cationica permanente, ma esiste anche la pH dipendente, ovvero capace di mutare la propria affinità per cationi o anioni in base all'acidità del suolo.

La sostanza organica (SO) risulta essere un altro composto estremamente importante per questo processo mediato dal pH, in quanto presenta un contenuto molto elevato di OH^- e COOH . Il gruppo carbossile ha un comportamento simile allo ione ossidrilico dissociandosi in base al pH e conferendo carica positiva o negativa. Questa funzione pH dipendente concorre a limitare il fenomeno della volatilizzazione in quanto, a pH basici, i terreni risultano molto inclini alla volatilizzazione, ma al medesimo pH la sostanza organica risulta carica negativamente pertanto capace di trattenere lo ione ammonio dalla dissociazione. Un ulteriore fattore molto importante nel regolare il processo di volatilizzazione è il contenuto di sostanza secca dell'effluente. Nel caso di liquami la sostanza secca sigilla la porosità del terreno impedendo o rallentando l'infiltrazione, e causando ristagno superficiale (Sommer et al., 2003). Nelle prime sei ore successive all'applicazione la volatilizzazione ha un rapporto lineare con il contenuto di sostanza secca, mentre diventa non lineare se il contenuto di sostanza secca supera il 22% o se ci troviamo dalle sei alle ventiquattro ore dopo lo spandimento. A causa di variazioni nella ritenzione idrica i livelli di sostanza secca che mostrano gli effetti maggiori sono tra il 4-12%. Per ottenere una riduzione nella volatilizzazione è possibile ridurre il contenuto solido tramite separazione solido liquida (Sommer & Olesen, 1991).

1.7 Area studio

La regione Veneto nel nord-est Italia è caratterizzata da abbondante attività industriale, con un tessuto produttivo basato su piccole e medie imprese diffuse su tutto il territorio. La regione è composta per

il 56% da pianura, per il 29% da zone montuose e per il 15% da fascia collinare. La regione può essere suddivisa in sette zone uniformi per clima, altimetria e orografia quali zona Alpina, fascia pre-alpina e subalpina, alta e bassa pianura, laguna di Venezia e zona del polesine (Pivato et al., 2023). La regione presenta un bacino aerologico compreso tra le alpi, l'appennino settentrionale e il mare Adriatico, con caratteristiche omogenee per quanto riguarda l'uso del suolo, la pressione antropica, e il clima. Il bacino risulta essere densamente trafficato, ricco di attività produttive e con condizioni metereologiche di scarsa areazione che favoriscono il ristagno degli inquinanti atmosferici. Inoltre, si tratta dell'area in cui si sviluppa la maggior parte del settore agricolo del Veneto. In questo contesto, come nelle altre aree della pianura Padana, si riscontrano frequenti violazioni dei limiti per la qualità dell'aria, in particolare per il PM_{10} (Figura 7), (Europe's Air Quality Status, 2023; Pivato et al., 2023).

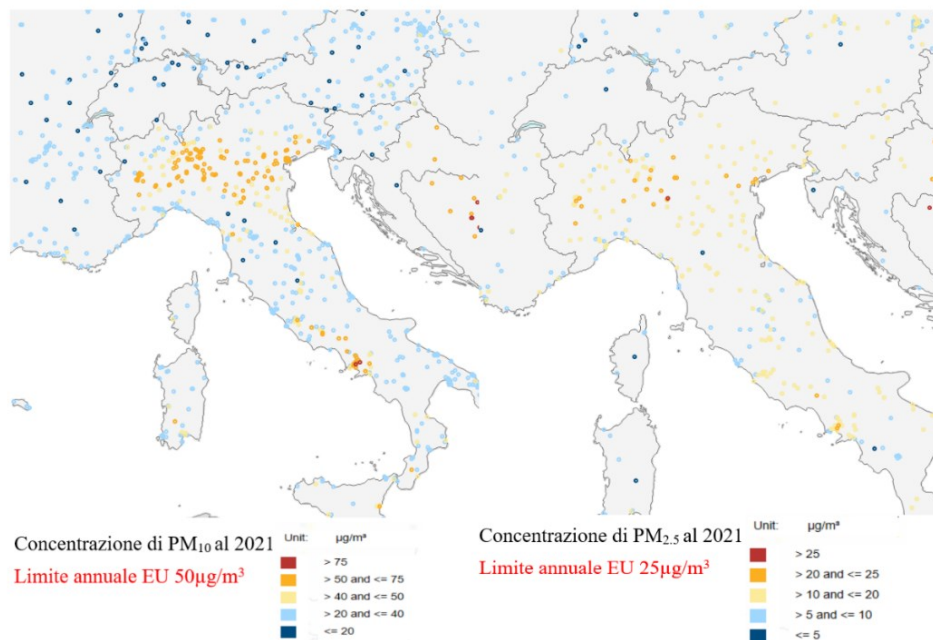


Figura 7: Concentrazione di $PM_{2.5}$ e PM_{10} nella Pianura Padana, 2021.

Nello specifico, i reflui prodotti dal settore agricolo sono i principali responsabili per le concentrazioni di PM rilevate; specialmente, se associati al pH e alla capacità di scambio cationica dei suoli in cui vengono applicati. Queste due proprietà vengono usate per quantificare la predisposizione del territorio veneto alla volatilizzazione (Figura 8), (Mencaroni et al., 2021). I risultati mostrano come i suoli meno inclini sono tipicamente della zona montana, dove presentano elevata CSC e pH acido, mentre larga parte del territorio regionale si mostra mediamente vulnerabile a causa di livelli di CSC del terreno medi e pH neutri-tendenti al basico.

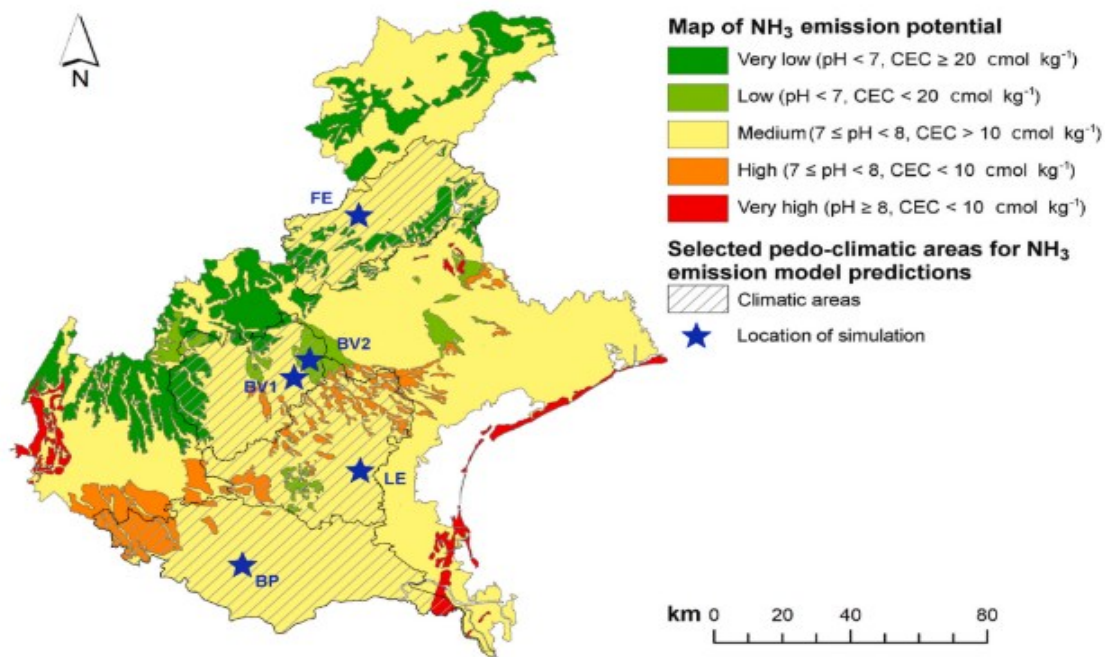


Figura 8: Mappa di Sensibilità alla volatilizzazione di ammoniaca del territorio Veneto (Mencaroni et al., 2021).

1.7.1 Recepimento della direttiva NEC in Veneto

La direttiva NEC fa riferimento alla relazione UNECE, documento in cui vengono presentate le tecniche agronomiche utili a limitare le emissioni di ammoniaca in atmosfera (UNECE, 2014).

Le tecniche esposte si basano principalmente sul concetto di ridurre la superficie di esposizione dell'effluente con l'atmosfera in modo tale da limitare lo scambio gassoso tra i due comparti; pertanto, risultano applicabili in ogni condizione climatica anche se esso ne influenza l'efficacia.

I sistemi utili per l'applicazione dei liquami possono essere suddivisi in 2 categorie: iniezione e spandimento in bande (UNECE, 2014).

Il principio di funzionamento dell'iniezione è di distribuire l'effluente liquido al di sotto della superficie del suolo in modo da incentivarne l'infiltrazione, di questa tecnica ne esistono diverse varianti:

- *Slot injection*: consiste nella deposizione dell'effluente ad una profondità limitata di 4-6 cm e una distanza di interfila di 20-30 cm, molto utilizzati sui prati permanenti, può essere effettuata a solco aperto o solco chiuso, in quest'ultimo caso un rullo segue l'iniettore e applicando pressione chiude il solco, tra le due varianti risulta essere più efficace nell'abbattimento delle emissioni (UNECE, 2014).

- *Deep injection*: l'effluente viene collocato a profondità di 10-30 cm con interfila di 50-75 cm, le ancore usate solitamente presentano ali laterali per incentivare l'infiltrazione e impedire sversamenti superficiali, permette di distribuire elevate quantità di effluente. Tecnica adatta per l'applicazione della concimazione di fondo e non con coltura in atto (UNECE, 2014).
- *Arable injectors*: permette lo svolgimento di due lavorazioni a cantieri riuniti, preparazione e interrimento dell'effluente, solitamente utilizzati su macchine specializzate o su sistemi ombelicali, anch'esso impiegato nella sola fase di preparazione del terreno (UNECE, 2014).

Lo spandimento in bande consente di ridurre l'area di esposizione dell'effluente al flusso d'aria, questa tecnica presenta due varianti:

- *Trailing hoses*: consiste in un sistema di tubature flessibili, l'interfila è adattabile in base al sesto di impianto della coltura permettendo di depositare l'effluente sulla superficie del suolo.
- *Trailing shoes*: molto simile al precedente, viene realizzato in tubatura rigida e presenta un terminale in acciaio che permette di seguire fedelmente il profilo del terreno. Rispetto al precedente permette di applicare l'effluente ad altezza suolo anche in presenza della parte aerea della coltura, senza imbrattarla.

Uno dei sistemi più efficaci e più semplici per abbattere le emissioni è l'interramento rapido, il fattore chiave che ne determina l'efficacia è la dimensione della finestra temporale che intercorre tra spandimento e interrimento. Se contestuale all'applicazione dell'effluente si raggiungono tassi di riduzione delle emissioni del 70-90%, a quattro ore dallo spandimento del 45-65% e oltre le 24 ore del 30%. (UNECE, 2014). In tal senso risulta determinante la tempistica dettata anche dalla tecnica utilizzata per l'interramento, tipicamente si usa l'aratura ma anche l'utilizzo di attrezzi come erpici a disco o coltivatori permettono di raggiungere i medesimi risultati in tempi minori permettendo di ridurre la permanenza dell'effluente in superficie.

Come già discusso in precedenza, il contenuto di sostanza secca dell'effluente è determinante per le emissioni in quanto rallenta il processo di infiltrazione. Operare diluizioni con rapporti 50:1 o 1:1 sono impiegabili per la fertirrigazione a bassa pressione, tecnica che consente abbattimenti del 30% delle emissioni. (UNECE, 2014). Per lo spandimento diretto in campo viene utilizzato un rapporto 0.5:1 che permette di fluidificare i reflui più viscosi ma comporta un notevole aumento dei costi a causa della diluizione del TAN. (UNECE, 2014).

Un'altra possibile strategia è l'acidificazione dell'effluente che si basa sullo spostamento dell'equilibrio di dissociazione acida dello ione ammonio. Solitamente viene impiegato acido solforico con cui si ottengono valori di pH intorno al 6.0, ed una riduzione della volatilizzazione del 50%. Questa tecnica presenta rischi intrinseci legati all'utilizzo dell'acido ma esistono sistemi capaci di effettuare la miscelazione direttamente in campo senza che avvenga manipolazione umana (UNECE, 2014).

Le precedenti tecniche sono state sviluppate per l'utilizzo di reflui zootecnici non palabili. Per quanto riguarda i palabili, l'unica tecnica che permette di ridurre le emissioni in maniera efficace risulta essere l'interramento tramite aratura o tecnica simile; come per il liquame viene raccomandata la tempistica più limitata possibile tra spandimento e incorporazione in modo da raggiungere a quattro ore riduzioni del 60-90% e del 30 % a 24 ore (UNECE, 2014).

2 OBIETTIVO DELLA TESI

Il presente elaborato vuole analizzare, tramite prove sperimentali, la dinamica di volatilizzazione dell'ammoniaca e quantificarne le emissioni a seguito dell'applicazione di letame e liquame bovino. Nello specifico, sono stati quantificati i flussi istantanei e cumulati al variare del periodo di applicazione, della temperatura e della modalità di spandimento, superficiale o interrimento. Con questa prova, si è voluto identificare quale combinazione tra pratica agricola e momento di applicazione sia più efficace nel ridurre le emissioni, ergo attenuare l'impatto ambientale di alcune pratiche agricole in termini di qualità dell'aria. Tale prova permette di supportare scientificamente la corretta applicazione delle buone pratiche agricole (D.lgs. 81/2018) al fine di rispondere agli obiettivi di riduzione delle emissioni stabiliti dalla direttiva NEC nel contesto pedologico della regione Veneto.

