



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI "FEDERICO II"**

DIPARTIMENTO DI BIOLOGIA STRUTTURALE E FUNZIONALE

Dottorato di Ricerca in Biologia Applicata

XXII Ciclo

**Monitoraggio delle emissioni di gas ad effetto serra  
(N<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub>) da suoli agricoli in funzione della  
gestione e delle variabili chimico-fisiche in  
ambiente mediterraneo.**

Correlatore: Dr. Vincenzo Magliulo

Candidato: Dr. ssa Silvia Ranucci

Coordinatore: Prof. Ezio Ricca

Tutor: Dr. Angelo Fierro

# INDICE

<b>PREFAZIONE</b>	<b>1</b>
<b>1 Introduzione</b>	<b>1</b>
1.1 Gli ecosistemi agricoli	5
1.2 IPCC e IPCC Linee Guida per il National Greenhouses Gas Inventories	8
1.3 Influenza dei suoli agricoli sulle emissioni di $N_2O$	11
1.4 Influenza dei suoli agricoli sullo scambio suolo-atmosfera di metano	21
<b>2 Obiettivo della ricerca</b>	<b>26</b>
<b>3 Materiali e metodi</b>	<b>29</b>
3.1 Area di studio	29
3.2 Attività di monitoraggio e transetto di prelievo	32
3.2.1 Analisi dei campioni	36
3.3 Determinazione dei parametri chimico-fisici del suolo	37
3.3.1 Umidità del suolo	37
3.3.2 Temperatura del suolo	38
3.3.3 Determinazione del contenuto di nitrati e ammonio nel suolo	39
3.4 Analisi dei dati	40
3.4.1 Calcolo flussi di $N_2O$ e di $CH_4$	40
3.4.2 Calcolo dei flussi cumulativi	40
3.4.3 Calcolo del Fattore di Emissione	41
3.5 Global Warming Potential	42
3.6 Statistica	44

<b>4 Risultati</b>	<b>45</b>
<b>4.1 Mais 2007</b>	<b>45</b>
4.1.1 N <sub>2</sub> O	45
4.1.2 CH <sub>4</sub>	50
<b>4.1 Mais 2008</b>	<b>53</b>
4.2.1 N <sub>2</sub> O	53
4.2.2 CH <sub>4</sub>	60
<b>4.3 Mais 2009</b>	<b>63</b>
4.3.1 N <sub>2</sub> O	63
4.3.2 CH <sub>4</sub>	68
<b>4.4 Loglietto-Trifoglio 2007/2008</b>	<b>71</b>
4.4.1 N <sub>2</sub> O	71
4.4.2 CH <sub>4</sub>	76
<b>4.5 Finocchio 2008/2009</b>	<b>79</b>
4.5.1 N <sub>2</sub> O	79
4.5.2 CH <sub>4</sub>	84
<b>5 Discussioni</b>	<b>88</b>
Effetto della gestione agricola sugli scambi suolo-atmosfera di N <sub>2</sub> O e di CH <sub>4</sub>	88
<b>6 Conclusioni</b>	<b>98</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>100</b>

## INDICE DELLE FIGURE

Figura 1.1: Il ciclo biogeochimico globale del carbonio.....	7
Figura 1.2: Il ciclo biogeochimico globale dell'azoto.....	8
Figura 1.3: Aumento delle Emissioni di protossido di azoto dal 1750 ad oggi (IPCC 2007).....	11
Figura 1.4: Produzione di N <sub>2</sub> O attraverso la riduzione del nitrico che funge da accettore di elettroni in condizioni di anaerobiosi (Firestone and Davidson, 1989).....	13
Figura 1.5: Schema del modello “hole in the pipe” modificato da Davidson, 1991.....	16
Figura 1.6: Bilancio medio del tasso di emissioni di N <sub>2</sub> O in funzione dell'N applicato. (Adattato da Bouwman <i>et al.</i> , 2002).....	17
Figura 1.7: Relazione esistente tra i valori di WFPS e l'N <sub>2</sub> O prodotto attraverso la nitrificazione e la denitrificazione (Davidson, 1991).....	19
Figura 1.8: Andamento crescente delle concentrazioni di metano dall'anno 1000 ai giorni d'oggi (IPCC, 2007).....	21
Figura 3.1: Immagine satellitare della Piana del Sele. Il punto rosso identificato con la B corrisponde all'area dove è collocata la stazione di monitoraggio BC-IT.....	29
Figura 3.2: Pivot-Sistema di Irrigazione Centrale.....	31
Figura 3.3: Aratura del campo .....	31
Figura 3.4: Direzioni del vento nel sito di Borgo Cioffi .....	33
Figura 3.5: Impiego delle camere manuali statiche e modalità di campionamento per il prelievo di aria dal suolo con la finalità di valutare la variazione delle concentrazioni gassose nel tempo.....	34
Figura 4.1: Dinamiche durante la stagione colturale del mais 2007 di: a) flussi di N <sub>2</sub> O; le barre di errore indicano l'errore standard; le frecce indicano gli eventi di fertilizzazione avvenuti alla semina e durante la copertura vegetale; b) precipitazioni ed irrigazioni. Le frecce indicano gli eventi di irrigazione; c) WFPS (%) e temperature (°C) del suolo.....	46
Figura 4.2: Dinamica del contenuto di nitrati, ammonio e N minerale totale nel suolo durante la stagione colturale del mais 2007. Le frecce indicano gli eventi di fertilizzazione avvenuti alla semina e durante la copertura vegetale.....	47
Figura 4.3: Curva cumulativa dei flussi di N <sub>2</sub> O durante la stagione colturale del mais 2007.....	49
Figura 4.4: Dinamiche durante la stagione colturale del mais 2007 di: a) flussi di CH <sub>4</sub> ; le barre di errore indicano l'errore standard; le frecce indicano gli eventi di fertilizzazione avvenuti alla semina e durante la copertura vegetale; b) precipitazioni ed irrigazioni. Le frecce indicano gli eventi di irrigazione; c) WFPS (%) e temperature (°C) del suolo.....	51
Figura 4.5: Dinamiche durante la stagione colturale del mais 2008 di: a) Flussi di N <sub>2</sub> O. Le frecce indicano gli eventi di fertilizzazione; le barre d'errore rappresentano gli errori standard. b) precipitazioni ed irrigazioni; le frecce indicano gli eventi di irrigazione. C) WFPS e temperatura del suolo.....	54

Figura 4.6: Modello di regressione dei flussi N <sub>2</sub> O vs WFPS con dati normalizzati in scala log <sub>10</sub> . (P<0.0).....	55
Figura 4.7: Dinamica del contenuto di nitrati, ammonio e N minerale totale nel suolo durante la stagione colturale del mais 2008. Le frecce indicano gli eventi di fertilizzazione avvenuti alla semina e durante la copertura vegetale.....	56
Figura 4.8: Modello di regressione dei flussi N <sub>2</sub> O vs N minerale totale nel suolo per valori di WFPS > 45% durante la stagione colturale del mais 2008.....	57
Figura 4.9: Curva cumulativa dei flussi di N <sub>2</sub> O durante la stagione colturale del mais 2008. Le frecce indicano gli venti di fertilizzazione avvenuti alla semina e in copertura vegetale.....	59
Figura 4.10: Dinamiche nel tempo durante la stagione colturale del mais 2008 di: a) Flussi di CH <sub>4</sub> . Le frecce indicano gli eventi di fertilizzazione avvenuti alla semina e durante la copertura vegetale. Le barre di errore rappresentano l'errore standard. b) Precipitazioni ed irrigazioni; le frecce indicano gli eventi di irrigazione. C) WFPS e temperatura del suolo.....	61
Figura 4.11: Dinamiche durante la stagione colturale del mais 2009 di: a) Flussi di N <sub>2</sub> O. Le frecce indicano gli eventi di fertilizzazione. Le barre di errore rappresentano gli errori standard. b) Precipitazioni ed irrigazioni. c) WFPS e temperatura del suolo.....	66
Figura 4.12: Modello di regressione dei flussi N <sub>2</sub> O vs N <sub>2</sub> O e la temperatura del suolo durante la stagione colturale del mais 2009 (P<0.05).....	65
Figura 4.13: Dinamiche dei flussi di N <sub>2</sub> O , dei nitrati durante la stagione colturale del mais 2009. Le frecce indicano gli eventi di fertilizzazione avvenuti alla semina e durante la copertura vegetale.....	66
Figura 4.14: Curva cumulativa dei flussi di N <sub>2</sub> O durante la stagione colturale del mais 2009. Le frecce indicano gli eventi di fertilizzazione avvenuti alla semina ed in copertura vegetale..	68
Figura 4.15: Dinamiche durante la stagione colturale del mais 2009 di: a) Flussi di CH <sub>4</sub> . Le frecce indicano gli eventi di fertilizzazione. Le barre di errore rappresentano gli errori standard. b) Precipitazioni ed irrigazioni. c) WFPS e temperatura del suolo.....	69
Figura 4.16: Dinamiche durante la coltura mista autunno-vernina di loglietto e trifoglio (2007/2008) di: a) Flussi di N <sub>2</sub> O. La freccia indica lo spargimento di letame e la liquame effettuato prima della semina della coltura mista; le barre di errore indicano gli errori standard. b)Precipitazioni ed irrigazioni. C) WFPS e temperatura del suolo.....	72
Figura 4.17: Dinamica del contenuto di nitrati, ammonio e N minerale totale nel suolo durante la coltura mista autunno-vernina di loglietto e trifoglio 2007/2008. La freccia indica lo spargimento di letame e la liquame effettuato prima della semina della coltura mista .....	73
Figura 4.18: Curva cumulativa dei flussi di N <sub>2</sub> O durante la stagione autunno-vernina di una coltura mista di loglietto e del trifoglio (2007/2008). La freccia indica lo spargimento di letame e di liquame avvenuto prima della semina della specie mista.....	75
Figura 4.19: Dinamiche nel tempo durante la coltura mista autunno-vernina di loglietto e trifoglio (2007/2008) : a) Precipitazioni ed irrigazioni. b) Flussi di CH <sub>4</sub> . L freccia indica la letamazione e la liquamazione effettuata prima della semina della <i>cultivar</i> . C) WFPS e temperatura del suolo.....	77
Figura 4.20: Dinamiche nel tempo durante la coltura autunno-vernina del finocchio 2008/2009. a) Flussi di N <sub>2</sub> O. Le frecce indicano gli eventi di fertilizzazione prima del trapianto del finocchio e dopo il trapianto. La freccia ad aprile indica lo spargimento di liquame effettuato dopo la raccolta del finocchio. Le barre di errore rappresentano gli errori standard. b)Precipitazioni. C) WFPS e temperatura del suolo.....	80

Figura 4.21: Modello di regressione di: a) Flussi di N <sub>2</sub> O vs T suolo (P<0.05); b) Flussi di N <sub>2</sub> O vs T suolo a WFPS > 50 % (P<0.05).....	81
Figura 4.22: Dinamica del contenuto di nitrati, ammonio e di N minerale totale al suolo durante la stagione colturale autunno-vernina del finocchio 2008/2009. Le frecce indicano le concimazioni effettuate prima e dopo il trapianto del finocchio; La freccia ad aprile indica lo spargimento di liquame effettuato dopo la raccolta del finocchio.....	82
Figura 4.23: Curva cumulativa dei flussi di N <sub>2</sub> O durante la coltura autunno-vernina del finocchio 2008/2009. Le frecce indicano gli eventi di concimazione avvenuti prima del trapianto e durante la copertura vegetale.....	84
Figura 4.24: Dinamiche nel tempo durante la coltura autunno-vernina del finocchio 2008/2009. a) Flussi di CH <sub>4</sub> . Le frecce indicano le concimazioni effettuate prima del trapianto del finocchio; la freccia in corrispondenza del mese di aprile indica lo spargimento del liquame effettuato dopo la raccolta del finocchio. Le barre di errore rappresentano l'errore standard. b) Precipitazioni. c) WFPS e temperatura del suolo.....	86

## INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1.1: Contributo del suolo alla concentrazione di CH <sub>4</sub> in atmosfera (IPCC 2007).....	27
Tabella 3.1: Classificazione del suolo e caratteristiche chimiche lungo il profilo Est-Ovest tracciato nel sito sperimentale di Borgo Cioffi.....	31
Tabella 3.2: Descrizione dell'alternanza colturale e rispettive attività di gestione aziendale nel sito sperimentale di Borgo Cioffi.....	35
Tabella 3.3: Principali gas ad effetto serra e loro rispettivi valori di GWP (Edwings, 2007).....	44
Tabella 4.1 Coefficienti di variazione dei flussi di N <sub>2</sub> O calcolati per ciascuna data di prelievo durante la stagione colturale del mais 2007.....	48
Tabella 4.2 Coefficienti di variazione calcolati per i flussi di CH <sub>4</sub> durante la stagione colturale del mais 2007.....	52
Tabella 4.3 Coefficienti di variazione calcolati per i flussi di N <sub>2</sub> O durante la stagione colturale del mais 2008.....	58
Tabella 4.4 Coefficienti di variazione calcolati per i flussi di CH <sub>4</sub> durante la stagione colturale del mais 2008.....	62
Tabella 4.5: Coefficienti di variazione calcolati per i flussi di N <sub>2</sub> O durante la stagione colturale del mais 2009.....	67
Tabella 4.6: Coefficienti di variazione calcolati per i flussi di CH <sub>4</sub> durante la stagione colturale del mais 2009.....	70
Tabella 4.7: Coefficienti di variazione calcolati per i flussi di N <sub>2</sub> O durante la stagione colturale di loglietto e trifoglio (2007/2008).....	74
Tabella 4.8 Coefficienti di variazione calcolati per i flussi di CH <sub>4</sub> durante la stagione colturale di loglietto e trifoglio (2007/2008).....	78.
Tabella 4.9: Coefficienti di variazione calcolati per i flussi di N <sub>2</sub> O durante la stagione colturale del finocchio 2008//2009.....	83
Tabella 4.10: Coefficienti di variazione calcolati per i flussi di CH <sub>4</sub> durante la stagione colturale di finocchio (2008/2009).....	87
Tabella 5.1: Valori di EF1 (fattore di emissione) calcolati per l'N <sub>2</sub> O durante le cinque colture monitorate e valore di riferimento riportato dall'IPCC (2006).....	95
<a href="#">Tabella 5.1:</a> Valori netti di Global Warming Potential per il sito sperimentale di Borgo Cioffi (2007-2007) e di Fort Collins (2002-2004).....	97

# Prefazione

A partire dall'inizio dell'era industriale, in particolare negli ultimi decenni, è aumentata la concentrazione in atmosfera dei principali gas ad effetto serra ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ). L'incremento di questi gas è dovuto principalmente alle diverse attività antropiche tra le quali l'agricoltura industrializzata. Quest'ultima contribuisce in maniera significativa alle emissioni in atmosfera di questi tre gas, sia attraverso un uso elevato di energia sussidiaria proveniente dal combustibile fossile e sia attraverso una forte alterazione del metabolismo del suolo in seguito alle diverse forme di trattamento e di lavorazione.

In particolare l'agricoltura industrializzata rappresenta la principale fonte di protossido di azoto ( $\text{N}_2\text{O}$ ) dai suoli, dovuto in gran parte al notevole apporto di N organico o minerale come fertilizzante che stimola i processi microbici di mineralizzazione del suolo (Kroezer *et al.*, 1999). Si stima, infatti, che proprio dal suolo provenga circa il 50-70% delle emissioni totali di  $\text{N}_2\text{O}$  in atmosfera. (Davidson, 1991; Kroezer *et al.*, 1999). I dati purtroppo ancora oggi risultano incerti a causa di una carente rete di monitoraggio mondiale in grado di dare una stima più precisa ed attendibile.

Il potenziale termico (Global Warming Potential) del protossido di azoto è circa 300 volte maggiore di quello della  $\text{CO}_2$  e la sua concentrazione continua ad aumentare di circa lo 0,25 % all'anno (IPCC, 2007); inoltre questo gas contribuisce alla distruzione dell' $\text{O}_3$  stratosferico (Crutzen, 1970; Davidson, 1991).

La produzione di  $\text{N}_2\text{O}$  nel suolo è il risultato del processo ossidativo della nitrificazione e del processo riduttivo della denitrificazione (Davidson, 1991). Pertanto tutte le forme di gestione dei suoli agricoli che tendono a stimolare i due processi microbici sono responsabili delle alte emissioni di  $\text{N}_2\text{O}$ .

Il metano, dopo l'H<sub>2</sub>O e la CO<sub>2</sub>, è il terzo gas ad effetto serra più importante. Il Global Warming Potential del CH<sub>4</sub> è circa 25 volte maggiore rispetto a quello della CO<sub>2</sub> e la sua concentrazione in atmosfera negli ultimi 100 anni è aumentata passando da concentrazioni inferiori ai 1000 ppb a concentrazioni attuali superiori ai 1700 ppb (IPCC, 1999). Il contributo dell'agricoltura industrializzata sull'aumentata concentrazione atmosferica di metano dipende sia da una stimolazione dei processi di metanogenesi e sia da un ridotto contributo dei suoli aerobici nel sequestro del metano atmosferico. Le emissioni di metano dai suoli agricoli derivano per la maggior parte dalla degradazione sintrofica della sostanza organica, con all'apice i batteri metanogeni, in ambiente anaerobico tipico delle risaie.

I suoli agricoli soggetti a frequenti lavorazioni potrebbero rappresentare uno dei principali sink di CH<sub>4</sub> atmosferico (Rather *et al*, 1995; Rosenkratz *et al*, 2006). Questo processo potrebbe però essere inibito in seguito all'eccessivo uso di ammonio come fertilizzante che compete con il metano per l'attività ossidativa dell'enzima metano-monossigenasi. L'ossidazione del metano avviene solitamente negli strati superficiali (King & Schnell, 1998); dove prevalgono le condizioni di aerobiosi sebbene sia stata descritta anche una via anaerobica (Segers, 1998).

Il protocollo di Kyoto è un trattato internazionale relativo alla convenzione quadro delle Nazioni Unite sul cambiamento del clima (UNFCCC o FCCC). Il punto chiave principale di questo protocollo è la regolazione di obiettivi obbligatori per 37 paesi industrializzati e la Comunità Europea per la riduzione delle emissioni di gas serra (anidride carbonica, metano, protossido d'azoto ed esafluoruro di zolfo). Questi ammontano in media al 5% durante il periodo quinquennale 2008-2012, in relazione al

1990. Sulla base del "Protocollo di Kyoto" e della "Convenzione sui Cambiamenti Climatici" che ne è derivata, l'Italia ha adottato le "Linee Guida" per la realizzazione di politiche e misure nazionali per la riduzione delle emissioni dei gas serra.

Il metodo più utilizzato per inventariare le emissioni di gas di serra (GHGs) derivanti dal settore agricolo sono i fattori di emissione, che riducono le caratteristiche complesse di produzione, del trasporto e del consumo del gas traccia ad un campione semplificato descritto dai dati statistici (per esempio Heyer, 1994; Chadwick et al., 1999). Paesi che ratificano le Nazioni Unite Convenzione quadro sul cambiamento di clima (UNFCCC 1997) si sono impegnati a segnalare annualmente le loro emissioni di GHGs, preferibilmente usando la metodologia standard del IPCC (1997) Guida di riferimento. Ancora deve essere dimostrato che i fattori di emissione si adattano adeguatamente ai sistemi agricoli negli stati membri di UE; i primi dati ottenuti da studi (Ranucci *et al.*, 2009; Forte *et al.*, 2009) condotti in sistemi agricoli in ambiente mediterraneo, i valori di tali fattori sono al di sotto dell'1% presentati dall'IPCC (2006).

Attualmente non si è ancora in grado di definire le dimensioni dei flussi di questi gas tra suolo e atmosfera in ambiente mediterraneo ed in particolare non esistono, a livello nazionale, dati sistematici ed organizzati in grado di confermare tali supposizioni.

I pochi studi condotti in tali ambienti, in Italia ed in Spagna sui flussi di N<sub>2</sub>O da suoli agricoli hanno però evidenziato che questi sono decisamente più bassi in relazione a quelli osservati per suoli in ambienti a clima temperato (Arcara *et al.*, 1999; Teira.Esmatges *et al.*, 1998).

Il seguente lavoro di tesi presenta dati relativi al monitoraggio di tre anni dei flussi di N<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub> dal suolo di un sistema agricolo (parte della rete CARBOEUROPE e NITROEUROPE) nelle fasi di alternanza colturale autunno-vernina-estiva, con

l'obiettivo di coprire il *gap* dei siti agricoli mediterranei nel database internazionale finalizzato alla stima del contributo del comparto agricolo all'effetto serra.

# 1 Introduzione

## 1.1 Gli Ecosistemi agricoli

L'agricoltura occupa una grande parte della superficie terrestre, circa l'11%, ossia il 35% in più di qualunque altra attività umana (Betts e Falloon, 2007).

Motore fondamentale degli ecosistemi agricoli è l'energia solare che in parte è trasformata in biomassa dalle piante, in parte viene trasferita al suolo attraverso i residui. La sostanza organica presente in questi ultimi, attraverso i processi di umificazione, aumenta la fertilità delle colture. Negli Ecosistemi agricoli si possono identificare tre fondamentali differenze rispetto ad un sistema naturale:

- la **semplificazione della diversità ambientale**, a vantaggio delle specie coltivate e a scapito di quelle inutili, che competono con esse, ad esempio attraverso l'impiego di monocolture in successione.
- l'**apporto di energia esterna** attraverso l'impiego dei mezzi di produzione come macchine, fertilizzanti, fitofarmaci, combustibili, etc.;
- l'**asportazione della biomassa**, che avviene attraverso il raccolto, alterando i processi di decomposizione; la fertilità dei suoli viene mantenuta quindi artificialmente e non attraverso il riciclo degli elementi nutritivi.