3 MATERIALI e METODI

3.1 Sito sperimentale

Il sito sperimentale è situato presso l'Azienda Agraria Sperimentale "L. Toniolo" dell'Università degli Studi di Padova, Legnaro (PD). L'area utilizzata per la prova è stata una superficie scoperta complessiva di 57.60 m² (14.4 m × 4.0 m); le caratteristiche fisiche e chimiche del suolo sul quale la sperimentazione si è svolta sono riportate nella tabella seguente (Tabella 1).

Tabella 1 Composizione del suolo di Legnaro.

Proprietà del suolo	
Sabbia (%)	35
Limo (%)	48
Argilla (%)	17
pH (%)	8.1
Sostanza organica (%)	1.5
C organico (%)	0.9
Atoto totale (%)	0.1
C/N (%)	9.0
Carbonati totali (%)	20.1
Carbonati solubili (%)	4.1
Conducibilità elettrica (mS/cm)	0.3

3.2 La prova sperimentale

Le prove di volatilizzazione dell'ammoniaca sono avvenute in due momenti distinti; la prima è stata eseguita in primavera, a fine aprile ed inizio maggio (dal 26-4-23 al 09-5-23), mentre la seconda si è svolta in estate a luglio (dal 12-7-23 al 21-7-23), in modo da testare due condizioni ambientali differenti. L'area utilizzata per la prova è complessivamente di 57.60 m² (14.4 m × 4.0 m). In entrambe le sperimentazioni sono stati impiegati liquame (LIQ) e letame (LET) di origine bovina, applicati superficialmente (SUP) o interramenti (INT), la cui combinazione fattoriale ha identificato i seguenti quattro trattamenti:

- Distribuzione superficiale di letame (LET-SUP);
- Distribuzione superficiale di liquame (LIQ-SUP);
- Interramento (10 cm) a solco chiuso di letame (LET-INT);
- Interramento (10 cm) a solco chiuso di liquame (LIQ-INT).

Il disegno sperimentale è a blocchi randomizzati con tre repliche.

Le dimensioni dei plot sono di 80 cm di larghezza per 4 metri di lunghezza, intervallati da passaggi di 50 cm di larghezza. Ognuno di essi, nel disegno sperimentale viene identificato con una sigla riassuntiva della combinazione di effluente, applicazione e numero di replica (Figura 9).

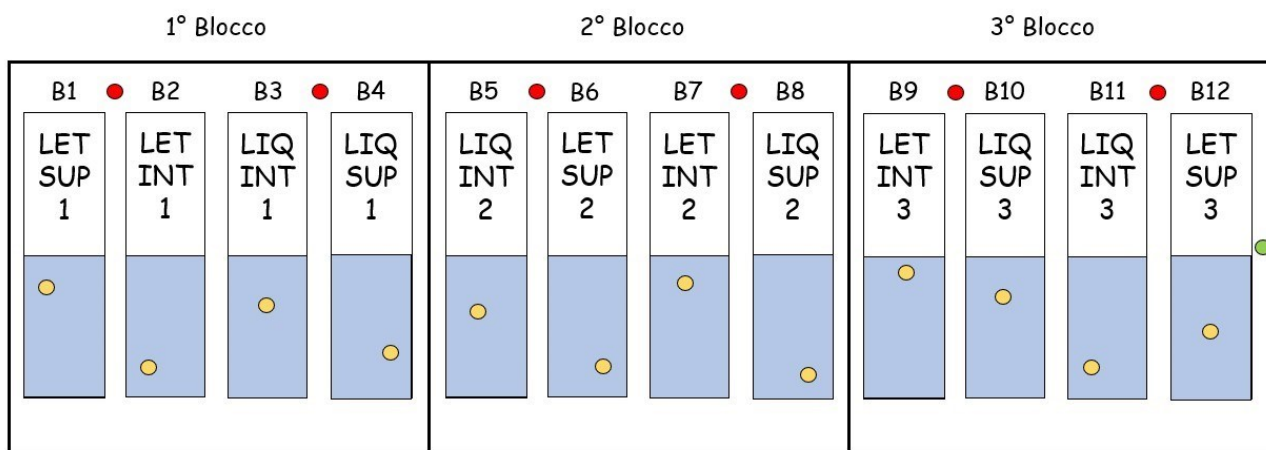


Figura 9: Disegno sperimentale.

Ad un'estremità dell'area sperimentale, sono stati posti sei datalogger (EM50, METERgroup), (Figura 9, in rosso), ad ognuno di essi sono state collegate due sonde di tipo TEROS 12 Moisture/Temp/EC, una per plot. L'estremità libera della sonda (Figura 9, in giallo) è stata interrata in un punto casuale della zona di campionamento suolo (Figura 9, in azzurro), escludendo la restante parte del plot in quanto interessata dalla misurazione della volatilizzazione. I datalogger sono stati impostati per raccogliere e archiviare i dati dalle sonde con frequenza di cinque minuti, in particolare sono state monitorate la temperatura del suolo (°C) e l'umidità del suolo (m^3/m^3).

Inoltre, su un'estremità della prova è stata posizionata una stazione meteorologica ATMOS 41 (Figura 9, in verde) per il monitoraggio in continuo di radiazione solare, velocità e direzione del vento, temperatura, umidità dell'aria e precipitazioni (Tabella 2).

Tabella 2: Andamento dei parametri metereologici nelle due prove sperimentali.

DATA	Radiazione mJ/m ²	precip mm	Vel. Vento m s ⁻¹	maxT °C	minT °C	Tmedia °C
26-apr	22.836	0.0	1.27	18.9	5.2	12.1
27-apr	22.311	0.0	1.13	18.9	7.8	13.4
28-apr	17.892	0.0	0.81	19.5	7.3	13.4
29-apr	14.721	0.0	0.96	19.6	12.2	15.9
30-apr	11.326	11.7	1.06	20.2	12.4	16.3
1-mag	11.793	0.4	1.88	18.9	12.9	15.9
2-mag	5.154	7.8	2.31	14.7	11.9	13.3
3-mag	14.616	0.8	1.53	20.3	12.2	16.3
4-mag	23.355	0.0	0.92	22.1	9.2	15.6
5-mag	20.908	0.0	0.77	24.2	9.9	17.1
6-mag	22.024	0.0	0.68	25.2	10.4	17.8
7-mag	21.127	0.0	0.68	25.5	12.0	18.7
8-mag	8.510	2.4	1.44	20.3	13.8	17.1
9-mag	25.917	0.0	1.80	20.8	14.0	17.4
...
12-lug	21.718	0.0	1.14	31.4	25.2	28.3
13-lug	15.089	0.1	1.20	31.0	21.6	26.3
14-lug	23.967	0.0	1.02	31.6	21.0	26.3
15-lug	24.420	0.0	0.81	32.8	21.5	27.1
16-lug	23.396	0.0	0.75	33.5	22.8	28.2
17-lug	23.351	0.0	1.22	36.2	23.4	29.8
18-lug	23.639	0.0	1.01	34.6	25.5	30.1
19-lug	22.175	0.0	1.10	34.5	21.9	28.2
20-lug	24.213	0.0	0.99	33.6	21.1	27.3
21-lug	11.915	0.0	1.28	28.9	23.9	26.4

All'interno delle singole parcelle sono stati distribuite quantità di effluente variabile considerando la percentuale di azoto totale (TKN) rispetto al peso fresco del materiale, in modo tale da fornire una dose pari a 200 kg N ha⁻¹ (Tabella 3). L'applicazione è avvenuta manualmente simulando le operazioni effettuate solitamente con macchine operatrici. La distribuzione superficiale (SUP) del liquame e del letame è stata effettuata uniformemente su tutta la superficie del suolo nudo, mentre nelle parcelle che prevedevano l'interramento (INT) è stato scavato un solco della profondità di circa 10 cm il quale è stato richiuso dopo la distribuzione dell'effluente.

Tabella 3: Composizione effluenti zootecnici utilizzati nelle prove.

	Sostanza secca (SS) % T.q	TKN % T.q	Primavera			pH 1.5 g in 15 ml
			TAN mg/ kg T.q	Nitrati (NO ₃ ⁻) mg/ kg T.q	Ammonio (NH ₄ ⁺) mg/ kg T.q	
Letame	25.1	0.56	1237.97	3.73	1237.97	8.59
Liquame	5.6	0.12	1586.47	8.80	1586.47	9.41
			Estate			
Letame	18.54	0.46	670.92	5.06	670.92	8.57
Liquame	2.56	0.07	1437.30	5.42	1437.30	6.35

L'area di sperimentazione è stata orientata in modo tale che la sezione aperta del tunnel fosse posizionata in direzione di un'area priva di ostacoli per non compromettere il flusso d'aria in ingresso. (Figura 10).



Figura 10: Orientamento della prova sperimentale.

3.2.1 Monitoraggio delle emissioni di ammoniaca

La concentrazione di ammoniaca è stata misurata tramite l'ausilio di un tunnel per la simulazione del vento, realizzato in plexiglas con lunghezza complessiva di 2.5 m e larghezza di 40 cm, con sezione di 0.11 m² (Figura 11). Il tunnel opera in estrazione tramite una ventola posizionata su una delle estremità aperte, in questo modo temperatura e umidità interne vengono mantenute a livelli prossimi a quelli atmosferici.

Tramite un solenoide è possibile modificare le rotazioni per minuto della ventola, che per uniformità è stata mantenuta in entrambe le prove ad una velocità di 1.2 m s^{-1} , che risulta in una portata di aria in ingresso di $475.2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

La base del tunnel non è completamente esposta al suolo, in prossimità della ventola è infatti chiusa da una piastra metallica che riduce l'area di saggio effettiva a 1.6 m di lunghezza e 40 cm di larghezza, formando un'area complessiva di 0.64 m^2 . La sonda per la misurazione della concentrazione di ammoniaca è inserita nel tunnel tramite un foro circolare presente a metà lunghezza della zona chiusa dalla piastra metallica.

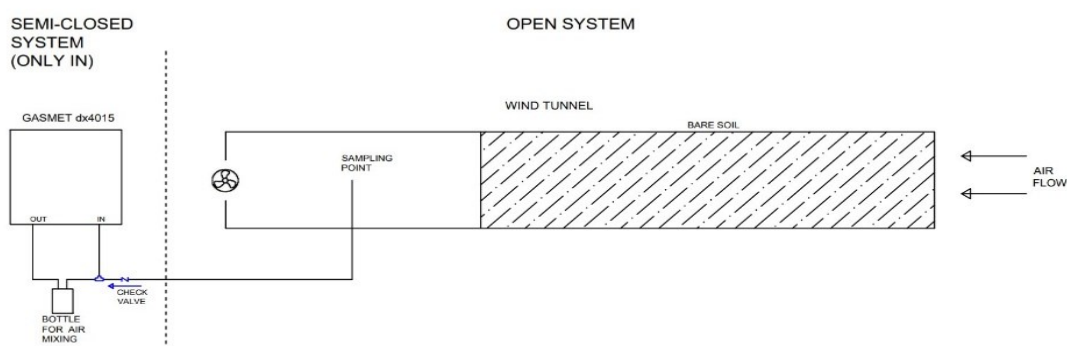


Figura 11: Schema costruttivo e di funzionamento del tunnel.

La sonda è stata collegata tramite un tubo flessibile realizzato in teflon ad un analizzatore di gas chiamato GASMET-DX 4040 (Gaset Technologies Oy, n.d.) in grado di analizzare in continuo molteplici gas come, ammoniaca (NH_3), ossido di diazoto (N_2O), anidride carbonica (CO_2), monossido di carbonio (CO), metano (CH_4) e associare simultaneamente il contenuto di umidità dell'aria.

Il Gaset è un analizzatore portatile a spettroscopia infrarossa con trasformata di Fourier. Questa tecnica consente la determinazione della struttura molecolare di molteplici substrati basandosi sull'eccitazione vibrazionale dei gruppi funzionali causata dall'assorbimento di specifiche frequenze dello spettro infrarosso del campo elettromagnetico (Gaset Technologies Oy, n.d.).

Il risultato dell'analisi è uno spettro che mostra graficamente la trasmittanza (T), ovvero la quota parte di infrarosso che è passata attraverso il campione, a determinate lunghezze d'onda. La trasmittanza viene calcolata come rapporto tra l'infrarosso emesso dalla fonte (I_0) e quello rilevato

dopo il passaggio attraverso il campione (I) come espresso in formula (J):

$$(J) T = I/I_0$$

Tuttavia, per il calcolo della concentrazione del gas si utilizza l'assorbanza (K), calcolata come funzione logaritmica in base dieci del reciproco della trasmittanza come si osserva nell'equazione seguente.

$$(K) A = \log_{10}(I/I_0)$$

Ogni gas o elemento analizzato presenta un numero d'onda specifico in cui si verifica l'assorbimento, tramite questo parametro è possibile determinare l'elemento analizzato, mentre in base al valore di assorbimento viene quantificata la concentrazione di elemento nel campione (Gaset Technologies Oy, n.d.).

Il Gaset presenta una componente particolare, posta tra la fonte infrarossa e la cuvetta di misurazione, l'interferometro di Michaelson (Figura 12).

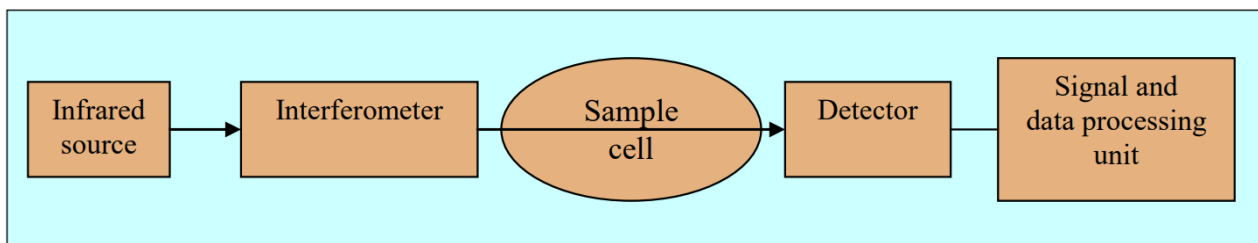


Figura 12: Schema funzionamento spettrofotometro infrarosso.

La luce emessa dalla fonte luminosa viene intercettata e tramite riflessione su specchi fissi e mobili (Figura 13) produce in uscita lunghezze infrarosse variabili. Successivamente un computer interno legge l'interferogramma prodotto e grazie all'algoritmo Fast Fourier Transform (FFT) modifica la distanza ottica della lente variabile producendo la lunghezza d'onda specifica per l'elemento da analizzare.

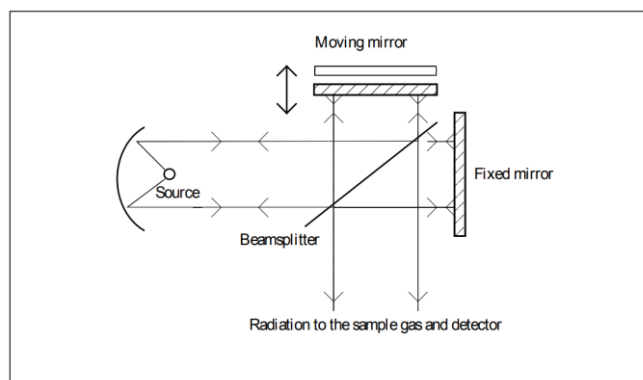


Figura 13: Interferometro di Michelson.

La concentrazione dell'elemento d'interesse viene calcolata basandosi sull'assorbanza come rapporto tra le molecole d'interesse e il numero massimo di molecole contenute nella cuvetta, numero che viene compensato per temperatura e pressione atmosferica in modo da mantenere stabili le analisi in condizioni ambientali mutevoli.

3.2.2 Svolgimento prova sperimentale

Ogni giorno prima di iniziare la sperimentazione il Gaset necessita di essere calibrato, processo in cui si fa fluire nello strumento azoto elementare, in questo modo acquisisce lo spettro di riferimento per l'elemento di interesse.

La prima giornata di sperimentazione risulta essere cruciale in quanto si verificano contestualmente due fasi, applicazione dell'effluente e misurazione, queste operazioni per essere eseguite correttamente necessitano della gestione dello sfasamento temporale che le separa. A questo scopo, il giorno precedente l'inizio della prova, dopo aver squadrate i plot e disposto le varie sonde, viene eseguita una prova preliminare di volatilizzazione. Questa serve per determinare entro quanto tempo si verifica il picco di emissione, consentendo quindi di calcolare gli orari a cui applicare l'effluente e quando spostare il tunnel (con la sonda del Gaset inserita). Per la prova primaverile sono stati determinati trenta minuti di sfasamento tra l'applicazione del materiale e il posizionamento del tunnel, mentre per quella estiva dieci minuti.

Il tunnel resta in un plot per dieci minuti in modo tale da essere sicuri che si stia analizzando l'aria di quella parcella. Infatti, il Gaset, tramite una pompa interna preleva continuamente aria dal tunnel senza svuotamento in batch (cuvetta a misurazione continua), ciò implica la presenza di un lasso temporale in cui le analisi prodotte sono affette dalla concentrazione di ammoniaca del plot precedente. È stato osservato come siano necessari almeno sei minuti per riempire la cuvetta con aria

campionata nel plot di interesse, pertanto, solo i restanti tre-quattro minuti di analisi risultano rappresentativi della parcella.

A causa della natura estrattiva del tunnel esso porta nella zona di campionamento non solo l'aria presente sotto la parte del tunnel aperta ma anche aria proveniente dall'ambiente esterno. In questo modo la misura di concentrazione sarebbe alterata dalla concentrazione di NH₃ atmosferica oltre che quella emessa dalle parcelle in analisi. Per ovviare a questo effetto ambientale al termine di ogni blocco (ogni quattro plot) viene eseguito un campione di bianco, che consiste nell' esporre la sonda del Gasmeter fuori dal tunnel ma in prossimità della sezione aperta in modo da campionare l'aria in ingresso.

Ad ogni girone di analisi il punto di partenza della prima misurazione viene cambiata in modo da variare la distanza temporale che intercorre tra due misurazioni nello stesso plot e incrementare così la possibilità di misurare valori di flusso di volatilizzazione ad intervalli temporali differenti tra le varie repliche.

Ogni giorno tramite una tabella sono stati annotati gli orari di inizio e fine misurazione di ogni plot, questa prassi vale anche per i campioni bianchi, inoltre ad ogni misurazione viene riportato il numero progressivo di identificazione del campione contestuale, in modo da poter elaborare la dinamica con cui le forme azotate variano durante il tempo di prova. Al termine della giornata di misurazione i dati del Gasmeter vengono estratti dal palmare e archiviati su una chiavetta. Mentre al termine della prova vengono estratti i dati dalle sonde e della capannina meteo.

3.3 Stima delle emissioni: dinamiche e cumulate

Il Gasmeter è impostato per fornire ogni 20 secondi un valore di concentrazione, il numero di dati a disposizione che compongono l'analisi di un singolo plot è di circa 30. I valori di NH₃, espressi in ppm (mg-NH₃ kg⁻¹-aria) e i valori di umidità dell'aria vengono ordinati in un foglio Excel per orario e per parcella.

L'umidità viene utilizzata per correggere il dato dell'ammoniaca in modo che sia espresso su aria secca utilizzando la seguente formula (L).

$$(L) \text{ ppmNH}_3 = \text{ppmNH}_{3i} \left(1 - \frac{\text{ppmH}_2\text{O}}{100} \right)$$

I dati grezzi di concentrazione sono poi stati scremati, eliminando i valori dei primi sei/sette minuti che la cuvetta impiega per riempirsi con l'aria del plot in questione.

I dati temporali e di concentrazione di ogni misurazione vengono riassunti, tramite media aritmetica ottenendo un valor per replica ogni posizionamento del tunnel. Il valore sperimentale di ammoniaca è espresso in ppm e rappresenta la somma tra l'ammoniaca volatilizzata dal plot e quella presente nell'aria pescata dal tunnel, pertanto sottraendo il bianco otteniamo la volatilizzazione che è effettivamente avvenuta nell' area di campionamento del tunnel. Il dato viene poi trasformato da ppm a flusso orario (kg N-NH₃ ha⁻¹ ora⁻¹) con la seguente formula (M).

$$(M) J = \left\{ \left[\frac{(Q * C_{ppm} * P_a)}{0.64} \right] 100 \right\}$$

Q= portata del vento (calcolata come velocità del vento per la sezione) 457.2 m³ h⁻¹

C_{ppm}= concentrazione di ammoniaca espressa in ppm

P_a= densità dell'aria

0.64 m² = area di saggio

100 = fattore di conversione da mg/m³ a kg ha⁻¹

0.82 = frazione di N nella molecola di ammoniaca NH₃

Successivamente, è stato simulato il flusso di volatilizzazione in continuo tramite l'equazione di Demeyer e Hofman (N) modificata per accogliere i dati ambientali derivati delle sonde (Demeyer et al., 1995; Mencaroni et al., 2021).

$$(N) \frac{\partial y}{\partial t} = \theta a c i e^{(-c \frac{1}{T} t)} \times \left[1 - e^{(-c \frac{1}{T} t)} \right]^{(t-1)}$$

θ = è il contenuto idrico volumetrico [m³/ m³]

T= temperatura del suolo °C

a= valore di asintoto

c= costante di tasso di emissione

l= posizione del punto di flesso

t= tempo in ore cumulate (calcolato come differenza tra l'orario di misurazione e il tempo di spandimento)

I parametri (*a*, *c*, *i*) sono stati calibrati utilizzando lo strumento risolutore di Excel separatamente per ciascun trattamento, minimizzando la somma degli scarti quadratici medi tra il valore sperimentale atteso e quello simulato dal modello. I valori di flusso ottenuti sono stati utilizzati per calcolare l'emissione di NH₃ (kg ha⁻¹) cumulativa per ogni replica. Dal punto di vista statistico, i dati sperimentali di concentrazione rilevata di ammoniaca sono stati analizzati con il test non parametrico di Kruskal-Wallis per la verifica dell'uguaglianza tra le mediane (Demeyer et al., 1995).

4 RISULTATI e DISCUSSIONE

4.1 Condizioni metereologiche pedologiche durante le sperimentazioni

La prova sperimentale svolta ad aprile-maggio è stata caratterizzata da una temperatura atmosferica media di 15.7°C, una massima di 25.8 °C e una minima di 5.2°C; la velocità del vento media era invece di 1.2 m s⁻¹ (Figura 14). Come si è potuto osservare in tabella 2, durante la sperimentazione primaverile si sono verificati eventi piovosi che hanno causato un'interruzione nelle misurazioni. Nella prova di luglio invece le temperature hanno oscillato tra una minima di 21.0°C e una massima di 36.2°C con una media di 27.9°C, la velocità del vento media è stata di 1.04 m s⁻¹ (Figura 14).

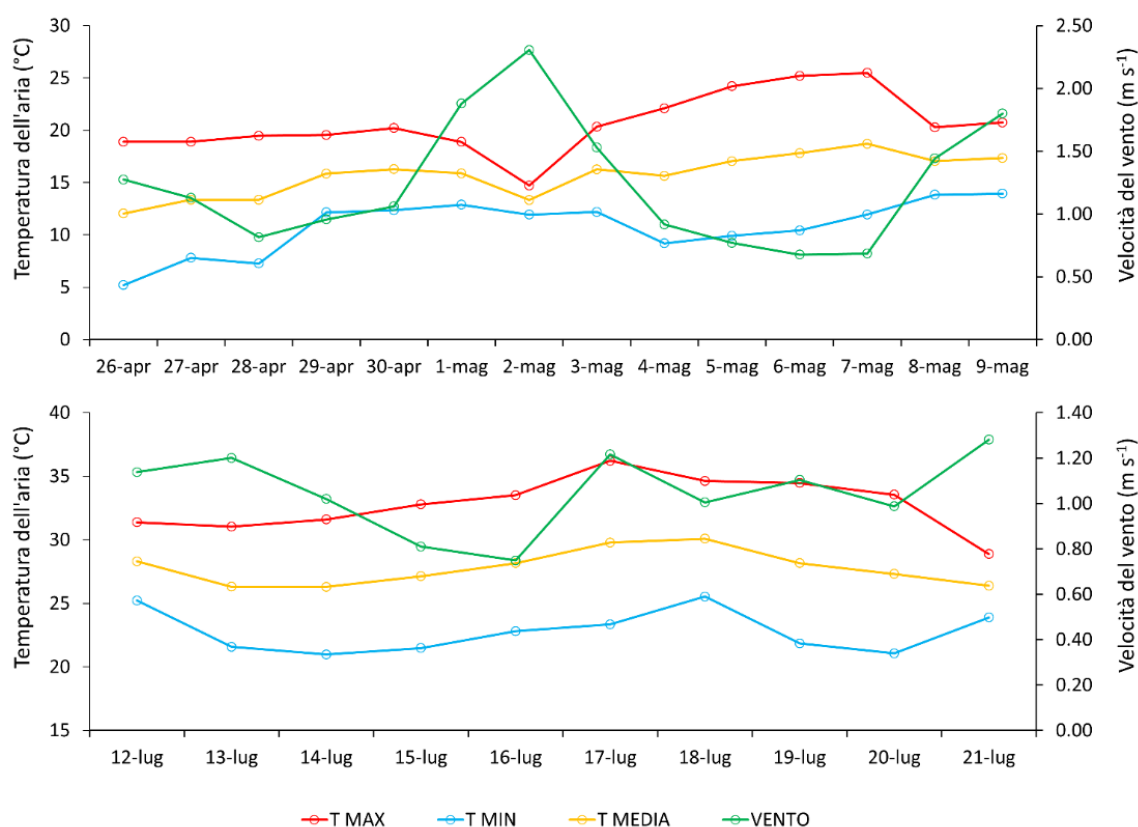


Figura 14: Temperatura dell'aria e velocità del vento media nei giorni di sperimentazione. Aprile-maggio (sopra) e luglio (sotto).

Il terreno su cui si è svolta la prova di aprile-maggio aveva una temperatura media di 17.9°C, con una minima di 9.2°C e una massima di 30.5°C (Figura 15). L'umidità media rilevata invece era di 0.299 m³/m³ con un valore minimo di 0.260 m³/m³ e un valore massimo registrato di 0.379 m³/m³ (Figura16). Da notare come l'idrometeora avvenuta il 2 maggio abbia influenzato fortemente temperatura e umidità del sito sperimentale e abbia determinato il prolungamento del periodo sperimentale.

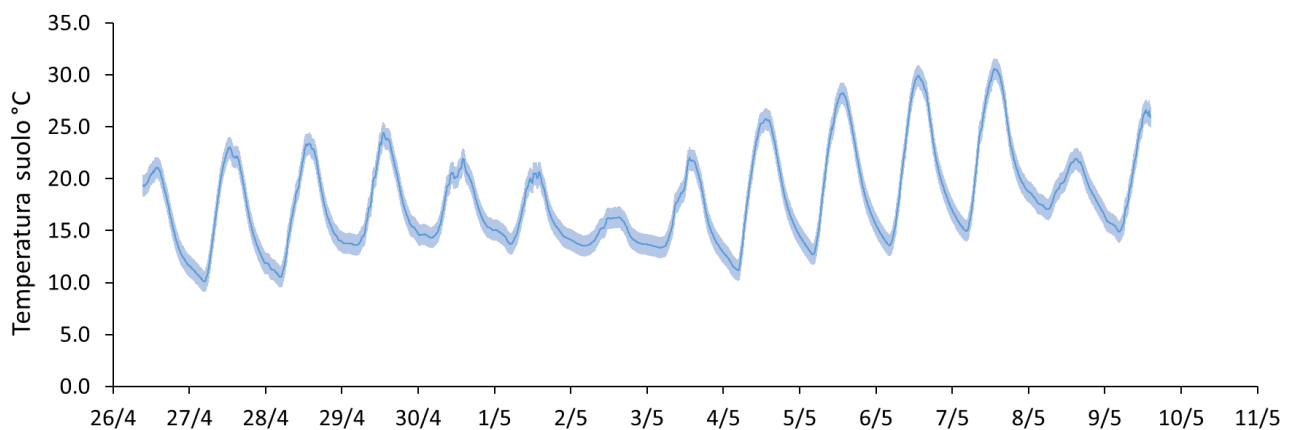


Figura 15: Temperatura del suolo nella prova di aprile-maggio.