L'agricoltura tradizionale rispetto a quella moderna sviluppatasi recentemente ha sempre cercato di mantenere alto il contenuto di sostanza organica nel suolo per migliorarne la fertilità. L'agricoltura moderna tende ad ottenere una grande produttività fornendo grandi apporti di azoto minerale, somministrando acqua e ossidando maggiormente la sostanza organica mediante lavorazioni più profonde. L'agroecosistema, mancando di capacità di autoregolazione (nel ciclo degli elementi

nutritivi, nella conservazione della fertilità, nella regolazione degli agenti dannosi) risulta essere un sistema instabile, il cui funzionamento dipende dall'intervento antropico. Nell'agricoltura moderna sono necessarie quindi ingenti risorse energetiche per stabilizzare il sistema, a scapito della sostenibilità degli agroecosistemi. L'agricoltura moderna deve prevedere pratiche che siano in grado di preservare la sostanza organica del suolo, che ha la capacità non solo di migliorare la qualità del suolo, la produzione delle piante e la sostenibilità degli ecosistemi agrari, ma anche di svolgere un ruolo chiave nel ciclo globale del C e dell'N. Nelle ultime tre decadi le pratiche agricole hanno subito un'evoluzione, con una diminuzione dell'area totale dedicata alle coltivazioni, ma con un aumento dei residui vegetali incorporati nel terreno ed un aumento dei prodotti del raccolto (Spechi *et al.*, 1999). Queste modificazioni hanno un impatto sulla quantità di carbonio che è fissato dall'atmosfera e incorporato nella biomassa delle piante e sulla liberazione di carbonio causata dalla decomposizione della sostanza organica del suolo (Solomon *et al.*, 2002; Six & Jastrow, 2002; Wilts *et al.*, 2004). Solo recentemente si è in parte fatto ritorno all'agricoltura organica che unita a lavorazioni meno intensive ha riportato ad un livello sostenibile la fertilità del suolo. Le attività agricole incrementano le emissioni di CO<sub>2</sub> e di N<sub>2</sub>O dalla biosfera terrestre in atmosfera a causa delle manipolazioni dei cicli di C ed N (figura 1.1 e figura 1.2). Queste alterazioni avvenute nel corso del secolo scorso a causa dell'attività antropica, sia a livello locale che su scala globale hanno causato l'aumento di gas serra in atmosfera. L'aumento in atmosfera di N<sub>2</sub>O può essere attribuito infatti principalmente al settore agricolo, che contribuisce fino all' 80% delle emissioni di origine antropica di N<sub>2</sub>O a livello mondiale (Kroeze *et al.* 1999; Mosier *et al.*, 2001; FAO e IFA, 2001). Il protossido d'azoto è prodotto come intermedio di reazione nel processo di denitrificazione o come prodotto secondario nei processi di nitrificazione. Le attività agricole possono inoltre incrementare la produzione di CH<sub>4</sub> quando si creano condizioni

anaerobiche essenziali per l'attività dei metanogeni, ossia dei microrganismi responsabili della produzione del gas nel suolo, quando è a disposizione la sostanza organica facilmente degradabile. Nei suoli ben aerati avviene invece il processo inverso attuato dai metanotrofi, i microrganismi che ossidano il  $\text{CH}_4$  atmosferico a  $\text{CO}_2$ .

Le attuali stime ci dicono che circa il 25% della  $\text{CO}_2$ , il 50% del  $\text{CH}_4$  e il 70% dell'  $\text{N}_2\text{O}$  vengono liberati in atmosfera globalmente attraverso le attività umane; il 20% di queste emissioni di gas ad effetto serra deriva dagli ecosistemi agricoli (Rosenzweig & Hillel, 2000). Le più alte emissioni dei gas serra derivanti dall'agricoltura sono associate generalmente ad un tipo di gestione che prevede delle lavorazioni intensive (IPCC, 2007). Poichè i terreni coltivati sono spesso gestiti intensivamente, i coltivatori possono, in parte, controllare e limitare le emissioni di questi gas attraverso opportune forme di gestione.

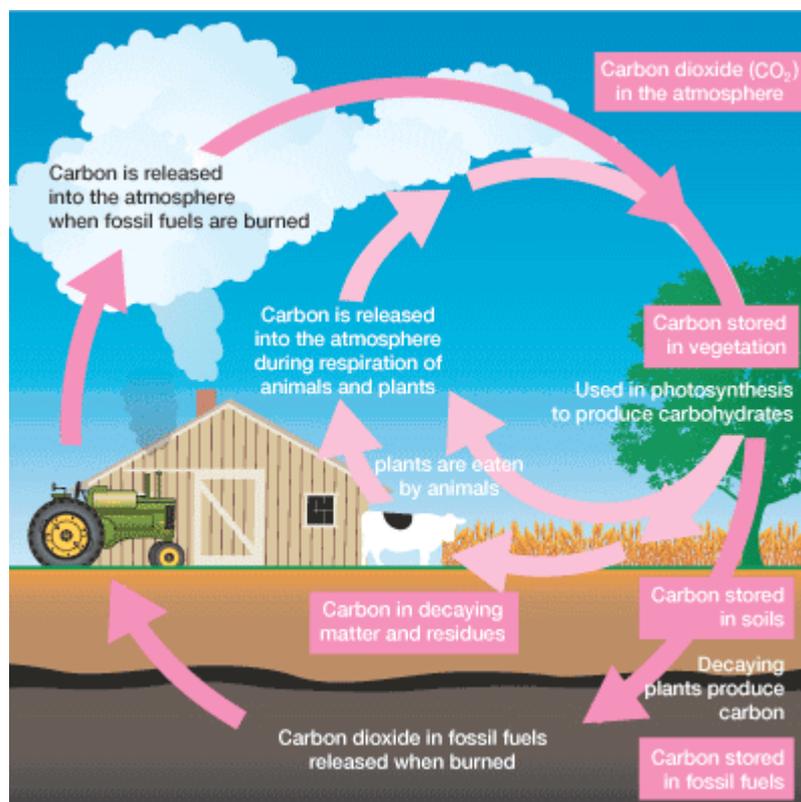


Fig 1.1 Il ciclo globale del carbonio..

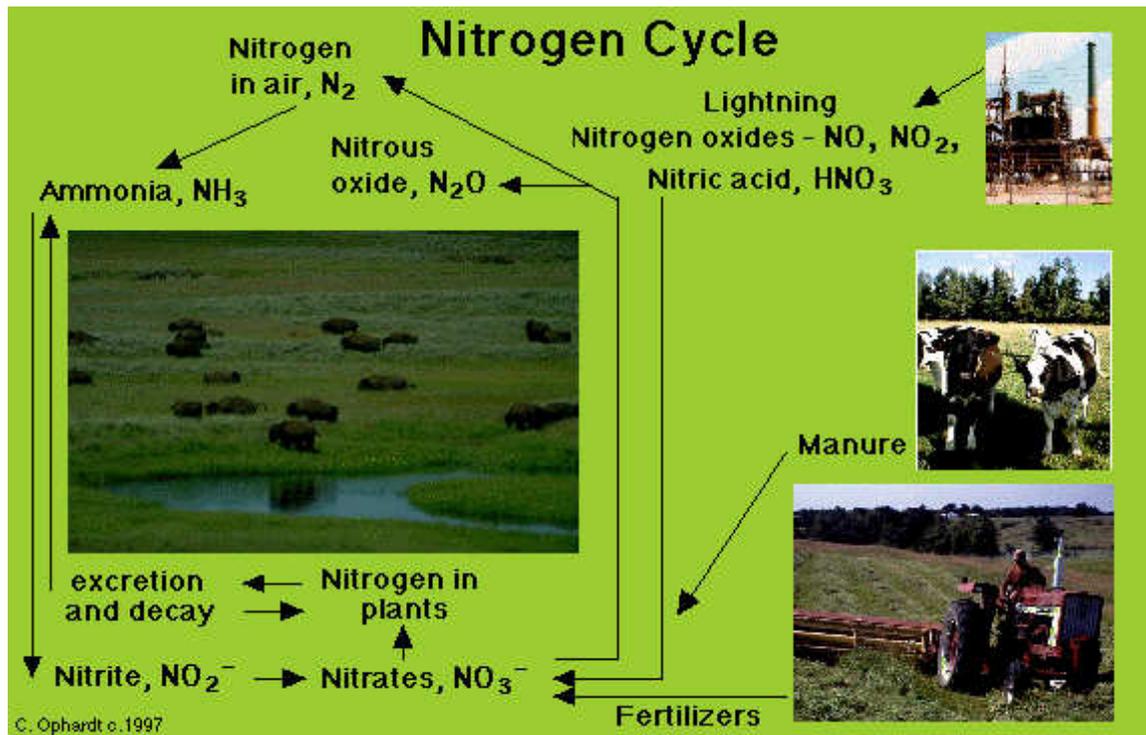


Fig 1.2 Il ciclo globale dell'azoto

## 1.1 IPCC and IPCC Linee Guida per il National Greenhouses Gas Inventories

Intergovernmental Panel Climate Change (IPCC) è un corpo intergovernativo scientifico incaricato di valutare il rischio del cambiamento del clima causato dall'attività antropica. Il pannello è stato stabilito nel 1988 dall'organizzazione meteorologica del mondo (WMO) e dal programma dell'ambiente delle Nazioni Unite (UNEP), le due organizzazioni delle Nazioni Unite.. L'IPCC è composto da 3000, tra i maggiori esperti internazionali di clima, ed è nato con la finalità di valutare le informazioni disponibili in numerosi campi: scientifico, tecnico, economico e sociale, legate ai cambiamenti climatici, e da queste dedurre i futuri scenari climatici e le

migliori opzioni di mitigazione ed adattamento. L'IPCC non effettua la ricerca né controlla il clima o i fenomeni relativi. Un'attività principale dell' IPCC è quella di pubblicare i rapporti speciali sui soggetti relativi all'esecuzione della convenzione quadro di NU sul cambiamento del clima (UNFCCC). Le politiche che hanno come scopo una riduzione delle emissioni di gas ad effetto serra, derivanti dall'agricoltura, devono essere basate su un'approfondita comprensione dei cicli del carbonio e dell'azoto nei sistemi agricoli e sui fattori di controllo.

La guida di riferimento dell' IPCC (2006) ed in particolare il capitolo 11 fornisce una descrizione delle metodologie generiche da adottare per l'inventario di emissioni dirette ed indirette dei gas serra dai suoli. I metodi sono basati sui cambiamenti continui che possono accadere in tutte le categorie differenti. Questo capitolo prevede una parte generica in cui si discute dei metodi di applicazione, si passa quindi alla descrizione delle equazioni utilizzate per i calcoli, una descrizione dei processi che governano le emissioni dei principali gas serra dai suoli, i fattori di emissione, i dati di attività, la volatilizzazione e i fattori di lisciviazione. Il valore di tali emissioni dai suoli è calcolato usando l'insieme dei dati di attività che valutano esclusivamente le emissioni dirette ed indirette. Per la valutazione delle emissioni dirette dai suoli sono prese in considerazione le fonti contenenti N: i concimi azotati sintetici, l'N organico applicato, l'urina ed il letame depositati durante il pascolo, l'N nei residui del raccolto. La mineralizzazione di N è associata alla perdita di materia organica del suolo derivata dal cambiamento nell' utilizzazione delle terre o dall'amministrazione dei terreni minerali e dall'amministrazione dei suoli organici. Tre fattori di emissione (E-F) sono necessari per valutare le emissioni dirette dai terreni coltivati. Il primo E-F (EF1) si riferisce alla quantità di gas emesso in seguito all'applicazione di vari fertilizzanti: sintetici ed organici.

Nel 2000 l'IPCC ha redatto un rapporto denominato “*Land Use, Land Use Change and Forestry*” che individua quattro attività che possono essere utilizzate per il mantenimento degli impegni assunti per la riduzione delle emissioni di gas-serra: la gestione delle superfici forestali, la gestione dei suoli agricoli, la gestione dei prati e dei pascoli, la rivegetazione.

Il settore agricolo può contribuire alle emissioni di gas serra attraverso diverse fonti, che la Seconda Comunicazione Nazionale per la Convenzione Quadro sui Cambiamenti Climatici del 1990 classifica in sei categorie principali:

- **fermentazione enterica:** produzione di metano nel corso della digestione di animali erbivori ruminanti: quella dei non ruminanti è esigua;
- **gestione delle deiezioni:** metano e protossido di azoto generati dalla decomposizione delle deiezioni in condizioni anaerobiche o di scarsità di ossigeno;
- **coltivazione del riso:** la decomposizione anaerobica del materiale organico delle coltivazioni di riso soggette ad inondazione produce metano, che si propaga in atmosfera per ebollizione lungo la colonna d'acqua, per diffusione attraverso l'interfaccia acqua/aria e per trasporto attraverso le piante di riso;
- **suoli agricoli:** pratiche di irrigazione, variabili climatiche, temperatura e umidità del suolo influenzano i suoi livelli di emissione ed assorbimento di gas serra, soprattutto  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}$ . In queste categorie sono comprese anche le emissioni di protossido d'azoto dovute all'uso di fertilizzanti azotati nella coltivazione del riso.
- **bruciatura dei residui agricoli:** anche in questo caso e per lo stesso motivo riportato sopra si considerano soltanto le emissioni non- $\text{CO}_2$  e comunque, se i residui agricoli sono usati come combustibile, devono essere riportati nel settore energetico.