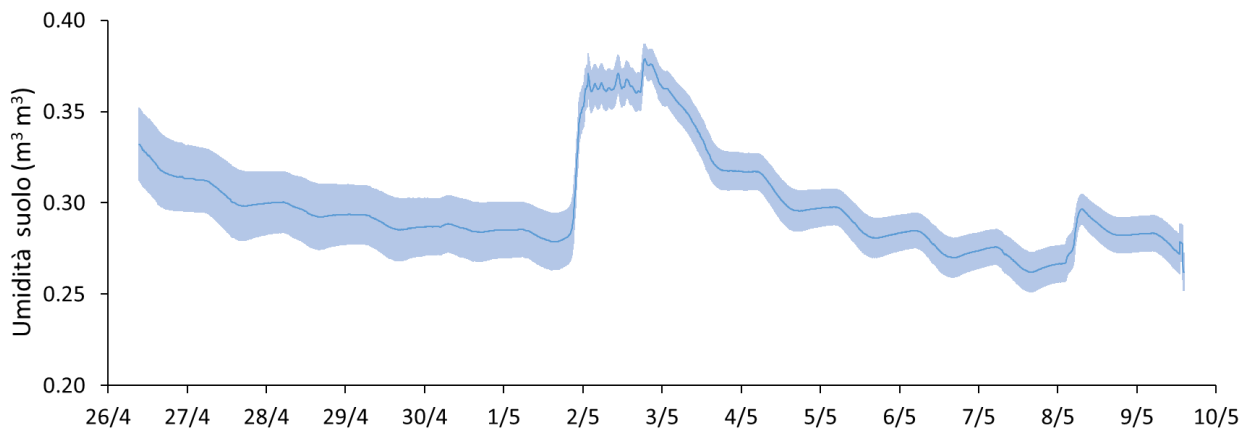


Figura 16: Umidità del suolo nella prova aprile-maggio.

Nella prova di luglio le temperature del suolo hanno oscillato tra i 22.5°C e i 45.7°C, con una media di 32.9°C (Figura 17), mentre l'umidità del terreno è oscillata tra i 0.089 m³/m³ e gli 0.111 m³/m³ con una media di 0.099 m³/m³ (Figura 18).

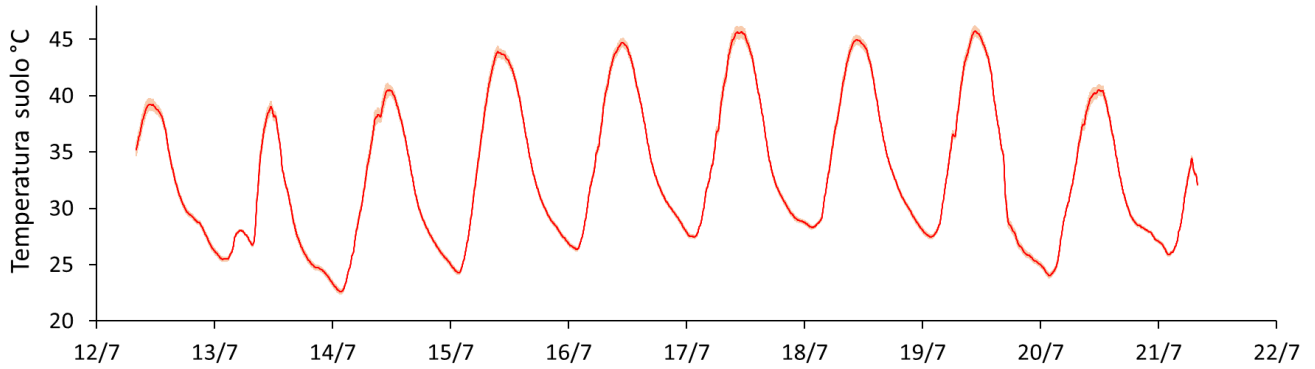


Figura 17: Temperatura del suolo nella prova di luglio.

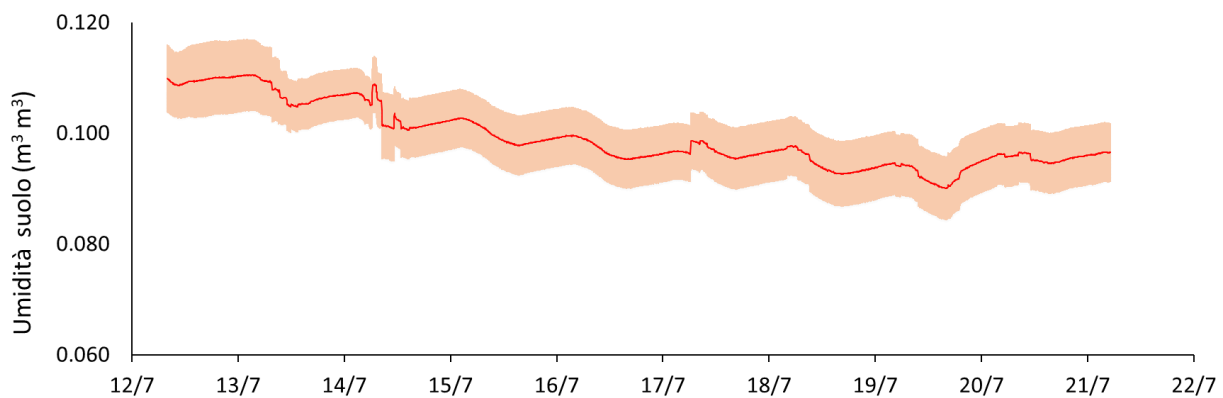


Figura 18: Umidità del suolo nella prova di luglio.

4.2 Volatilizzazione dell'ammoniaca

Osservando i dati sperimentali grezzi forniti dal Gasmeter, è emerso come i valori massimi di emissione si siano verificati in maniera indipendente dal periodo di spandimento ed entro massimo trenta minuti dall'applicazione dell'effluente (Figura 19). I risultati mostrano dunque come la volatilizzazione sia quasi istantanea, come già osservato in letteratura (Clemens et al., 2006). Inoltre, durante le prime sei ore in seguito allo spandimento si è assistito ad una notevole variabilità nei valori di concentrazione unendo le repliche, che si è ridotta al passare delle misurazioni nel tempo. Infatti, dopo un giorno dallo spandimento tutte le repliche hanno mostrato minore variabilità con valori di concentrazione misurati inferiori a 0.3 ppm.

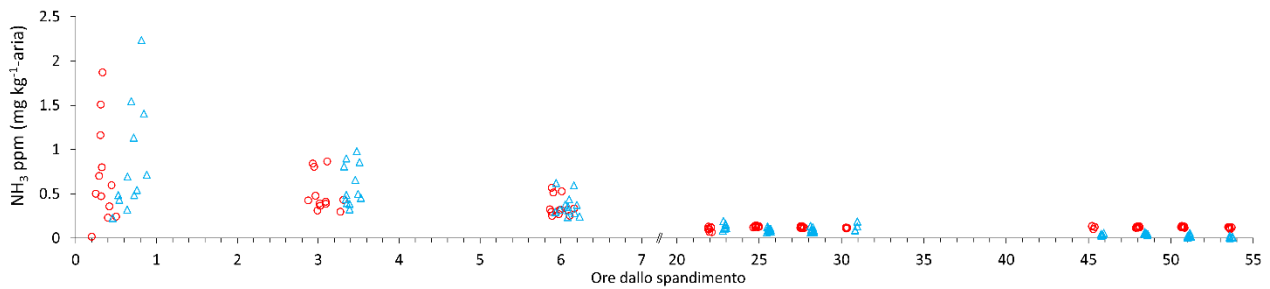


Figura 19: Valori di concentrazione di NH_3 (ppm) misurati dal Gaset, Primavera (blu), Estate (rosso).

4.2.1 Volatilizzazione di ammoniaca nel periodo primaverile

Nei grafici riportati in seguito si possono osservare le dinamiche di emissione per ogni parcella, sia in termini di valori sperimentali misurati (punti) che in termini di valori interpolati a partire dai primi e dall'ottimizzazione dei parametri a , c , i (linee). I grafici prodotti in Figura 20 riportano le dinamiche di emissione di NH_3 per il periodo primaverile. Come si può notare, il modello utilizzato riesce ad interpolare i picchi di emissione e la dinamica complessiva in modo soddisfacente, seppur senza riuscire ad intercettare alcune oscillazioni mostratesi però, solo quando le volatilizzazioni erano già molto basse. Il modello utilizzato deriva da sperimentazioni precedenti condotte in Regione Veneto (Mencaroni et al., 2021) per la stima delle emissioni di urea. È interessante notare come il modello sia adattabile a condizioni molto differenti (concime minerale o fertilizzante organico), come anche nell'uso di digestato anaerobico (Ometto, 2023). La capacità di catturare le emissioni nelle prime ore dopo la distribuzione del digestato dà robustezza alle interpolazioni e un'ottima previsione delle emissioni cumulate di NH_3 .

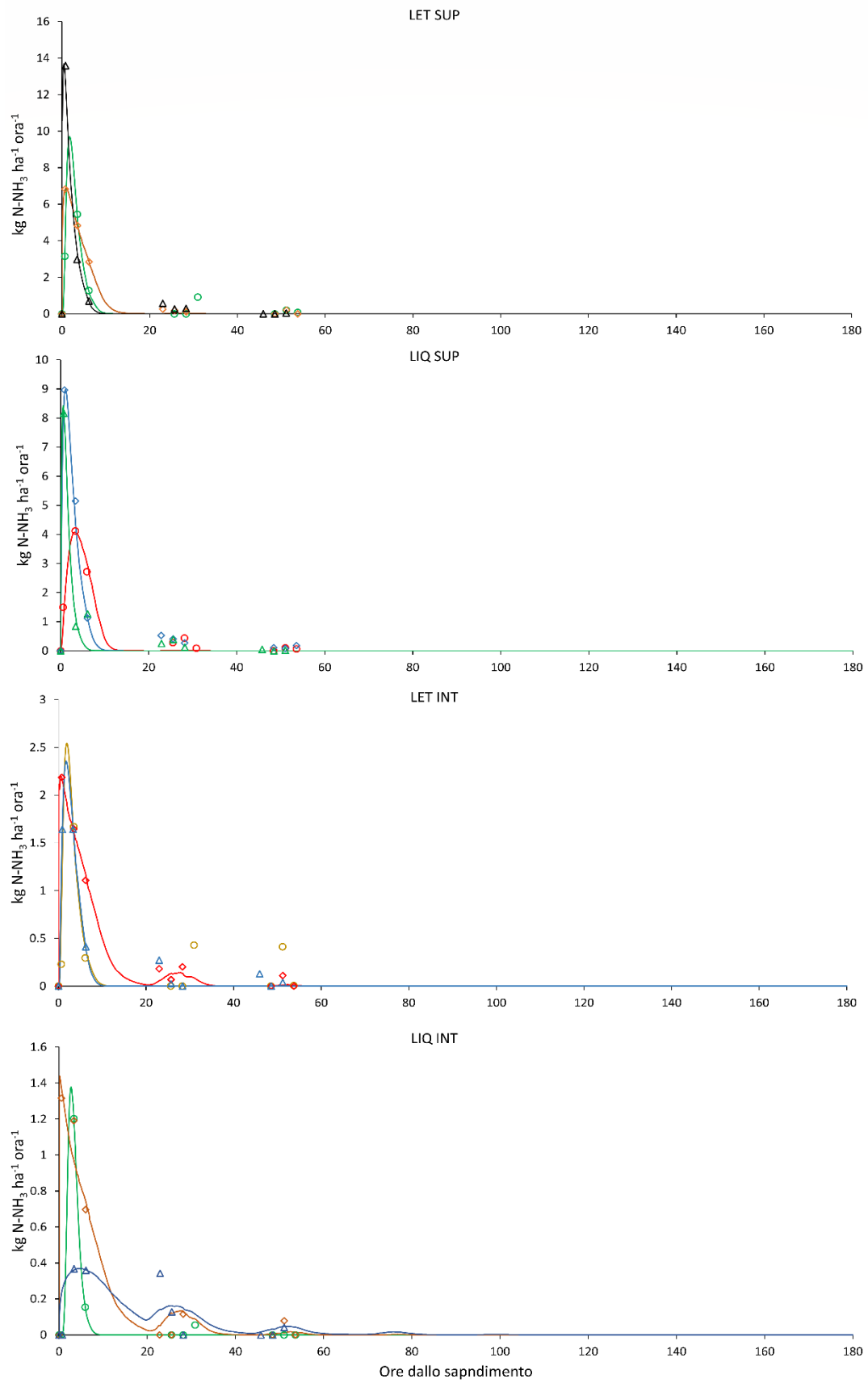


Figura 20: Dinamiche di volatilizzazione di aprile-maggio ottenute dall'interpolazione (linee continue) e rispettivi valori sperimentali (punti). I tre colori in ogni grafico identificano le tre repliche.

Mediando i valori di flusso in ogni intervallo di tempo considerato tra le tre repliche di ogni trattamento, si può osservare in Figura 21 l'andamento emissivo medio sia in termini di flussi sperimentali che in seguito ad interpolazione. In questo modo è più facilmente realizzabile un confronto delle dinamiche emissive tra i quattro trattamenti testati, per quanto riguarda la prova primaverile.

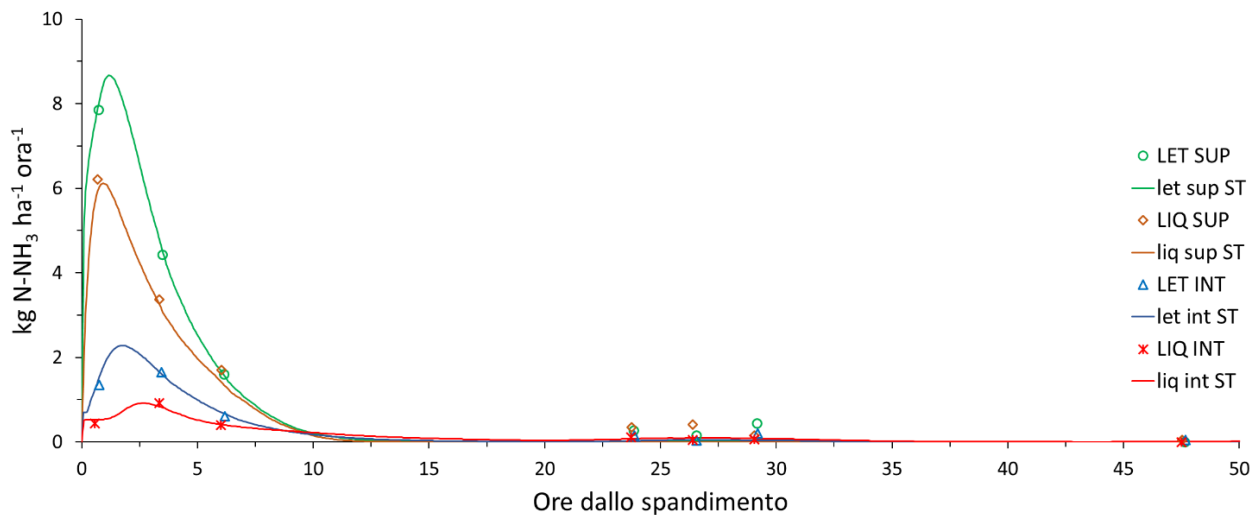


Figura 21: Flussi medi sperimentali (punti) e interpolati (linee continue) per la prova di aprile-maggio

L'andamento osservato per i dati grezzi di concentrazione (Figura 19) trova corrispondenza anche nei flussi interpolati, dove si sono osservati però più in dettaglio valori di emissione differenti in base al tipo di trattamento. In tutti i casi i flussi calano la propria entità molto velocemente, raggiungendo valori inferiori ad $1 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ora}^{-1}$ già dopo 10 ore in seguito allo spandimento.

I picchi di altezza differente sono sintomo di come la dinamica di volatilizzazione sia fortemente influenzata dalle caratteristiche dell'effluente e dal metodo di applicazione impiegato. Le parcelle con i reflui superficiali presentano picchi di emissione elevati che raggiungono valori medi massimi di $8 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ora}^{-1}$ per il letame e $6 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ora}^{-1}$ per il liquame. Il liquame presenta un contenuto di TAN maggiore rispetto al letame (Tabella 3) e anche il pH risulta essere molto alcalino (9.4). Queste due caratteristiche favoriscono la volatilizzazione che, tuttavia, è risultata limitata a causa della bassa temperatura ambientale (15.7°C) unita anche all'infiltrazione che interessa principalmente questo effluente. Al contrario, nonostante il letame avesse un contenuto di TAN inferiore, ha generato un picco di emissione più elevato. Questo risultato è principalmente dovuto all'alto contenuto di sostanza secca, il quale mostra una correlazione positiva e lineare con l'aumento delle emissioni di ammoniaca (Sommer & Olesen, 1991). Infatti, questo fattore ritarda l'infiltrazione degli effluenti superficiali. Nel

caso del letame, dunque, in cui il contenuto di sostanza secca è elevato, l'infiltrazione viene impedita e la concentrazione di TAN si mantiene elevata nel tempo. Inoltre, la struttura derivata dalla sostanza secca crea una maggiore turbolenza nello strato d'aria laminare, consentendo una diffusione più elevata.

Nei due trattamenti che hanno previsto interrimento invece si sono osservati valori di emissione molto inferiori rispetto alle parcelle superficiali, attestandosi a picchi massimi di $2 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ora}^{-1}$ per il letame e $1 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ora}^{-1}$ per il liquame. L'effetto di riduzione delle emissioni è causato in primis dall'interposizione del suolo, che impedisce il contatto diretto tra effluente e atmosfera (Huijsmans et al., 2003). Il picco di emissione del letame interrato risulta essere più elevato rispetto a quello del liquame, a causa dell'interrimento che gioca un ruolo differente a seconda dello stato del refluo. Infatti, questa pratica accelera l'infiltrazione del liquame nel suolo ma non quella del letame ricco in sostanza secca. Inoltre, l'elevata umidità del terreno ($0.3 \text{ m}^3/\text{m}^3$) ha comportato una diluizione della concentrazione di TAN del liquame, impedendo volatilizzazioni elevate. Al contrario, nel letame questi processi sono probabilmente ostacolati in modo significativo dal contenuto di sostanza secca. Di conseguenza il TAN rimane concentrato e ciò ne consegue una maggiore volatilizzazione.

L'effetto complessivo dell'interrimento è di ostacolare l'emissione di ammoniaca poiché per diffondere è costretta ad attraversare la porosità del terreno. Osservando la dinamica in figura 21 si nota come il picco del letame è più prossimo al momento di applicazione, indicando come la sua struttura solida abbia favorito la volatilizzazione. Al contrario, nel caso del liquame, si è osservata un'ulteriore dilatazione temporale, con un "picco" che è risultato il più schiacciato della prova. Questo effetto è stato causato dal fatto che l'ammoniaca ha dovuto diffondere attraverso uno strato di terreno più uniforme rispetto al caso del letame.

Complessivamente sono stati registrati valori medi di volatilizzazione istantanei inferiori a $0.5 \text{ kg N kg ha}^{-1} \text{ ora}^{-1}$ con la distribuzione superficiale (sia letame che liquame), che scendevano a valori al di sotto degli $0.1 \text{ kg N kg ha}^{-1} \text{ ora}^{-1}$ qualora interrati (Figura 22). Ciononostante, sono stati anche registrati picchi di emissione fino a valori massimi di $8 \text{ kg N kg ha}^{-1} \text{ ora}^{-1}$ e $9 \text{ kg N kg ha}^{-1} \text{ ora}^{-1}$ per letame e liquame distribuiti superficialmente. L'elevata variabilità si traduce in differenze significative osservabili in seguito all'esecuzione del test di Kruskal-Wallis (Tabella 4) solo tra liquame interrato (LIQ-INT) e liquame e letame applicati superficialmente (LIQ-SUP, LET-SUP). Anche dal punto di vista statistico si è potuto osservare che l'interrimento ha avuto un effetto riduttivo maggiore per quanto riguarda il liquame. I flussi di ammoniaca sperimentali medi non

sono infatti risultati differenti tra LET-INT e LET-SUP, seppur nel secondo caso si raggiungano picchi di emissione molto più elevati.

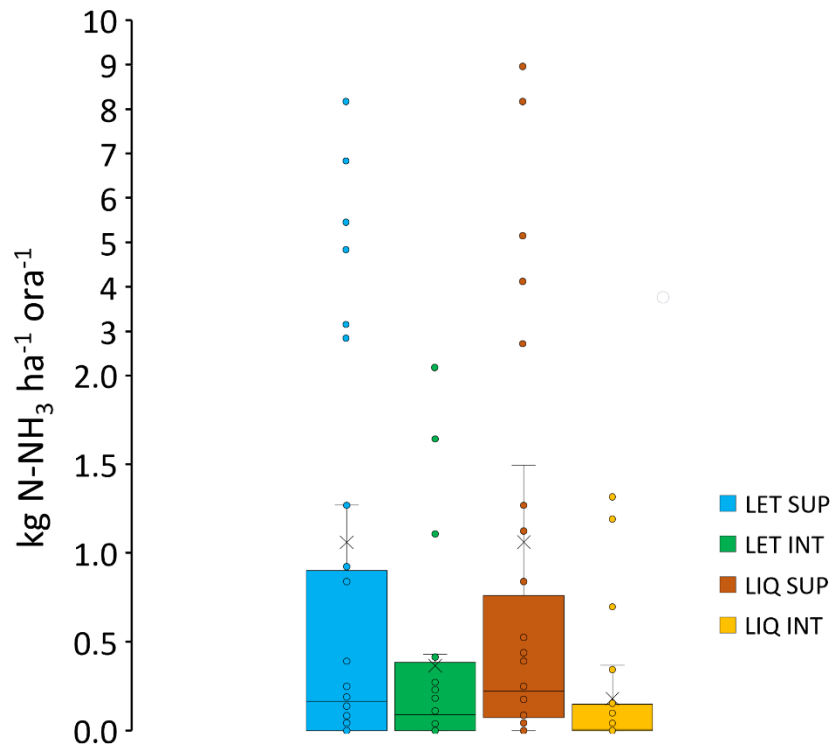


Figura 22: Grafico box and whisker dei dati osservati durante la prova primaverile.

Tabella 4: Risultati della comparazione multipla a seguito del test di Kruskal-Wallis (periodo primaverile). In grassetto le differenze statisticamente significative ($p\text{-value} < 0.05$).

	LET SUP	LET INT	LIQ SUP
LET INT	0.4023	//	//
LIQ SUP	0.4222	0.1376	//
LIQ INT	0.0367	0.158	0.0045

Sebbene non tutte le combinazioni abbiano mostrato differenze statisticamente significative, risulta più interessante valutare le quantità cumulate totali di ammoniaca volatilizzata in termini di differenze tra trattamenti. Infatti, queste permettono effettivamente di verificare quali delle combinazioni siano realmente efficaci nell'abbattere le emissioni durante la fase di applicazione in campo dei reflui

zootecnici. Dal grafico sottostante (Figura 23) possiamo stimare i flussi cumulati di emissione di ammoniaca, ovvero il risultato dell'integrale della curva rappresentante la dinamica.

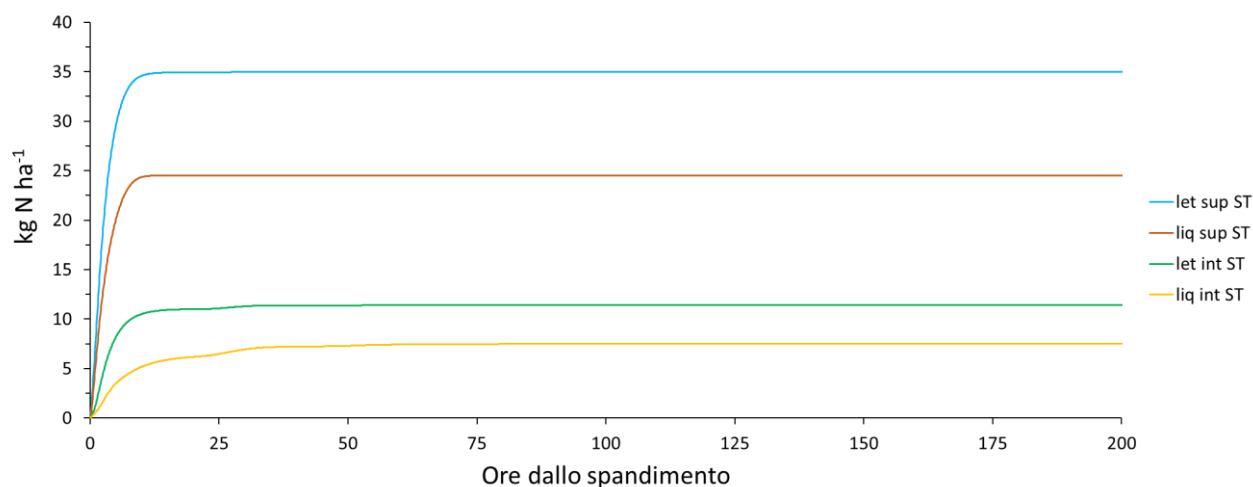


Figura 23: Flussi cumulati di $N-NH_3$ durante il periodo primaverile.

Nel caso dei trattamenti con applicazione superficiale è stata rilasciata una quantità di ammoniaca consistente, raggiungendo valori di 35 kg N ha^{-1} per il letame e $24.5 \text{ kg N ha}^{-1}$ per il liquame. nettamente inferiori le quantità per i trattamenti che hanno previsto interrimento, dove l'applicazione di letame ha prodotto $11.4 \text{ kg N ha}^{-1}$ contro i 7.5 kg N ha^{-1} nel caso del liquame. L'emissione media di $29.8 \text{ kg N ha}^{-1}$ nelle prove superficiali è risultata essere significativamente superiore ($P < 0.01$) rispetto al valore delle prove interrate (9.5 kg N ha^{-1}). Dall'analisi dei flussi cumulati (Tabella 5) si osserva che la maggior parte delle emissioni (90%) si realizza entro le sei ore dalla distribuzione quando questa avviene superficialmente. L'interrimento del letame determina un ritardo esiguo (8.8 ore per raggiungere il 90%) mentre nel caso del liquame l'effetto dell'interrimento risulta più significativo (27.9 ore) nel ritardare il picco di emissione, come già discusso. In generale infatti è interessante notare come il profilo di emissione del liquame interrato sia molto più graduale rispetto agli altri trattamenti. Tali risultati mostrano ancora una volta l'importanza di interrare gli effluenti contestualmente all'applicazione, senza aspettare troppo tempo in quanto bastano poche ore all'esaurimento di quasi la totalità dell'emissione.

Tabella 5: Ore dalla distribuzione necessarie per l'emissione di quantità prestabilite di NH_3 nel periodo primaverile.