## 1.2 Influenza dei suoli agricoli sulle emissioni di N<sub>2</sub>O

L'aumento della concentrazione atmosferica di N<sub>2</sub>O può essere attribuito principalmente al settore agricolo, che contribuisce fino all' 80% delle emissioni di origine antropica di N<sub>2</sub>O a livello mondiale (Kroeze *et al.* 1999; Mosier *et al.*, 2001; IFA e FAO, 2001).

Le emissioni totali di N<sub>2</sub>O in atmosfera sono stimate in circa 16.2 Tg<sup>1</sup> N annui (Mosier *et al.*, 1998). Nella figura 4.3 è riportata la variazione della concentrazione atmosferica di N<sub>2</sub>O ed il corrispettivo aumento che è stato del 17% circa dal 1750 ad oggi.

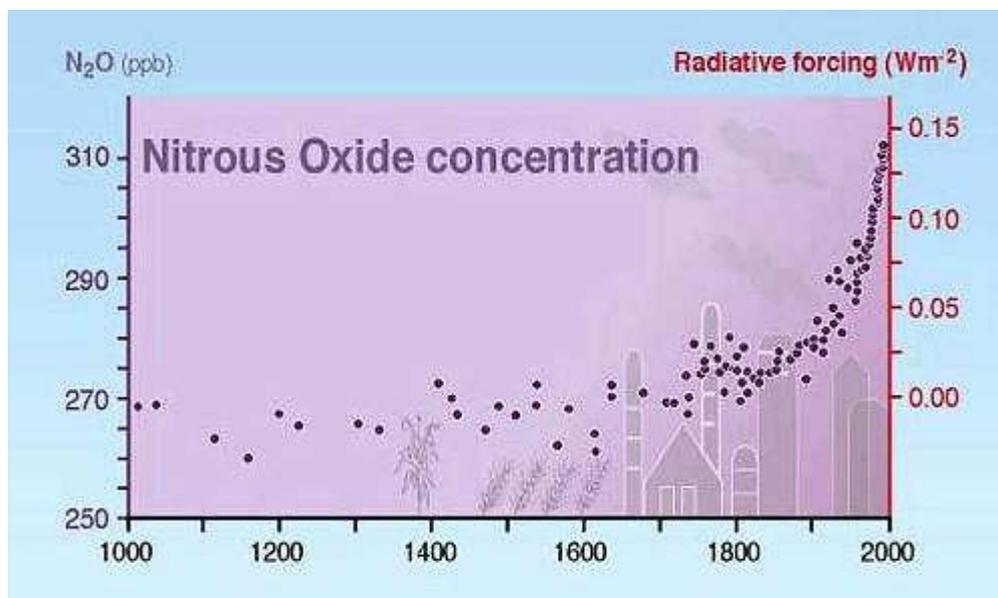


Fig.1.3 Aumento delle Emissioni di protossido di azoto dal 1750 ad oggi (IPCC 2007)

Lo scambio suolo-atmosfera di protossido di azoto dipende da differenti processi microbici che sono controllati da fattori che influenzano la crescita dei microrganismi

<sup>1</sup> 1 Tg = 10<sup>12</sup> g

(contenuto di O<sub>2</sub> nel suolo, temperatura del suolo, contenuto di N minerale e contenuto nella materia organica ed il pH).

Il protossido di azoto evoluto da un suolo è la risultante dei complessi processi di trasformazione dell'azoto organico ed inorganico operati dai processi microbici di nitrificazione e denitrificazione.

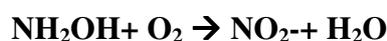
La nitrificazione è il processo aerobico di ossidazione dell' ammonio a nitrito e nitrato mentre la denitrificazione è il processo microbico di riduzione anaerobica del nitrato a N<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>.

I batteri nitrificanti che operano questa ossidazione, quali *Nitrosomonas* trasformano l' $\text{NH}_4^+$  a  $\text{NO}_2^-$  che poi viene ulteriormente trasformato in  $\text{NO}_3^-$  da altre specie batteriche quali *Nitrobacter* e *Nitrosolobus*. Questi microorganismi utilizzano l'ossidazione dei composti azotati inorganici come sorgente di energia:



Non è stato trovato alcun batterio in grado di convertire direttamente l' $\text{NH}_3$  ad  $\text{NO}_3^-$  (Hooper et al., 1997). Questa conversione avviene quindi in due differenti *step* (Haynes, 1986).

Nel primo *step* i batteri ossidano l'ammonio a nitrito con la formazione di idrossilammina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) come intermedio di reazione. Questa ossidazione avviene attraverso una serie di reazioni: la prima prevede la trasformazione di  $\text{NH}_4^+$  ad  $\text{NH}_2\text{OH}$ :



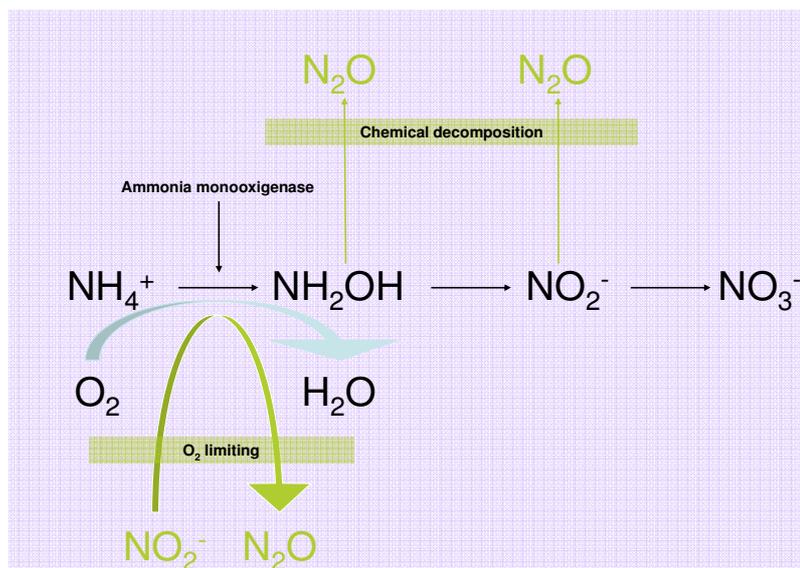
Questa reazione è catalizzata da un enzima ammonio-monossigenasi (AMO) che è localizzato sulla membrana cellulare (Suzuky & Kwok, 1981; Tsang & Suzuky, 1982)

Quindi il nitrito viene ossidato dalla nitrito-ossidoreduttasi a nitrato; durante questa ossidazione l'atomo di ossigeno del nitrato deriva dall'acqua:



Questa ossidazione è accoppiata alla sintesi di ATP (Cobleyu, 1976a).

In condizioni limitanti di ossigeno, i batteri nitrificanti possono utilizzare l' $\text{NO}_2^-$  come accettore finale di elettroni (IFA/FAO, 2001) e trasformarlo in  $\text{N}_2\text{O}$  e in  $\text{NO}$  (Fig.1.4).



**Fig. 1.4: Produzione di  $\text{N}_2\text{O}$  attraverso la riduzione del nitrico che funge da accettore di elettroni in condizioni di anaerobiosi (Firestone and Davidson, 1989).**

Bremner & Blackmer nel 1978 hanno osservato il presentarsi di emissioni di  $\text{N}_2\text{O}$  dalla nitrificazione in condizioni di completa aerobiosi con un tasso di N aggiunto che va da 0.04 al 0.45%.

La nitrificazione regola la forma di N presente e quindi come viene assorbito, disperso e utilizzato dall'ambiente. Siccome questo processo determina la trasformazione dell' $\text{NH}_4^+$  (forma immobile dell'N) ad  $\text{NO}_3^-$  (forma mobile), va ad influenzare l'utilizzo di N da parte delle piante, perchè l' $\text{NO}_3^-$  formato è più suscettibile a essere perso attraverso la lisciviazione o la denitrificazione (Subbarao et al., 2006) ma è inoltre la forma più disponibile per le piante. Negli ecosistemi terrestri avviene una notevole perdita di azoto dal terreno con la lisciviazione e volatilizzazione e di conseguenza si ha un aumento di inquinanti nelle acque di falde e un aumento delle concentrazioni dei prodotti di tali reazioni nell'atmosfera.

La denitrificazione è il processo di respirazione batterica descritto da Fireston (1982), da Firestone e Davidson (1989) e da Robertson e Groffman (2007) che avviene quando  $\text{NO}_3^-$  è trasformato a  $\text{N}_2$ . Molti microorganismi anaerobi possono usare il nitrato come accettore di elettroni per ricavare l'energia dai composti organici:



. Il nitrato viene trasportato attraverso la membrana cellulare nel citoplasma, e viene quindi ridotto in 4 fasi da  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}_2^-$ , a NO, a  $\text{N}_2\text{O}$  ed infine ad  $\text{N}_2$  (Peyne, 1981; Hochstein & Touliron, 1988). Gli elettroni necessari per questa riduzione sono ottenuti dalla materia organica attraverso una catena di trasporto di elettroni.

La conversione di  $\text{NO}_3^-$  può essere completa e portare alla formazione di  $\text{N}_2$ , ma spesso una piccola e variabile porzione di N può essere emessa come  $\text{N}_2\text{O}$ . I flussi di  $\text{N}_2\text{O}$  si possono registrare ad esempio quando in suoli precedentemente ben aerati in seguito a precipitazioni o ad irrigazioni si riempiono di acqua, o in seguito allo scioglimento di

suoli ghiacciati. Bedard-Haughn *et al.*,(2006) hanno riportato che la composizione della popolazione microbica esercita un controllo dominante sulle emissioni e resta relativamente costante nel tempo mentre avvengono le interazioni tra le variabili ambientali e non che controllano la grandezza dei flussi di N<sub>2</sub>O (Concentrazione di nitrati, temperatura, water filled pore space (WFPS), disponibilità di carbonio, etc.).

I microrganismi che operano questo processo sono organismi anaerobi, quali *Bacillus* e *Pseudomonas*; talvolta però in condizioni di scarsità di O<sub>2</sub> anche microrganismi aerobi, quali *Proteobacteria* ed *Archea*, possono utilizzare NO<sub>3</sub><sup>-</sup> come accettore finale di elettroni.

Nitrificazione e denitrificazione sono processi che possono avvenire simultaneamente e produrre contemporaneamente N<sub>2</sub>O (Nielsen *et al.*, 1996; Abbassi & Adams, 1998 ; 2000). Nella figura 1.5 è rappresentato il modello di Davidson "hole in the pipe"

(Davidson, 1991). Il flusso di N<sub>2</sub>O dal suolo è influenzato da differenti fattori che agiscono simultaneamente a tre livelli: tassi di nitrificazione e denitrificazione (I° livello); parametri chimico-fisici del suolo (II° livello); velocità di diffusione del gas dalla fase acquosa alla fase gassosa del suolo e velocità di diffusione dalla fase gassosa del suolo all'atmosfera (III° livello).