	LET SUP	LIQ SUP	LET INT	LIQ INT
%	ore			
30	1.4	1.4	2.0	3.1
50	2.2	2.4	3.2	5.5
90	5.9	6.2	8.8	27.9
100	31.4	29.2	78.5	196.1

4.2.2 Volatilizzazione di ammoniaca nel periodo estivo

Considerando la prova estiva di luglio, le dinamiche sono risultate simili: nonostante la differenza nel picco massimo osservato, ovvero un differente calo nelle emissioni a valle del valore massimo, si evidenzia in tutte le tesi una rapida salita della volatilizzazione nelle prime ore dalla distribuzione, che via via si riduce lentamente fino a diventare quasi irrilevante a partire dal secondo giorno. Il grafico ottenuto mediando i valori di flusso tra le repliche dei vari trattamenti della prova di luglio mostra come anche in questo caso il picco di volatilizzazione che si è estinto entro le 10 ore dallo spandimento (figura 24). I grafici più specifici che considerano le tre repliche di ogni trattamento sono riportati di seguito (Figura 25).

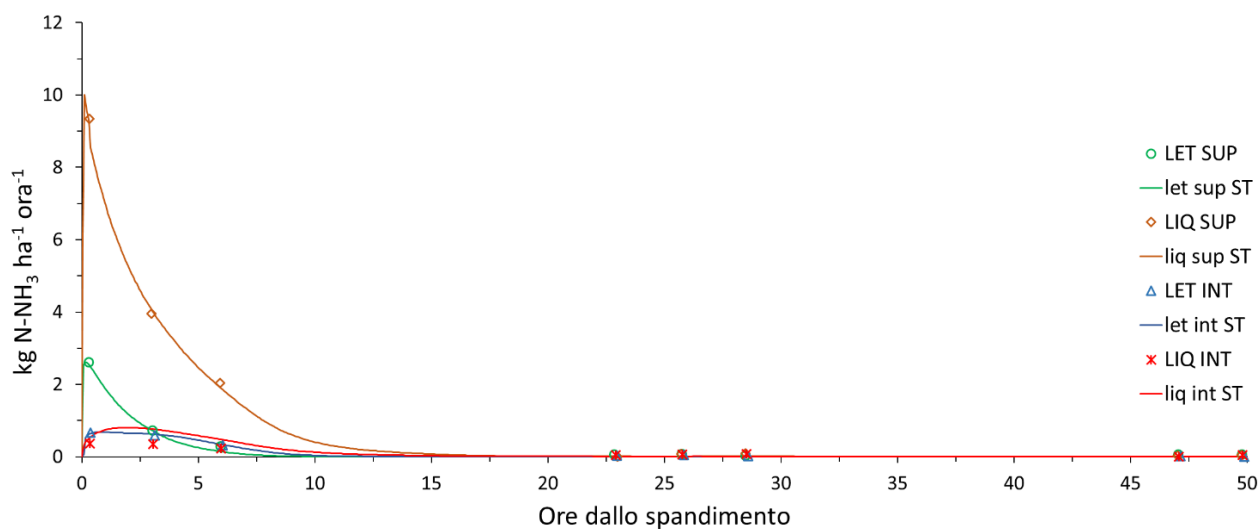


Figura 24: Flussi medi sperimentali (punti) e interpolati (linee continue) per la prova di luglio.

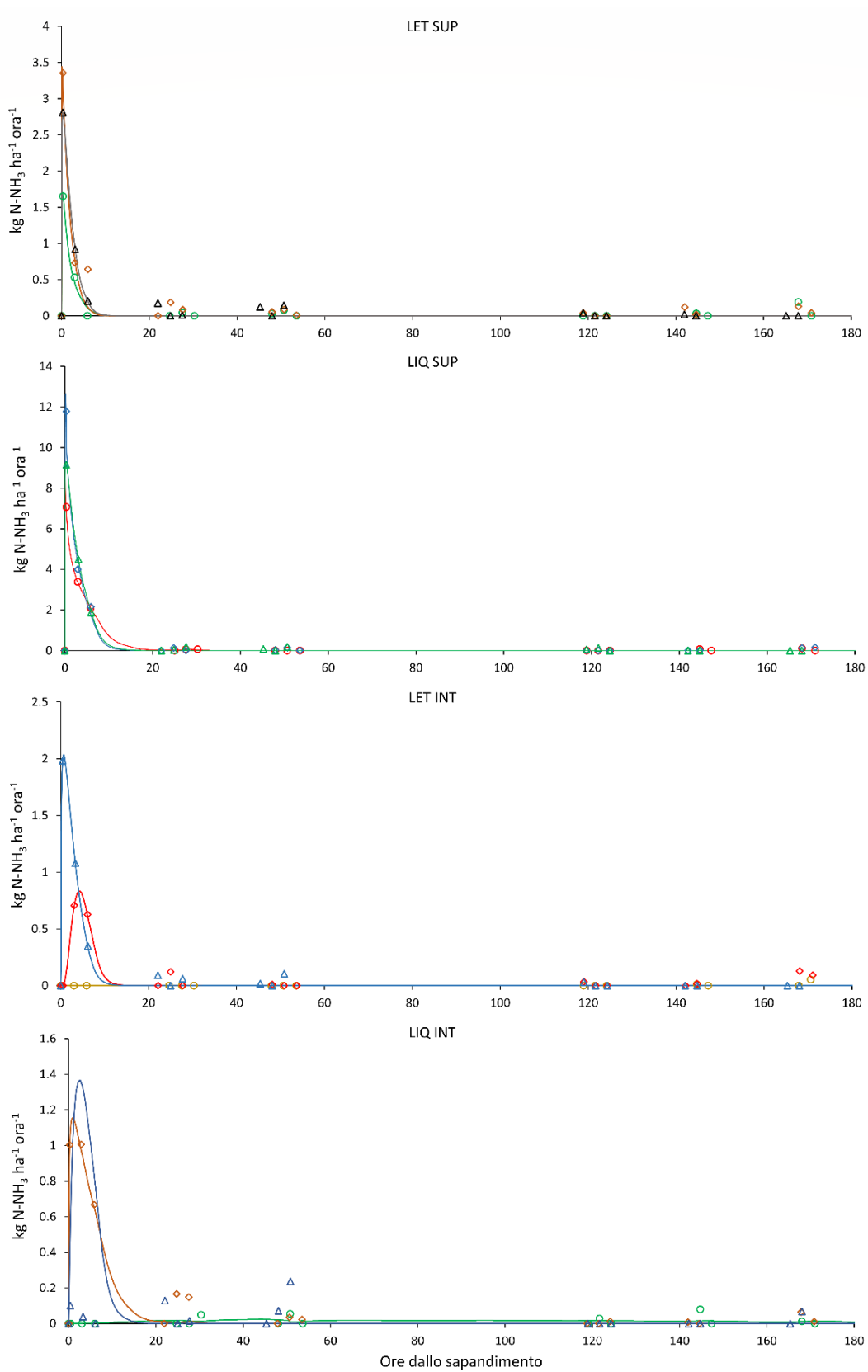


Figura 25: Dinamiche di volatilizzazione di luglio ottenute dall'interpolazione (linee continue) e rispettivi valori sperimentali (punti). I tre colori in ogni grafico identificano le tre repliche.

L'elevata temperatura che ha caratterizzato questa prova ha determinato un incremento delle costanti di dissociazione, della costante di Henry, del grado di diffusione e turbolenza, dell'attività enzimatica (ureasi) e dunque la facilità con cui l'ammoniaca potesse essere predisposta all'allontanamento dall'interfaccia atmosfera-effluente/suolo. Ciò è più spiccato nelle parcelle superficiali dove l'irraggiamento è più elevato. Di conseguenza, nel trattamento che ha previsto l'applicazione di letame e liquame in superficie sono risultati picchi medi di $2.6 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ora}^{-1}$ e $10 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ora}^{-1}$ rispettivamente. Al contrario, nel caso dei trattamenti che hanno previsto interrimento i picchi di emissione non sono superiori a $1 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ora}^{-1}$. In generale, il maggiore contenuto idrico del liquame dovrebbe consentire una maggior infiltrazione dell'effluente nel suolo, di conseguenza ci si potrebbe aspettare che le emissioni siano di fatto più basse di quelle da letame differentemente a ciò che è stato effettivamente osservato in questa prova. Una possibile spiegazione di questo risultato riguarda il contenuto idrico dell'effluente stesso, indispensabile per i processi che favoriscono la volatilizzazione, come l'idrolisi dell'urea e la dissociazione in fase acquosa dello ione ammonio. Di conseguenza le emissioni di ammoniaca del letame sono state probabilmente compromesse dal suo basso contenuto idrico e dalla presenza di un alto tasso di evaporazione (derivato dalle condizioni ambientali). D'altra parte, nel caso del liquame la presenza di una maggiore umidità e di un alto contenuto di TAN ha consentito una maggiore emissione di ammoniaca. Ciò suggerisce che, in queste condizioni, il contenuto di umidità diventa un parametro di maggiore rilevanza rispetto al TAN, poiché senza di essa l'ammonio non può passare in forma gassosa. Nel caso del liquame invece, nonostante non abbia subito penalizzazioni derivanti dai fattori discussi in precedenza, sono state comunque registrate emissioni modeste rispetto al suo elevato TAN. La volatilizzazione è stata influenzata molto probabilmente da un ulteriore fattore, ovvero il pH del refluo acido (6.4), il quale ha favorito il mantenimento dell'ammonio nella sua forma indissociata (NH_4^+). Questa caratteristica ha impedito emissioni significative nonostante la temperatura ambientale fosse molto favorevole, contribuendo al risultato osservato. In aggiunta ai fattori precedentemente menzionati, si può presupporre che la bassa l'umidità del suolo (10%), abbia comportato l'assorbimento da parte del terreno di parte dell'acqua contenuta nel liquame. Questo fenomeno è stato particolarmente evidente dopo l'interrimento in quanto questa pratica ha aumentato significativamente la superficie di contatto tra il suolo e il liquame, comportando in generale emissioni ridotte. Per quanto riguarda il letame interrato, sebbene la sua curva di emissione sia molto simile a quella del liquame, ha comunque emesso quantità minori di ammoniaca. Questo è dovuto al fatto che la temperatura del suolo elevata (32.9°C) ha contribuito all'evaporazione della sua componente

acquosa, producendo un effetto analogo a quello riscontrato nella parcella superficiale.

L'analisi dei flussi sperimentali, espressi in ppm e convertiti in $\text{kg N ha}^{-1} \text{ ora}^{-1}$ denota come vi sia molta variabilità nelle emissioni entro le varie combinazioni (Figura 26). In ognuna delle tesi considerate, tuttavia, i valori mediani dei flussi si attestano al di sotto di $0.1 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ora}^{-1}$. Nel dettaglio, il liquame superficiale mostra un picco di emissione più elevato arrivando a $12 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ora}^{-1}$, mentre il letame superficiale solo di $4 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ora}^{-1}$. Analogamente a quanto osservato nelle dinamiche di emissione interpolate, gli interrati mostrano picchi massimi inferiori, con emissioni di $1 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ora}^{-1}$ nel caso del liquame e $2 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ora}^{-1}$ nel caso del letame.

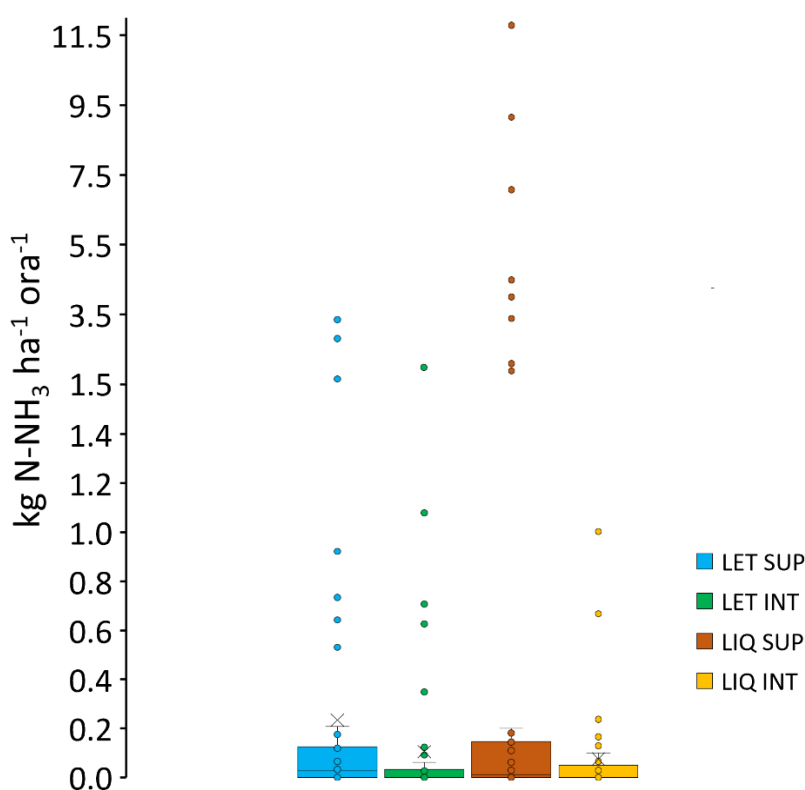


Figura 26: Grafico box and whisker dei dati osservati durante la prova estiva.

L'analisi dei dati sperimentali con il test di Kurskal-Wallis evidenzia differenze statisticamente significative (Tabella 6) tra l'applicazione di letame interrato e l'applicazione di liquame e letame superficiale. Contro previsione, non risulta statisticamente significativa la differenza tra l'applicazione del liquame superficiale e interrato.

Tabella 6: Risultati della comparazione multipla a seguito del test di Kruskal-Wallis (periodo estivo). In grassetto le differenze statisticamente significative ($p\text{-value}<0.05$.)

	LET SUP	LET INT	LIQ SUP
LET INT	0.098	//	//
LIQ SUP	0.751	0.098	//
LIQ INT	0.156	0.604	0.156

In quest'ottica, anche per quanto riguarda la prova estiva risulta di maggiore interesse valutare la quantità cumulata di ammoniaca volatilizzata, come si può osservare dal grafico mostrato in figura 27. Il valore totale di N-NH₃ emesso in atmosfera è risultato maggiore rispetto al trattamento che ha previsto il liquame superficiale ed è pari a 32.44 kg ha⁻¹. Le tesi di letame superficiale e liquame interrato arrivano, anche se in tempistiche differenti, a quantità di N-NH₃ emesse simili, rispettivamente di 5.9 e 6.5 kg ha⁻¹. Le emissioni mediamente più basse del periodo derivano dal letame interrato che arriva a 4 kg ha⁻¹. Le differenze totali tra i quattro trattamenti rispecchiano le differenze tra le dinamiche emissive già discusse.

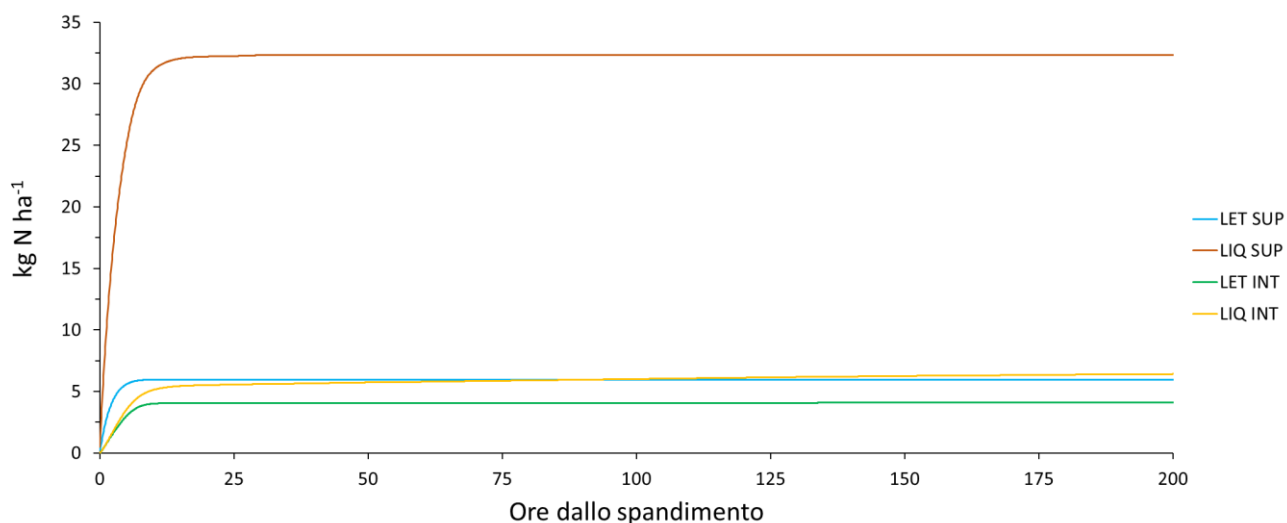


Figura 27: Flussi cumulati di N-NH₃ durante il periodo estivo.

Le condizioni ambientali e dell'effluente riscontrate in questa prova sperimentale hanno portato le varie combinazioni testate ad emettere il 90% dell'ammoniaca totale entro le prime 7.3 ore dallo spandimento (Tabella 7), eccezione fatta per il liquame interrato (LIQ-INT) che raggiunge tale soglia a 65 ore. Risulta interessante notare come sia molto più impattante, in termini di ritardo del picco di emissione, l'interramento del liquame piuttosto che quello del letame. In ogni caso evince la necessità di interrare in corrispondenza con lo spandimento per ottenere un effetto di riduzione robusto.

Tabella 7: Ore dalla distribuzione necessarie per l'emissione di quantità prestabilite di NH₃ nel periodo estivo.

%	LET SUP LIQ SUP LET INT LIQ INT			
	ore			
30	0.7	1.2	2.0	2.7
50	1.4	2.4	3.2	4.5
90	4.2	7.3	7.1	65.0
100	13.6	52.1	217.8	217.9

4.3 Confronto tra le prove sperimentali dei due diversi periodi

Nonostante l'effetto della temperatura sulla volatilizzazione dell'ammoniaca sia già stata ampiamente discusso in letteratura, anche in questa sperimentazione si è voluto valutare questo effetto, combinato a due effluenti differenti e due tecniche di distribuzione, nello specifico contesto pedoclimatico della Regione Veneto. Le prove sperimentali presentano condizioni ambientali molto differenti, passando dalla prova primaverile a quella estiva la temperatura media atmosferica incrementa da 15.7°C a 27.9°C, quella del suolo da 17.98°C a 32.99°C. Conseguentemente all'aumento della temperatura e alla carenza di precipitazioni l'umidità del suolo ha subito un'elevata riduzione tra le due prove, con 0.299 m³/m³ in aprile-maggio e 0.099 m³/m³ a luglio. Queste variazioni delle condizioni ambientali hanno influenzato la volatilizzazione dei due reflui.

Nella prova di aprile le temperature miti e l'elevata umidità del suolo hanno consentito al letame (superficiale che interrato) di mantenere a lungo la propria umidità permettendo di volatilizzare quantità di ammoniaca superiori al liquame, che ha invece subito gradi diversi di infiltrazione e di diluizione del TAN.

D'altro canto nel mese di luglio le temperature elevate hanno principalmente determinato un aumento delle emissioni del liquame. Nel caso del letame invece, tale condizione ha causato una perdita significativa di umidità, influenzando negativamente le emissioni. Inoltre, la scarsa umidità del suolo ha contribuito a limitare le emissioni delle parcelle interrate. È interessante notare come le emissioni per il letame interrato siano diverse tra le due prove: raggiungono i 2 kg N ha⁻¹ ora⁻¹ in primavera e solo 1 kg N ha⁻¹ ora⁻¹ in estate. Questa differenza può essere attribuita al contenuto di TAN che passa da 1238 mg /kg in primavera a circa la metà ovvero 671 mg /kg in estate.

In entrambe le prove viene evidenziata la medesima dinamica di emissione che vede subito dopo lo spandimento un aumento repentino nelle emissioni che poi altrettanto rapidamente diminuiscono portandosi a valori molto prossimi allo zero, e si denota come la pratica dell'interramento contestuale sia molto efficace nel ridurre le emissioni in maniera indipendente dai fattori ambientali presenti in campo (Figura 28).

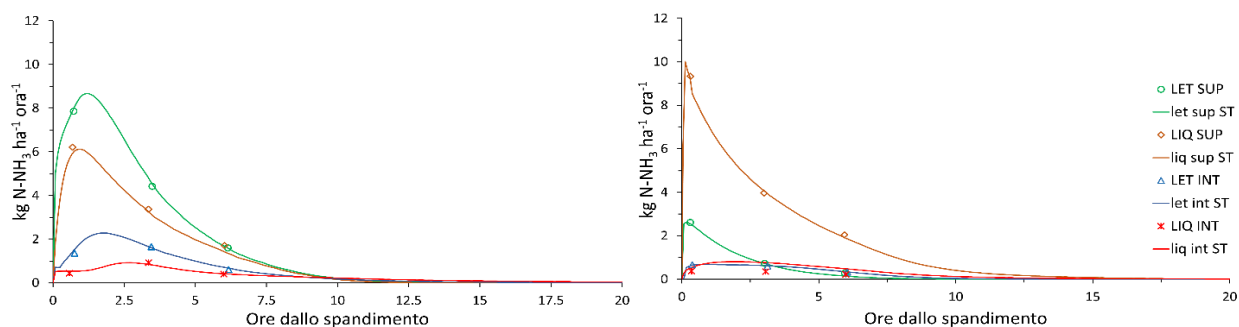


Figura 28: Grafico di comparazione delle prove condotte in primavera (sinistra) e in estate (destra).

Considerando più nello specifico l'effetto della temperatura sulla velocità di emissione dell'ammoniaca, nelle tesi LET-SUP, LIQ-SUP e LET-INT si è registrato un tempo massimo necessario ad emettere il 90% dell'ammoniaca totale di 8.8 ore in primavera mentre ne sono state necessarie al massimo 7.3 in estate. Tale scostamento di 1.5 ore che vede in luglio una dinamica più rapida è molto probabilmente dovuto alla temperatura più elevata.

È interessante anche notare come nel caso del liquame superficiale si sia registrato un tempo maggiore a luglio per raggiungere il 90% di emissione nonostante la temperatura ambientale fosse molto alta, questa dinamica è probabilmente dovuta alla formazione di crosta superficiale e alla presenza di un pH del refluo che non ha favorito la volatilizzazione. La dilatazione temporale è ancora più evidente nel caso del liquame interrato dove in estate impiega 65 ore per raggiungere la soglia del 90%, contro le 27.9 in primavera, questo proprio grazie alla concomitanza di interramento, di livelli molto bassi di umidità e di un pH acido. Contrariamente a quanto ci si possa aspettare, nel caso del letame superficiale si è osservato un picco di emissione superiore durante la prova primaverile (circa 9 kg ha⁻¹ ora⁻¹ ad aprile e circa 3 kg ha⁻¹ ora⁻¹ a luglio) derivato in parte dal TAN più elevato in primavera che in estate. Inoltre, l'effetto della temperatura è stato probabilmente mascherato dall'eccessiva secchezza delle zolle di letame durante la prova estiva, in cui non sarebbe dunque stata favorita l'idrolisi. Pure nel caso dei trattamenti che hanno previsto interramento, l'effetto della temperatura non è così evidente. Al contrario, vi sono picchi di emissione leggermente più accentuati nella prova primaverile, specialmente per quanto riguarda il letame.

Anche in questo probabilmente ha giocato un ruolo primario il contenuto idrico del suolo nell'influenzare la volatilizzazione.

I parametri a , c e i usati nelle interpolazioni sono riportati in tabella 8 insieme al rispettivo errore standard, dopo esser stati mediati tra le repliche di ogni trattamento in entrambi i periodi. Più in particolare il parametro a indica l'asintoto della curva cumulata ovvero descrive l'integrale dell'ammoniaca volatilizzata in base temporale, c esprime la pendenza della curva, mentre i la forma (Demeyer et al., 1995).

Un aumento del parametro a corrisponde ad un aumento nell'altezza del picco di emissione, invece valori di c alti comportano una pendenza maggiore della curva derivando quindi una maggiore velocità di crescita e decrescita del picco, mentre più è alto il valore di i più la curva assume forma a campana. Confrontando i due periodi, si osserva che il parametro a ottenuto nelle interpolazioni sia superiore in tutti i trattamenti nella prova estiva, eccezion fatta della tesi LET-SUP, che abbiamo già visto segua solo in parte l'effetto della temperatura per giustificare la sua volatilizzazione tra i due periodi differenti.

Il parametro c che esprime la pendenza della curva presenta valore doppio per il letame superficiale a luglio (21.06) rispetto ad aprile (10.58) testimoniando come l'emissione sia stata molto più rapida nel primo caso. Per tutte le altre combinazioni assistiamo invece a valori di c generalmente più bassi e difficili da confrontare considerando l'elevato errore standard. In ogni caso, evince che in tali trattamenti sia stata emessa ammoniaca per più tempo. Considerando il liquame superficiale grazie al suo elevato grado di umidità mentre considerando le tesi interrate grazie proprio al metodo di applicazione che riduce il contatto dell'effluente con l'atmosfera. Osservando che la temperatura è quasi raddoppiata tra le due prove in esame, aver ottenuto valori di c simili implica che nella prova di luglio ci sia stata una velocità di volatilizzazione maggiore, specie se consideriamo il grado di umidità del terreno, la presenza di ph acido nel liquame e la differenza di Tan nel letame.

I valori del parametro i risultano essere maggiori per la prova di aprile indicando come la dinamica di emissione sia più graduale a causa delle temperature meno marcate, mentre a luglio hanno determinato dei picchi più appuntiti ed immediati, ad eccezione del letame che presenta un valore maggiore nella prova estiva.

Tabella 8: Parametri medi a, c, i risultanti dall'interpolazione per entrambi i periodi (E.S.: errore standard).

Primavera								
	LET SUP		LIQ SUP		LET INT		LIQ INT	
	Media	ES	Media	ES	Media	ES	Media	ES
a	0.06	0.01	0.04	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01
c	10.58	5.04	12.71	6.94	9.08	5.85	7.76	6.21
i	2.52	2.13	2.21	0.67	2.92	2.00	6.53	5.33
Estate								
a	0.02	0.00	0.08	0.01	0.05	0.05	0.02	0.00
c	21.06	1.79	9.92	3.25	10.65	9.23	6.22	3.28
i	1.11	0.05	1.06	0.05	3.30	2.93	1.80	0.31

Di seguito vengono comparate le perdite percentuali di azoto apportate e le conseguenti perdite di volatilizzazione osservate nei differenti trattamenti (Tabella 9). Le stime di volatilizzazione cumulata hanno determinato differenze sostanziali tra modalità di applicazione mentre meno evidenti tra le epoche di distribuzione e tipologia di effluente utilizzato. Dalla prova effettuata in primavera è risultato come il letame, applicato superficialmente, abbia determinato emissioni pari al 102% del TAN distribuito (19% sul TKN) probabilmente causato dall'inizio del processo di mineralizzazione a carico del N organico. I valori di volatilizzazione calano per il liquame, che si attesta al 21% del TAN (12% sul TKN). La pratica dell'interramento porta indubbi benefici in termini di quantità emesse, che risultano sensibilmente inferiori alle controparti superficiali. Le perdite percentuali non superano il 6% del TKN, valore raggiunto anche per il TAN del liquame, mentre per il letame, la perdita risulta essere più elevata (33%). Anche nella sperimentazione estiva, è il letame superficiale a determinare un rapporto di emissione maggiore, pari al 26% del TAN (3% del TKN) applicato, ma a fronte di una quantità totale emessa molto bassa, causata dall'elevato tasso di evaporazione. In estate il liquame superficiale ha emesso il 21% del TAN, risultando per le quantità effettivamente emesse significativamente maggiore rispetto alle altre combinazioni testate. Le parcelle interrate estive presentano i valori di emissione più bassi in assoluto (2 e 3% del TKN) specialmente per le prove che hanno interessato il liquame, che ha raggiunto volatilizzazioni esigue (4% del TAN) causate dall'assorbimento di umidità da parte del suolo e dal pH acido. Come nella prova primaverile il letame interrato risulta essere l'effluente più emissivo in termini di percentuale sul TAN applicato ma anche in questo caso non in termini quantitativi.