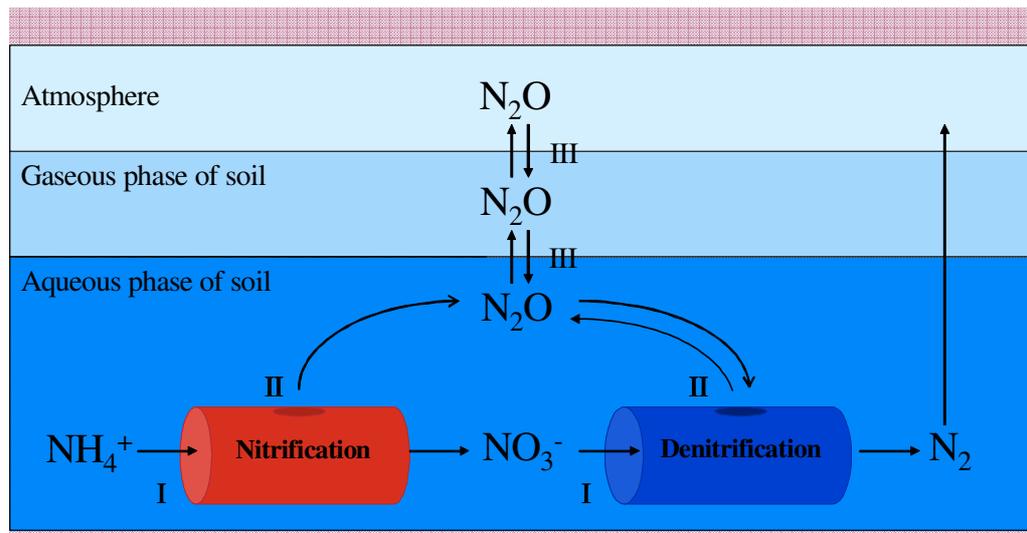
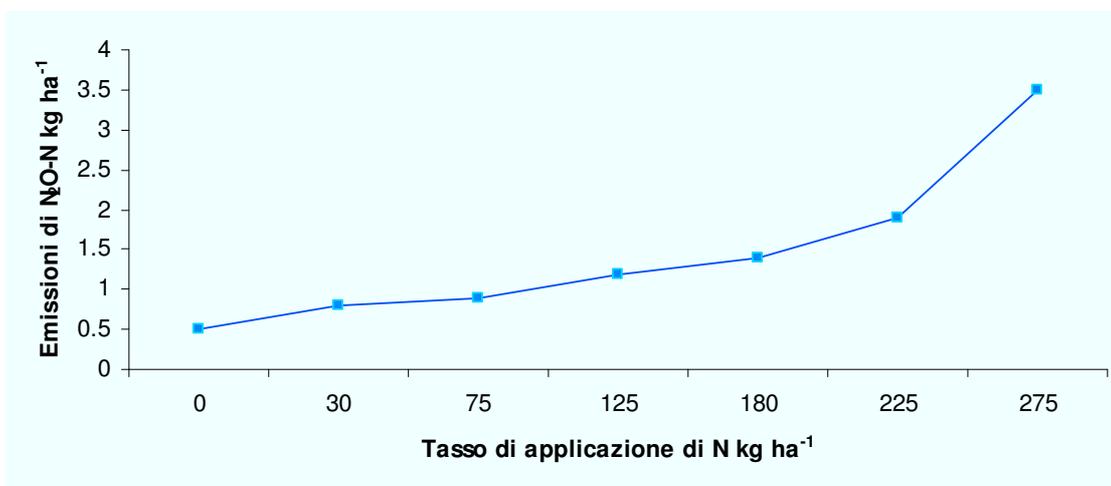


Fig.1.5 Schema del modello “hole in the pipe” modificato da Davidson, 1991.

E' difficile quindi poter prevedere la quantità di  $\text{N}_2\text{O}$  prodotto attraverso i processi di nitrificazione e denitrificazione perché regolati da molte caratteristiche fisico-chimiche del suolo che possono avvenire simultaneamente e agire sui differenti livelli.

L'aggiunta di nutrienti mediante l'applicazione di concimi organici e minerali e l'incorporazione di residui vegetali possono determinare un'azione diretta ed indiretta sulla produzione e sui flussi di  $\text{N}_2\text{O}$  (Boeckx *et al.*, 2001). Per ottimizzare al meglio la produzione delle raccolte, i coltivatori fanno costantemente uso di fertilizzanti. Questo procedimento può essere definito come una fissazione tecnica di azoto, con un processo simile a quello di Haber-Bosch. L'input di fertilizzanti azotati impiegati per facilitare la produzione del raccolto (Bouwman *et al.*, 2002b) può quindi determinare una produzione più elevata di  $\text{N}_2\text{O}$  al suolo. L'applicazione di concime può infatti determinare un aumento di carbonio organico al suolo (Campbell *et al.*, 1987; Nyborg *et al.*, 1995; Solberg *et al.*, 1997; Campbell *et al.*, 2001b) e di conseguenza favorire il processo microbico della denitrificazione; essendo infatti i batteri denitrificanti organismi eterotrofi che utilizzano il C come donatore di elettroni.

Bowman *et al.*,(2002) hanno mostrato una relazione tra la quantità di fertilizzanti aggiunti e le emissioni di N<sub>2</sub>O. Senza l'aggiunta di fertilizzanti azotati c'è comunque un minimo livello di emissioni di N<sub>2</sub>O provenienti dall'N mineralizzato dalla sostanza organica (Del Grosso *et al.*, 2006). Quando viene aggiunto il fertilizzante le emissioni di N<sub>2</sub>O incrementano ma il tasso di questo incremento può non essere elevato. Bowman *et al* (2002) hanno riportato dei dati ottenuti da più siti in differenti condizioni ambientali e ha mostrato che le emissioni di N<sub>2</sub>O sembrano rimanere abbastanza statiche intorno ad un ampio "range" di tassi e poi tende ad aumentare col tasso di N aggiunto (figura 1.6). Questa relazione è in accordo con una risposta delle emissioni non lineare misurata anche da McSwiney & Robertson (2005) ma in disaccordo con il fattore lineare di emissione riportato dall'IPCC.



**Fig.1.6 Bilancio medio del tasso di emissioni di N<sub>2</sub>O in funzione dell'N applicato. (Adattato da Bouwman *et al.*, 2002).**

Importante può essere l'influenza dell'impiego di inibitori della nitrificazione nel fertilizzante aggiunto alle colture sulla produzione e quindi sulle emissioni di N<sub>2</sub>O.

In agricoltura l'impiego degli inibitori della nitrificazione sono utili per limitare le perdite di N per volatilizzazione o per lisciviazione, impedendo quindi di essere resa

subito disponibile la forma mobile di N, ossia l' $\text{NO}_3^-$ . In molti studi è stato riportato non solo una ritardata risposta dei flussi di  $\text{N}_2\text{O}$ , ma oltretutto è stata riportata una riduzione delle emissioni che vanno dal 50% al 90% (Bremner & Blackmer, 1978; Skiba et al., 1993; Delgado & Mosier, 1996; Weiske et al., 2006)

Molti studi hanno riportato infatti che elevati flussi di  $\text{N}_2\text{O}$  dal suolo possono essere determinati da condizioni adatte a favorire sia la nitrificazione che la denitrificazione (Fotch, 1974; Kralova et al., 1992; Smith and Patrick, 1983). Le emissioni di  $\text{N}_2\text{O}$  infatti dipendono dall'aerazione del suolo regolando la diffusione attraverso il profilo del suolo. La produzione di  $\text{N}_2\text{O}$  aumenta in condizioni di anaerobiosi, quindi le emissioni aumentano al decrescere dell'aerazione del suolo (Dowell and Smith, 1974) fino a ad un livello che ne impedisca la diffusione in atmosfera e favorisca quindi la riduzione dell' $\text{N}_2\text{O}$  ad  $\text{N}_2$ .

In uno studio condotto in laboratorio è stato osservato che aggiungendo come substrato  $\text{NH}_4^+$  (Keeney et al., 1985) è stato trovato un incremento della produzione di  $\text{N}_2\text{O}$  attraverso la nitrificazione in condizioni limitanti di  $\text{O}_2$ , mentre nessuna produzione è stata osservata quando il suolo è in condizioni di totale anaerobiosi.

Il contenuto di acqua nel suolo, espresso come WFPS, ha numerosi effetti sulle emissioni di  $\text{N}_2\text{O}$ , è fondamentale per gli organismi microbici, regola l'aerazione del suolo e impedisce la diffusione del gas in atmosfera. Si osserva un incremento nelle emissioni di  $\text{N}_2\text{O}$  in corrispondenza di elevati valori di WFPS fino a che questi valori non intralciano la diffusione del gas in atmosfera favorendo quindi la riduzione dell' $\text{N}_2\text{O}$  ad  $\text{N}_2$  (Granly & Bockman, 1994). Il tasso di produzione di  $\text{N}_2\text{O}$  attraverso la nitrificazione invece aumenta all'aumentare del valore di WFPS fino a raggiungere dei livelli che non limitino l'attività biologica dei microrganismi (Goodroad & Keeney, 1984). Nella figura 1.7 è mostrato il modello proposto da Davidson per la relazione tra

il WFPS e la quantità di  $N_2O$  prodotto attraverso il processo di nitrificazione e denitrificazione.

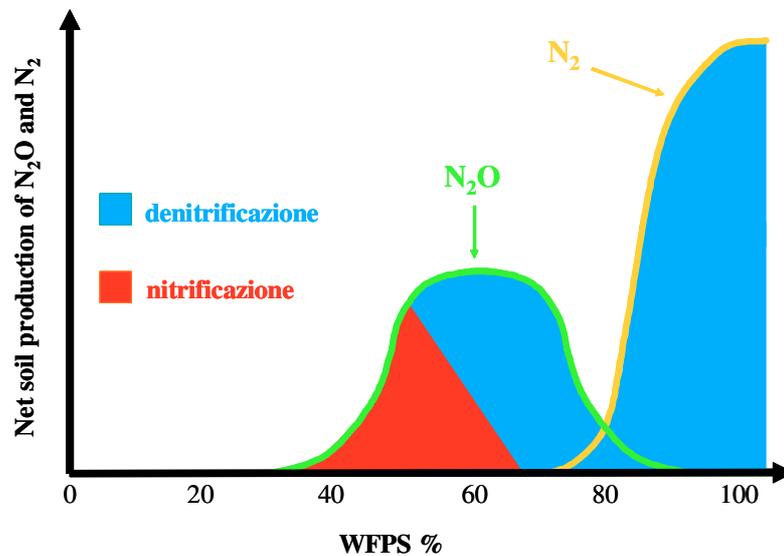


Fig.1.7 Relazione esistente tra i valori di WFPS e l' $N_2O$  prodotto attraverso la nitrificazione e la denitrificazione (Davidson, 1991).

Le emissioni di  $N_2O$  sono influenzate dalla temperatura in modo differente, a seconda del processo che ne ha determinato la produzione.

E' stata osservata una relazione inversa tra i flussi di  $N_2O$  e la temperatura del suolo quando il gas è prodotto attraverso il processo di denitrificazione (Nomik, 1956, Kenney et al., 1979., Goodroad & Keeney, 1984). Molti autori hanno segnalato che le emissioni di  $N_2O$  prodotte attraverso la nitrificazione, invece, aumentano con l'aumento della temperatura del suolo mentre a basse temperature i flussi di  $N_2O$  sono influenzate da altri fattori quali la disponibilità di N minerale al suolo ed il contenuto idrico del terreno (Conen *et al.*, 2000; Sehy *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2008). In entrambi i processi di nitrificazione e denitrificazione è stato comunque osservato che la produzione di  $N_2O$  è favorita in condizioni di temperatura che oscillano tra i 20 ed i 40°C.