Considerando valori di emissione stimati in prove analoghe a questa, considerando la metodologia e nello stesso periodo (solo nel caso della prova estiva di luglio), è possibile fare un ulteriore confronto interessante. Dalla stima di (Mencaroni et al., 2021) è emerso che l'uso di urea con distribuzione superficiale determina un'emissione di NH₃ pari al 78%, in quest'ottica l'effetto di utilizzare fertilizzanti organici come previsto dalle misure di riduzione di cui al D.lgs. 81/2018 (allegato III) determina una sostanziale riduzione di volatilizzazione in termini di quantità totali emesse. In un ulteriore lavoro che ha indagato l'utilizzo di digestato anaerobico (Ometto, 2023) è emerso come la volatilizzazione espressa in percentuale rispetto all'azoto totale distribuito superficialmente fosse dell'86% considerando la frazione chiarificata liquida, e del 14% per quanto riguarda la frazione solida. In questo contesto, da questo lavoro risulta auspicabile sfruttare effluenti di origine zootecnica per uso agronomico direttamente e non in seguito a processi di digestione che ne determinano un aumento di azoto ammoniacale, se l'obiettivo è ridurre le emissioni di ammoniaca. Si noti come in realtà tra questi lavori vi sia una differenza in termini di input di N. Ciononostante, il confronto tra percentuali di emissione è possibile in quanto la dose distribuita non dovrebbe comportare variazioni significative nelle dinamiche emissive, bensì lavorare solo sul valore assoluto, come riportato anche in studi precedenti (Furlanetto Jacopo, 2019). È importante notare che le perdite percentuali di azoto (N) sono generalmente simili tra gli effluenti trattati e quelli non trattati. Tuttavia, è fondamentale sottolineare che il contenuto di TAN svolge un ruolo cruciale nel determinare la quantità di ammoniaca emessa, che rimangono maggiori nel caso di fertilizzanti inorganici ed effluenti trattati.

Tabella 29: Stime di perdita assoluta e percentuale di azoto ammoniacale rispetto all'input durante entrambe le prove (E.ST: errore standard).

	Aprile					
	Input TKN kg N/ha	Input TAN kg N/ha	Output TAN kg N/ha	E.st	Perdita N/TKN (%)	Perdita N/TAN (%)
LET SUP	184.57	34.43	34.99 ^a	1.80	19%	102%
LIQ SUP	201.37	115.51	24.51 ^a	4.17	12%	21%
LET INT	184.57	34.43	11.40 ^b	2.42	6%	33%
LIQ INT	201.37	115.51	7.50 ^b	2.11	4%	6%
	Luglio					
LET SUP	176.11	22.64	5.96 ^b	1.07	3%	26%
LIQ SUP	221.98	151.37	32.44 ^a	1.13	15%	21%
LET INT	176.11	22.64	4.10 ^b	2.20	2%	18%
LIQ INT	221.98	151.37	6.45 ^b	1.80	3%	4%

5 CONCLUSIONI

Questo elaborato si è proposto di esaminare il processo di volatilizzazione dell'ammoniaca derivante dai principali effluenti zootecnici reperibili in Veneto. Questi sono stati applicati in campo secondo le pratiche agricole più comuni ed è stato monitorato il processo di volatilizzazione in due periodi temporali differenti. L'obiettivo era comprendere come l'ambiente influisca sulla dinamica di volatilizzazione e sulle quantità di ammoniaca prodotta.

È stato evidenziato come le caratteristiche ambientali, pedoclimatiche e degli stessi effluenti esercitino un forte impatto sul processo di volatilizzazione, anche se talvolta possono agire in modo non sinergico, creando condizioni particolari che, se sfruttate adeguatamente in fase di applicazione degli effluenti possono offrire ulteriori opportunità al fine di ottenere una significativa riduzione delle emissioni.

I risultati rivelano come nella prova primaverile, nonostante le temperature basse facessero supporre una volatilizzazione minima, la presenza simultanea di fattori quali il pH dei reflui più alcalino, un elevato TAN e un'elevata umidità del suolo abbiano comportato nella realtà volatilizzazioni quantitativamente elevate e inaspettate.

Al contrario, nella prova estiva, le alte temperature avrebbero dovuto indurre una volatilizzazione più consistente, in linea con il TAN degli effluenti. Tuttavia ciò non è avvenuto a causa di fattori come il pH acido del liquame, il basso livello di umidità del suolo e il diverso grado di evaporazione subito dagli effluenti.

Nonostante questa complessità e variabilità di fattori che influenzano la dinamica emissiva, è evidente l'effetto positivo dell'interramento nella riduzione complessiva delle emissioni totali di ammoniaca. Questa pratica sembra essere applicabile in diversi contesti ambientali e pedoclimatici con ottimi risultati di abbattimento delle emissioni, sebbene la sua efficacia continui a dipendere in parte dalle caratteristiche specifiche degli effluenti e dalle condizioni ambientali.

Le analisi chimiche degli effluenti unite alla conoscenza derivata dalla letteratura scientifica hanno permesso di attribuire a ciascuna variabile il suo ruolo nella dinamica di volatilizzazione, contribuendo a una comprensione più approfondita dei risultati. Inoltre, è emerso che circa il 90% dell'ammoniaca volatilizzata dall'effluente viene persa entro le 8.8 ore dallo spandimento, ad eccezione del liquame interrato.

Di conseguenza è importante sottolineare come l'interramento, se effettuato in concomitanza o poco dopo lo spandimento, possa significativamente ridurre le emissioni di ammoniaca, consentendo a questa molecola di interesse di rimanere nel suolo agricolo, dove svolge un ruolo fondamentale nella

nutrizione delle colture, anziché contribuire alla formazione di particolati atmosferici. La minore emissione di ammonica comporta una riduzione diretta della produzione di particolati secondari PM_{2,5}, che costituiscono attualmente una delle principali sfide per l'Unione Europea al fine di migliorare la qualità dell'aria e la salute dei cittadini. A tale scopo anche il settore agricolo deve per quanto possibile fare la propria parte, che tuttavia resterà marginale in quanto sono altri i settori che contribuiscono maggiormente al problema.

6 BIBLIOGRAFIA

- Air pollution in Europe. (2023). Air pollution in Europe: 2023 reporting status under the National Emission reduction Commitments Directive. *Air Pollution in Europe*.
- Air quality in Europe. (2021). Europe's air quality status Health impacts of air pollution in Europe Sources and emissions of air pollutants in Europe. In EEA. <https://doi.org/10.2800/549289>
- Amoatey, P., Sicard, P., De Marco, A., & Khaniabadi, Y. O. (2020). Long-term exposure to ambient PM 2.5 and impacts on health in Rome, Italy. *Clinical Epidemiology and Global Health*, 8, 531–535. <https://doi.org/10.1016/j.cegh.2019.11.009>
- Behera, S. N., Sharma, M., Aneja, V. P., & Balasubramanian, R. (2013). *Ammonia in the atmosphere: a review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies*. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2051-9>
- Clemens, J., Trimborn, M., Weiland, P., & Amon, B. (2006). Mitigation of greenhouse gas emissions by anaerobic digestion of cattle slurry. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 112(2–3), 171–177. <https://doi.org/10.1016/J.AGEE.2005.08.016>
- Collection Air pollution directive. (2020). *Collection | Air pollution National Emission reduction Commitments Directive*. <https://www.eea.europa.eu/themes/air/air-pollution-sources-1/national-emission->
- Demeyer, P., Hofman, G., & Van Cleemput, O. (1995). *Fitting Ammonia Volatilization Dynamics with a Logistic Equation*.
- Erisman, J. W., Galloway, J., Seitzinger, S., Bleeker, A., & Butterbach-Bahl, K. (2011). Reactive nitrogen in the environment and its effect on climate change This review comes from a themed issue on Carbon and nitrogen cycles Edited by Carolien Kroeze and Lex Bouwman. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 3, 281–290. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2011.08.012>
- EU Action Plan: “Towards Zero Pollution for Air, Water and Soil.” (2021).
- European Environment Agency. (2023). *European Union emission inventory report*.
- Europe's air quality status . (2023). <https://www.eea.europa.eu/publications/europes-air-quality-status-2023>
- Eurostat. (2021). *Agricultural production-livestock and meat Statistics Explained*. <https://ec.europa.eu/eurostat/statisticsexplained/>
- Furlanetto Jacopo. (2019). *Buone pratiche per ridurre le emissioni di ammoniaca causate da fertilizzazione con urea*.
- Gasmet Technologies Oy, F. (n.d.). *DX4040 FTIR Gas Analyzer On-site Series Instruction and Operating Manual*.
- González Ortiz, A., & Gsella, A. (2021). *Jan Horálek (CHMI)*. <https://www.eionet.europa.eu/etcs/etc-atni>

- Grantz, D. A., Garner, J. H. B., & Johnson, D. W. (2003). Ecological effects of particulate matter. *Environment International*, 29(2–3), 213–239. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(02\)00181-2](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(02)00181-2)
- Harper, L. A. (2015). Ammonia: Measurement issues. In *Micrometeorology in Agricultural Systems* (pp. 345–379). Wiley. <https://doi.org/10.2134/agronmonogr47.c15>
- 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. *Atmospheric Environment*, 37, 3669–3680. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00450-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00450-3)
- Jakob, J., Simon, S., & Karring, S. H. (2018). The molecular processes of urea hydrolysis in relation to ammonia emissions from agriculture. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 17. <https://doi.org/10.1007/s11157-018-9466-1>
- Mencaroni, M., Dal Ferro, N., Furlanetto, J., Longo, M., Lazzaro, B., Sartori, L., Grant, B. B., Smith, W. N., & Morari, F. (2021). Identifying N fertilizer management strategies to reduce ammonia volatilization: Towards a site-specific approach. *Journal of Environmental Management*, 277. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111445>
- Ometto Loris. (2023). *Dinamiche di volatilizzazione di ammoniaca da digestato di origine agricola al variare della tecnica di distribuzione e della temperatura.*
- Parlamento Europeo. (2016). *DIRETTIVA (UE) 2016/ 2284 DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO - del 14 dicembre 2016 - concernente la riduzione delle emissioni nazionali di determinati inquinanti atmosferici, che modifica la direttiva 2003/ 35/ CE e abroga la direttiva 2001/ 81/ CE.*
- Philippe, F. O.-X., Cabaraux, J.-F. O., & Nicks, B. (2011). Ammonia emissions from pig houses: Influencing factors and mitigation techniques. *Ecosystems and Environment*, 141, 245–260. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2011.03.012>
- Pivato, A., Pegoraro, L., Masiol, M., Bortolazzo, E., Bonato, T., Formenton, G., Cappai, G., Beggio, G., & Giancristofaro, R. A. (2023). Long time series analysis of air quality data in the Veneto region (Northern Italy) to support environmental policies. *Atmospheric Environment*, 298. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119610>
- Renzi, M., Marchetti, S., De' Donato, F., Pappagallo, M., Scortichini, M., Davoli, M., Frova, L., Michelozzi, P., & Stafoggia, M. (2021). Acute effects of particulate matter on all-cause mortality in urban, rural, and suburban areas, Italy. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(24). <https://doi.org/10.3390/ijerph182412895>
- Riva, C., Orzi, V., Carozzi, M., Acutis, M., Boccasile, G., Lonati, S., Tambone, F., D'imporzano, G., & Adani, F. (2015). *Short-term experiments in using digestate products as substitutes for mineral (N) fertilizer: Agronomic performance, odours, and ammonia emission impacts.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.156>
- 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. In *European Journal*

of Agronomy (Vol. 19, Issue 4, pp. 465–486). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S1161-0301\(03\)00037-6](https://doi.org/10.1016/S1161-0301(03)00037-6)

Sommer, S. G., & Hutchings, N. J. (2001). Ammonia emission from field applied manure and its reduction-invited paper. *European Journal of Agronomy*, 15, 1–15.
<http://www.unece.org/env/lrtap/>

Sommer, S. G., & Olesen, J. E. (1991). *Waste Management Effects of Dry Matter Content and Temperature on Ammonia Loss from Surface-Applied Cattle Slurry*.

Sommer, S. G., Schjoerring, J. K. , & Denmead, O. T. (2004). *Ammonia Emission from Mineral Fertilizers and Fertilized Crops*. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(03\)82008-4](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(03)82008-4)

Sommer, S. G., Schjoerring, J. K., & Denmead, O. T. (2001). Ammonia Emission from Mineral Fertilizers and Fertilized Crops. In *Advances in Agronomy* (Vol. 82, pp. 557–622). Academic Press Inc. [https://doi.org/10.1016/s0065-2113\(03\)82008-4](https://doi.org/10.1016/s0065-2113(03)82008-4)

Sutton M. (2011). Sutton et al 2011 - Too much of a good thing. *COMMENT*, 472, 159–161.

UNECE. (2014). *United Nations Economic Commission for Europe Framework Code for Good Agricultural Practice for Reducing Ammonia Emissions*. <http://www.unece.org/environmental-policy/>

Wyer, K. E., Kelleghan, D. B., Blanes-Vidal, V., Schauburger, G., & Curran, T. P. (2022). Ammonia emissions from agriculture and their contribution to fine particulate matter: A review of implications for human health. *Journal of Environmental Management*, 323, 301–4797.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116285>