Il pH è un altro fattore che può influenzare la produzione di  $N_2O$ , ma il modo in cui agisce dipende da quale dei processi, tra denitrificazione e nitrificazione prevale nel suolo (Granli & Bockman, 1994). Un pH con un valore che oscilla tra 7 e 8 sembra

determinare un incremento delle emissioni di  $N_2O$  prodotto attraverso la denitrificazione (Smith et al., 1983).

Un altro fattore che può influenzare notevolmente il contributo che tali suoli possono dare alla produzione del gas nel suolo è la compattazione. Una riduzione della compattazione può da un lato preservare la superficie coperta dai residui vegetali e dall'altra parte ridurre il processo di denitrificazione e quindi l'emissione di  $N_2O$ . Mosquera *et al.* (2007) hanno riportato che una minore compattazione può incrementare i flussi di  $N_2O$  di circa il 20%, mentre una più accentuata compattazione determina un aumento delle emissioni di circa il doppio. Inoltre è stato riportato che la compattazione determina un effetto negativo, per il quale si intende una riduzione della crescita delle radici e di spazi radicali per i processi microbici, sui flussi di  $N_2O$  maggiormente in un suolo argilloso piuttosto che in uno sabbioso. Non sempre ad un'elevata produzione di  $N_2O$  corrisponde un flusso altrettanto elevato; la tessitura del suolo può infatti causare una minore o maggiore diffusione del gas attraverso il profilo e quindi impedirgli il passaggio in atmosfera facilitando la riduzione dell' $N_2O$  ad  $N_2$ . In un suolo argilloso caratterizzato da un'elevata capacità di ritenzione idrica la diffusione è più facilmente limitata rispetto ad un suolo sabbioso in cui questo problema è minimizzato perché il protossido d'azoto prodotto diffonde subito in atmosfera (Granly & Boeckman, 1994).

## 1.4 Influenza dei suoli agricoli sullo scambio suolo-atmosfera di metano

L'abbondanza di metano in atmosfera dall'epoca pre-industriale ad oggi è aumentata di circa il 2,5 % (Etheridge et al., 1998). Negli ultimi due secoli la concentrazione di metano infatti è aumentata da 620 ppb a 1750 ppb (figura 1.8). Le recenti stime effettuate dall'IPCC (2007) riportano che le concentrazioni atmosferiche di metano sono di 300 Tg nel 2000, mentre oscillano tra i 400 e i 600 Tg nel 2010.

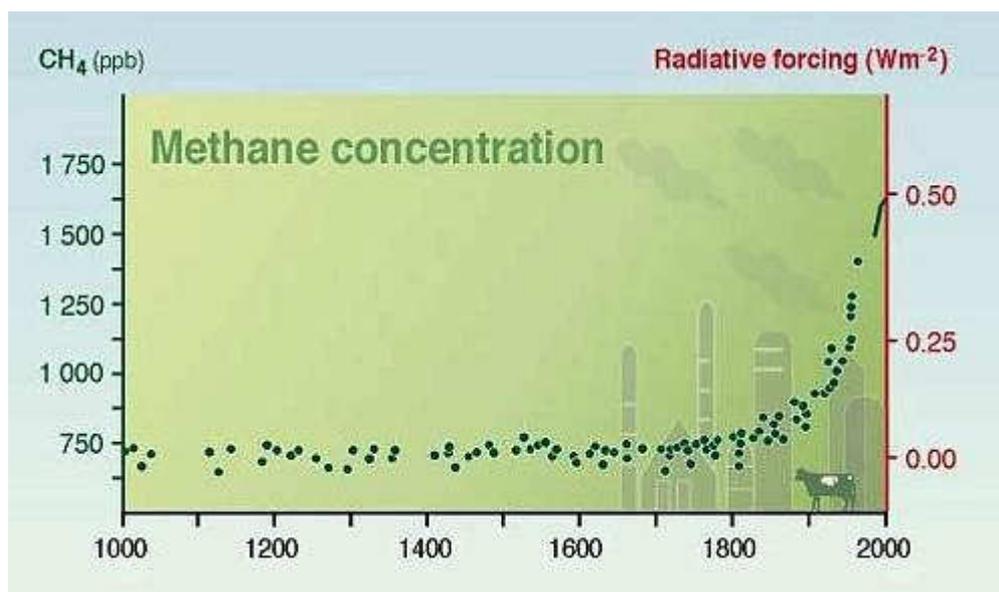


Fig. 1.8 Andamento crescente delle concentrazioni di metano dall'anno 1000 ai giorni d'oggi (IPCC, 2007).

Il metano ha un potenziale di riscaldamento globale più grande dell'anidride carbonica; tuttavia, le emissioni sono inferiori. Si stima che il metano produca circa un terzo di quantità del riscaldamento globale proveniente dall'anidride carbonica.

Circa il 60-80% delle emissioni globali di metano è di origine antropica. Esse derivano principalmente da miniere di carbone, discariche, attività petrolifere e gasdotti e dall'agricoltura. Esistono sei fonti diverse di metano atmosferico. In ordine di importanza sono:

- fonti naturali come le paludi (23%);
- estrazione dai combustibili fossili (20%);
- decomposizione di rifiuti solidi urbani nelle discariche (circa il 18%);
- gli animali ruminanti per i processi di digestione (17%);
- le risaie, per la presenza di particolari batteri (12%);
- la combustione di biomassa, soprattutto per riscaldamento o digestione anaerobica (circa il 10%).

In tabella 1.1 sono riportate le fonti principali di metano e le stime relative alle sue emissioni in atmosfera. Tuttavia, la grandezza esatta delle fonti è incerta in quanto le emissioni dalle paludi sono molto variabili e le emissioni dalle risaie sono state probabilmente sovrastimate (potrebbero essere solo 40 Tg y<sup>-1</sup>).

**Tab. 1.1 Contributo del suolo alla concentrazione di CH<sub>4</sub> in atmosfera (IPCC 2007)**

	Emissioni (Tg CH <sub>4</sub> anno <sup>-1</sup> )	Incertezza
<i>Source</i>		
paluid	115	55-150
Altre fonti naturali	50	25-140
Risaie	60	20-100
Fermentazione enterica e residui animali	105	85-130
Biomassa bruciata	40	20-70
Liquame	25	
Produzione ed uso di energia	100	70-120
<i>Sinks</i>		
Consumo in atmosfera	470	420-520
Ossidazione in suoli superficiali	30	15-45

I flussi di metano suolo-atmosfera risultano dall'interazione di diversi processi fisici e biologici nel suolo (Cicerone & Oremland 1988; Conrad, 1989; Bouwman, 1990; Hogan 1993; Schimel *et al.*, 1993; Wang *et al.*, 1996).

La completa mineralizzazione della sostanza organica in condizioni anaerobiche, avviene attraverso la fermentazione metanogenica che produce CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> secondo la seguente reazione:



Questa trasformazione richiede delle successive azioni di quattro popolazioni di microorganismi che degradano le molecole complesse in composti semplici:

- idrolisi di polimeri biologici in monomeri (glicidi, amminoacidi etc.) ad opera della microflora idrolitica che può essere aerobica, aerobica facoltativa o strettamente anaerobica;
- acidogenesi da composti monomerici formati durante la fermentazione operata dalla microflora fermentativa che può essere anaerobia facoltativa o strettamente anaerobia;
- Acetogenesi dai metaboliti operata dalla microflora sintrofica ;
- Metanogenesi da semplici composti che possono essere usati dai metanogeni che costituiscono l'ultimo *step* della fermentazione metanogenica.

Il metano è prodotto principalmente in sistemi anaerobici, con la fermentazione enterica e con la manipolazione di concime per gli animali (Prather *et al*, 1995).

I suoli agricoli solitamente sono vocati al consumo di metano atmosferico (Schimel *et al.*, 1993; Conrad, 1996). I suoli agricoli rappresentano quindi uno dei principali sink di CH<sub>4</sub> atmosferico (Rather *et al*, 1995; Rosenkratz *et al*, 2006).

I terreni agricoli saturi di acqua sono emettitori di CH<sub>4</sub>, viceversa diventano piccoli dispersori per il CH<sub>4</sub> atmosferico (Prather *et al.*, 1995).

I metanotrofi sono i microorganismi aerobi deputati all'ossidazione del metano con la formazione di metanolo, formaldeide e acido formico a CO<sub>2</sub>. Questo meccanismo è catalizzato dall'enzima monossigenasi (MOM) che converte il metano, l'O<sub>2</sub> e riduce gli equivalenti a metanolo ed H<sub>2</sub>O.



I metanotrofi usano tre metodi per consumare il metano, ognuno inizia con la conversione del metano a formaldeide (Mancinelli, 1995). I batteri catturano l'energia dalla conversione della formaldeide a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (Paul & Clark, 1996). Il metodo del

ribuloso monofosfato mostra che i metanotrofi assimilano la formaldeide e la convertono a differenti molecole di carbonio per usarle come biomassa (Mancinelli, 1995).

Il metodo della serina mostra che i metanotrofi assimilano la formaldeide e la convertono ad acidi carbossilici e amminoacidi usati per produrre biomassa (Mancinelli, 1995).

L'assorbimento del CH<sub>4</sub> atmosferico da parte del suolo avviene attraverso l'ossidazione operata da microrganismi che vivono negli strati superficiali (King & Schnell, 1998); questa ossidazione in genere avviene in ambienti aerobi sebbene sia stata descritta anche una via anaerobica (Segers, 1998).

Il ruolo dei suoli agricoli è ambivalente, da un lato i processi di lavorazione del terreno creano le condizioni di aerobiosi, indispensabili per i batteri metanotrofi, aumentando in questo modo le potenzialità di *sink* del CH<sub>4</sub> atmosferico (Rather *et al.*, 1995; Rosenkratz *et al.*, 2006), dall'altro lato la massiccia fertilizzazione azotata a base di ammonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) riduce l'*uptake* di CH<sub>4</sub> (Mosier, 1991, 1997; King & Schnell, 1994; Steudler *et al.*, 1989).

In letteratura è stato riportato che alcuni organismi metanotrofi determinano alternativamente l'ossidazione del metano a metanolo e dell'ammoniaca ad idrossilammina (King & Schnell, 1994).

Il metano e l'ammoniaca quindi competono per lo stesso substrato, il MOM (King & Schnell, 1994).

Inoltre è stato evidenziato un effetto inibitore del nitrito sul consumo di metano: il meccanismo di questa inibizione non è ben chiaro, ma è stato riscontrato soprattutto in presenza di alte concentrazioni di metano (King & Schnell, 1994).

La compattazione del suolo è un altro fattore che può ridurre il consumo di CH<sub>4</sub> (Hansen *et al.*, 1993) e quindi il suolo può divenire una sorgente di CH<sub>4</sub> atmosferico

(Ruser *et al.*, 1998). Mosquera *et al.* (2007) riportano che la compattazione può ridurre la disponibilità per il suolo a consumare o ossidare CH<sub>4</sub> atmosferico con una percentuale che va dal 30 al 90%.

Alcuni autori inoltre hanno precisato che dopo aver cessato una coltivazione e la fertilizzazione l'ossidazione del CH<sub>4</sub> nei terreni aumenta, anche se il recupero è molto lento ed avviene in diversi anni (Prieme' *et al.*, 1997), specialmente in suoli organici (Maljanen *et al.*, 2001).

L'effetto della temperatura del terreno sull'ossidazione è piccolo, con valori di Q<sub>10</sub> dell'ordine di 1.4 (Crill *et al.*, 1991). Gli aumenti di questi tassi di ossidazione in estate sono dovuti principalmente al fatto che il terreno risulta essere più asciutto e soltanto secondariamente agli aumenti nella temperatura (Borken *et al.*, 1999). Quando le temperature del suolo sono basse la risposta è attribuita alle limitazioni imposte dal rifornimento del substrato disponibile del metano, dovuto agli effetti uniti di resistenza di diffusione. Smith *et al.* (2000) mostrano diminuzioni costanti nel tasso di ossidazione associate con la riduzione della diffusione del gas. Reiners *et al.* (1994) ha trovato una relazione lineare tra il tasso di ossidazione del CH<sub>4</sub> ed i valori di diffusione e lo ha calcolato dalle misure di WFPS sul terreno.

## 2 Obiettivo della ricerca

Gli ecosistemi agricoli rappresentano ecosistemi terrestri sotto il controllo antropico per la produzione di cibo e materie prime. L'agricoltura industrializzata è fortemente dipendente da energia sussidiaria di origine fossile. L'elevato input di energia fossile garantisce una maggiore capacità produttiva al sistema, ma determina una maggiore mobilitazione di materia dal sistema stesso e da altri sistemi, determinando fenomeni di inquinamento e di degrado ambientale.

Le attività agricole contribuiscono direttamente ed indirettamente alla produzione ed emissione di gas serra: anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>) e protossido di azoto (N<sub>2</sub>O).

L'esatta proporzione dell'emissione di gas serra dalle attività agricole è uno dei punti cruciali del protocollo di Kyoto, firmato dai paesi industrializzati nel 1997. L'articolo 2 del Protocollo stabilisce che i paesi firmatari devono migliorare l'uso energetico nei diversi settori dell'economia, agricoltura inclusa; l'art. 10 invita le nazioni a strutturare piani nazionali e regionali per ridurre le emissioni dal settore agricolo.

Una corretta pianificazione per un'agricoltura a basso impatto ambientale ha bisogno di dati certi. Rypdal e Winiwarer (2001) sottolineano le incertezze sui dati disponibili, questo è particolarmente vero per la situazione italiana, come confermato dal lavoro di Freibauer (2003) che cerca di mettere ordine sul bilancio dei gas serra nel settore agricolo europeo.

A livello nazionale L'ISPRA (Istituto Superiore per la Produzione e la Ricerca Ambientale) è l'ente che si occupa di inventariare le emissioni in atmosfera e di valutarne l'impatto ambientale. I pochi studi condotti sul territorio nazionale non consentono di validare gli inventari prodotti da questo ente. I dati fino ad oggi prodotti suggerirebbero un contributo decisamente inferiore rispetto ai sistemi agricoli diverse

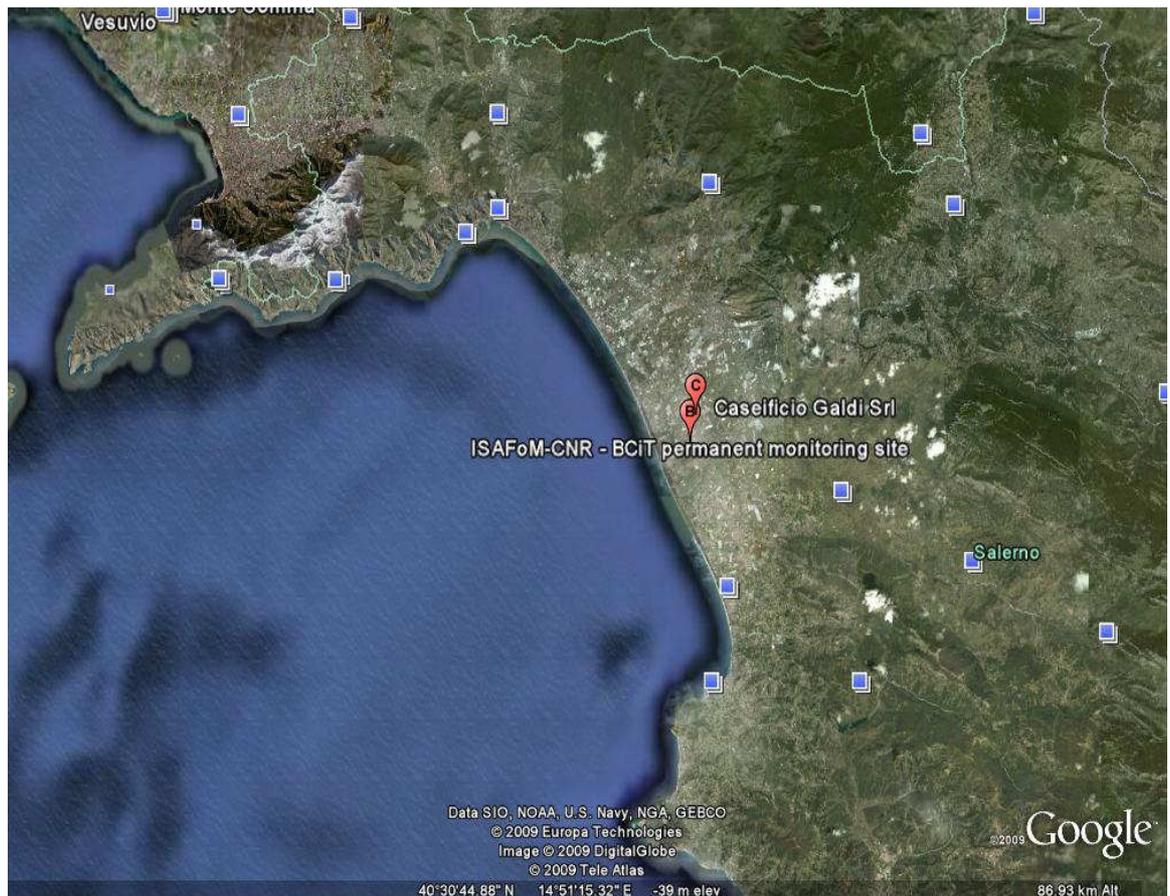
condizioni climatiche e di gestione (Arcara *et al.*, 1999; Teira.Esmatges *et al.*, 1998; Forte, 2007).

Questo lavoro di tesi è stato svolto nell'ambito delle attività coordinate dal CNR-ISA FoM per il progetto europeo NitroEurope (VIPQ) che si occupa di analizzare il ciclo dell'N e le sue interazioni con il ciclo del C nel territorio europeo. Le attività di monitoraggio degli scambi suolo-atmosfera svolti da questo lavoro di tesi hanno l'obiettivo di fornire il *database* necessario per quantizzare il contributo dell'agricoltura europea su tale problematica ambientale. La seguente tesi esporrà i dati prodotti dal monitoraggio degli scambi suolo-atmosfera di N<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub> da un suolo agricolo durante l'alternanza colturale autunno-vernina-estiva di cinque colture nel corso dei tre anni di studio in funzione della gestione agricola (lavorazioni, impiego di fertilizzanti, irrigazioni ecc.).

# 3 Materiali e metodi

## 3.1 Area di Studio

Il lavoro della seguente tesi è stato condotto presso l'azienda Agricola di Gaetano Iemma, sita nella piana del Sele, a Borgo Cioffi (Comune di Eboli) (4486080 N, 496470 E) (figura 3.1) a circa 25 Km NE da Salerno. Le attività di monitoraggio nel sito hanno avuto inizio nel luglio del 2002 entrando nella rete di monitoraggio di Fluxnet dal 2002 e successivamente, nel 2006, come parte del progetto europeo NitroEurope.



**Fig 3.1** Immagine satellitare della Piana del Sele. Il punto rosso identificato con la B corrisponde all'area dove è collocata la stazione di monitoraggio BC-IT.

Dal punto di vista climatico il sito è tipicamente mediterraneo, ossia caratterizzato da estati aride, calde ed asciutte, ma non torbide, con rarissime piogge; gli inverni sono piovosi ma con temperature che solo raramente scendono sotto lo zero, le primavere sono piovose con giornate calde e l'autunno è caratterizzato da un clima non rigido. Le escursioni termiche diurne sono moderate, grazie alla presenza del mare che trattiene la temperatura calda del giorno e la rilascia nel corso della notte.

L'azienda agricola è di circa 50 ettari con la presenza di circa 400 capi di bufale. La sua attività principale è la produzione di latte e formaggi e il destino dei cereali e delle erbe, prodotti nei campi, infatti, risulta essere esclusivamente quello di servire da foraggio per le bufale. Si tratta quindi di un sistema semi-chiuso, in quanto quello che si raccoglie viene utilizzato come mangime per gli animali, i cui prodotti vengono poi rivenduti a terzi. Le specie coltivate principali dell'azienda agricola di Iemma sono il mais ed l'erba medica, con alcuni raccolti autunno-vernini (Loglietto), per consumo, silaggio o la fienagione animale fresco. Occasionalmente, parte della terra, in autunno-inverno, è data in affitto e viene coltivata in questo caso solitamente con verdure tipo cavolfiore, finocchio ecc. Il campo sperimentale è circondato da piccoli appezzamenti irrigati, è privo di ostacoli aerodinamici prossimi ai bordi ed è irrigato da un sistema a pivot centrale (figura 3.2).

Le tipiche pratiche di concimazione dell'azienda consistono nell'uso di fertilizzanti minerali di N, K e P e ammendamento mediante l'uso di letame prodotto dalle deiezioni delle bufale dell'azienda che vengono raccolte in una vasca, dove il letame, prima di essere sparso in campo, viene appositamente stabilizzato. L'aratura del campo (figura 2.3) avviene prima di impiantare o di seminare la coltura nel campo e generalmente viene fatta ad una profondità di 0.5 m. In alcuni casi, se non è ritenuta necessaria una

**Tab 3.1 Classificazione del suolo e caratteristiche chimiche lungo il profilo Est-Ovest tracciato nel sito sperimentale di Borgo Cioffi.**

PROFILO	SABBIA	LIMO	ARGILLA	CLASSIFICAZIONE	pH	Sostanza organica %	Bulk density
EST	29.8	22.1	48.1	Argilloso	7.5	3.2	1.21
OVEST	75.1	12.5	15.0	Sabbioso			



**Fig 3.2 Pivot-Sistema di Irrigazione Centrale**



**Fig.3.3 Aratura del campo.**

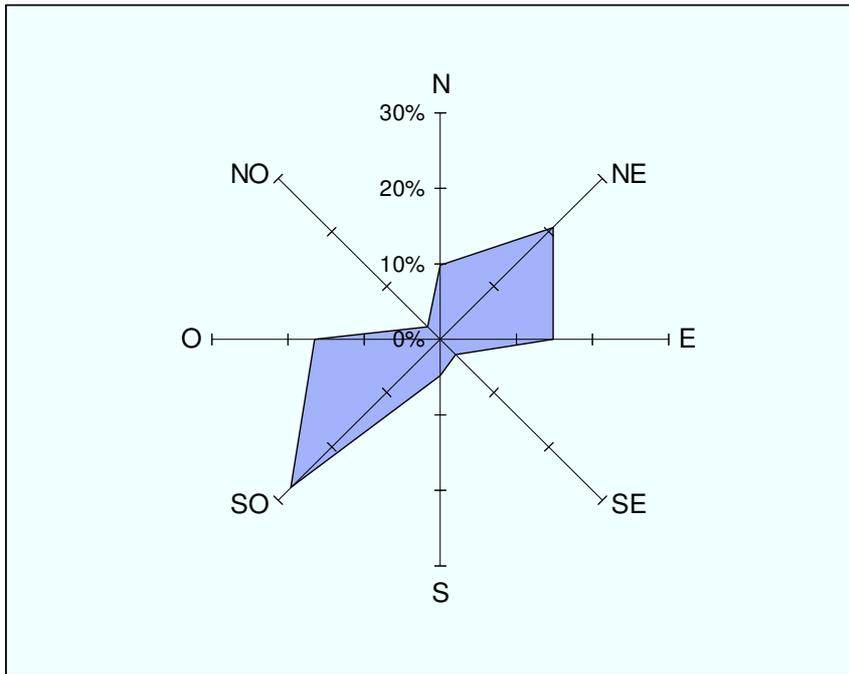
lavorazione profonda viene effettuata una rippatura, ossia una lavorazione più superficiale del terreno che non prevede l'incorporazione dei residui vegetali.

Il suolo ha una tipica origine alluvionale, trovandosi in un'area di esondazione ed è tipicamente eterogeneo. Nella parcella sperimentale sono stati infatti individuati due differenti tipologie: a Nord-Est uno a tessitura argillosa, e ad Sud-Ovest uno a tessitura sabbiosa.

### **3.2. Attività di monitoraggio e transetto di prelievo**

L'attività di monitoraggio di questo lavoro di dottorato è stata condotta per tre anni durante le stagioni di crescita di *Zea mays* L. (Maggio'07-Agosto'07, Maggio'08-Agosto'08, Giugno'09-Settembre'09), coltura estiva e principale del campo alla quale sono state alternate le colture autunno-vernine di *Lolium italicum* A.Br.-*Trifolium stellatum* L. (Settembre'07-Aprile'08) e di *Foeniculum vulgare* M. (Settembre'08-Febbraio'09). Nella tabella 3.1 sono descritte le colture alternate nel campo sperimentale durante i tre anni di studio, e rispettivamente: lavorazioni effettuate, apporti idrici forniti e eventi di fertilizzazione.

Nella parcella sperimentale caratterizzata da suolo a tessitura sabbiosa e argillosa è stato tracciato un transetto identificato secondo la principale direzione del vento (figura 3.4). Gli otto punti di campionamento monitorati lungo questo transetto, di cui sette su suolo argilloso e uno su sabbioso, distano l'uno dall'altro circa 30 m.



**Fig. 3.4: Direzioni del vento nel sito di Borgo Cioffi .**

In prossimità di queste aree così selezionate sono state collocate otto camere utilizzate per il monitoraggio. Le camere utilizzate sono manuali e statiche e consentono di prelevare l'aria che si accumula all'interno per determinare lo scambio suolo-atmosfera dei gas traccia di nostro interesse.

Le camere impiegate per condurre le attività di monitoraggio sono fatte in PVC, con un diametro di circa 20 cm e un'altezza di circa 15 cm ed un volume di circa 1.5 L (figura 3.5).

La scelta di camere di piccole dimensioni ha da un lato il vantaggio di poter far apprezzare in tempi brevi la concentrazione del gas, mentre dall'altro potrebbe non permettere di apprezzare la variabilità spaziale.

Dopo aver collocato le camere in PVC nel terreno a circa 5-7 cm di profondità si è proceduto col campionamento avvenuto in 4 tempi differenti ( $t=0$ ,  $t=1$ ,  $t=2$ ,  $t=3$ ), ogni 10 minuti circa (figura 4.6) in modo da poter valutare la variazione della concentrazione atmosferica di  $N_2O$  e di  $CH_4$  nel tempo considerato (figura 3.5).



**Fig 3.5** Impiego delle camere manuali statiche e modalità di campionamento per il prelievo di aria dal suolo con la finalità di valutare la variazione delle concentrazioni gassose nel tempo.

**Tab 3.2 Descrizione dell'alternanza colturale e rispettive attività di gestione aziendale nel sito sperimentale di Borgo Cioffi.**

	<b>Mais2007</b>	<b>Loglietto-trifoglio 2007/2008</b>	<b>Mais 2008</b>	<b>Finocchio 2008/2009</b>	<b>Mais 2009</b>
<b>Semina</b>	8-10 maggio	Settembre 2007	14-15 maggio	19/09/08	12-13 giugno
<b>1 concimazione (data e tipologia)</b>	8-10 maggio ENTEC 25 65 kg N ha <sup>-1</sup>	15/09/07 Letamazione e liquamazione	14-15 maggio ENTEC 25 65 kg N ha <sup>-1</sup>	19/09/08 NK, NPK 41 kg N ha <sup>-1</sup>	12-13 giugno ENTEC 25 68 kg N ha <sup>-1</sup>
<b>2 concimazione (data e tipologia)</b>	UREA + ENTEC 46 187 kg N ha <sup>-1</sup>		UREA + ENTEC 46 192.7 kg N ha <sup>-1</sup>	10-15/10/08 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 64 kg N ha <sup>-1</sup>	UREA + ENTEC 46 190 kg N ha <sup>-1</sup>
<b>Raccolta</b>	22 agosto 2007	Aprile 2008	20 agosto 2008	Febbraio 2009	8-9 settembre
<b>Lavorazioni</b>	Interramento finocchio attraverso aratura, discatura e fresatura	Rippatura e discatura	Rippatura e fresatura	Aratura, Fresatura e preparazione di cumuli per il trapianto del finocchio	Rippatura e fresatura.
<b>Apporto idrico (mm)</b>	345.18 (acqua irrigua) 153.92 (acqua meteorica)	803.44 (acqua meteorica)	342.53 (acqua irrigua) 68.84 (acqua meteorica)	624.4 (acqua irrigua)	320.28 (acqua irrigua+acqua meteorica)

### 3.2.1 Analisi dei campioni

I campioni di aria così prelevati sono stati conservati all'interno di vials di vetro, si è proceduto, quindi, in laboratorio, ad analizzarli mediante l'impiego di un gas-cromatografo.

Il gas cromatografo utilizzato (GC 8000, Fison Instruments) consente di determinare la concentrazione dei gas di interesse grazie alla presenza di due tipi di detector: FID ed ECD.

Il FID (Flam Ionization Detector) consente la determinazione della concentrazione del metano.

L'ECD (Electron Capture Detector) consente la determinazione della concentrazione del protossido di azoto.

Il sistema è stato modificato da Loftfield et al. (1997), per consentire contemporaneamente l'analisi di entrambi i gas su 1 campione di aria di 6 ml. Il gas è stato caricato su un *loop* da 1 ml. Una precolonna di 1 m. (O.D. 1/8" , 0.08" ID.), è stata impaccata con Porapak 80-100 Q e mantenuta ad una temperatura di 60°C. Dalla precolonna, il gas è passato nella colonna principale (T Porapak 80-100 Q, O.D. 1/8" , 0.08" ID), lunga 2 m, anch' essa mantenuta a 60°C. Il gas è stato prima diretto al FID e, dopo 86 secondi, all' ECD, settato ad una temperatura di 280°C. Il gas *carrier* impiegato è stato l'azoto, fatto fluire a una portata di 40 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

Nel rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) il gas di trasporto in uscita dalla colonna viene mescolato a idrogeno, aria e combusto. Nella fiamma, quando una sostanza viene

eluita, a motivo di un elettrodo posto all'uscita del gas, i vapori combusti vengono caricati elettricamente producendo ioni che vengono raccolti sulla superficie del detector producendo una corrente elettrica che, amplificata, ne rappresenta il segnale, la differenza tra il gas puro e quello contenente la sostanza separata rappresenta un picco. In un rivelatore a cattura di elettroni (ECD), un radioisotopo, in genere  $^{63}\text{Ni}$  viene utilizzato come sorgente (raggi beta). Composti contenenti atomi elettronegativi, fortemente assorbenti il flusso di elettroni tra la sorgente ed un rivelatore di elettroni, possono essere visualizzati mentre eluiscono dalla colonna gascromatografica.

### **3.3 Determinazione dei parametri chimico-fisici del suolo**

#### **3.3.1 Umidità del suolo**

Per misurare il contenuto di acqua del suolo sono state utilizzate quattro sonde dielettriche (ThetaProbe ML2x, Delta-T Devices Ltd, UK).

Le sonde sono state inserite nel suolo con cura. Le prime due sono state inserite verticalmente dall'alto fino alla profondità di 100 mm; le altre due sono state inserite orizzontalmente sul profilo esposto di una trincea appositamente preparata.

Sono stati quindi selezionati i dati ottenuti dalle sonde poste più in superficie, zona di massima concentrazione dell'attività biologica, e sono stati mediati per il giorno e le ore in cui è stato effettuato il campionamento dalle camere in modo da ricercare correlazioni con i dati dei flussi gassosi.

Il calcolo del WFPS, ovvero la percentuale di spazio libero all'interno del suolo (escludendo quindi dal volume totale quello delle particelle solide) occupato dall'acqua è stato effettuato secondo la seguente relazione:

$$WFPS = \frac{VWC}{1 - \left( \frac{BD}{2.65} \right)}$$

dove:

il valore 2.65 rappresenta la densità media delle particelle di suolo ricavata dai dati riportati in bibliografia (Rowell D. L., 1993; S.Castaldi, 1997, Forte A., 2005);

BD rappresenta il valore di bulk density;

VWC rappresenta il volumetric water content.

### **3.3.2 Temperatura del suolo**

La temperatura del suolo è stata misurata a due profondità con due sensori TCAV (Campbell Sci. Ltd, Shepshed, UK). I sensori TCAV sono capaci di mediare le 4 misure di temperatura del suolo, effettuate all'interno della piccola area orizzontale o verticale campionata, fornite da altrettante termocoppie in rame-costantana da cui sono composte.

Il primo sensore di TCAV è stato usato per misurare la temperatura media nello strato di suolo al di sopra delle piastre per il flusso di calore (0-80 mm) allo scopo di stimare il

termine di *storage*. Così, è stata misurata la temperatura del suolo vicino ad ogni piastra a 20 mm e a 60 mm dalla superficie.

Il secondo sensore TCAV misura la temperatura del suolo a 300 mm dalla superficie; due sonde sono state installate al di sotto di un filare e le altre due al di sotto dello spazio tra due tra i filari.

I dati di temperatura quindi sono stati selezionati secondo lo stesso criterio impiegato per i valori di umidità del suolo.

### **3.3.3 Determinazione del contenuto di nitrati ed ammonio nel suolo**

I campioni di suolo, sui quali sono state effettuate le determinazioni di: contenuto di nitrati ed ammonio, sono stati prelevati negli stessi punti in cui sono state posizionate le camere manuali statiche.

Questi campioni sono stati presi a due differenti profondità: 0-20 cm; 20-40 cm.

Sono quindi state effettuate le seguenti determinazioni:

1-Determinazione dell'azoto nitrico e nitroso per colorimetria a flusso continuo (reazione di Griessilovay). Questa metodica è stata utilizzata per analizzare i campioni di suolo prelevati dal maggio del 2007 fino al gennaio del 2009.

Per i campioni prelevati da gennaio 2009 fino ad agosto 2009 è stata invece utilizzata la metodica di determinazione del contenuto di ioni nitrato per cromatografia ionica.

2- Determinazione dell'azoto ammoniacale per colorimetria a flusso continuo (reazione di Berthelot).

Tutte le metodiche impiegate sono riportate sulla Gazzetta Ufficiale N 248211099 D.M del 13/09/19999 e corrispondono rispettivamente ai metodi: XIV 12, XIV 9, XIV 11.

## **3.4 Analisi dei dati**

### **3.4.1 Calcolo flussi di N<sub>2</sub>O e di CH<sub>4</sub>**

Il flusso di N<sub>2</sub>O e del CH<sub>4</sub> è stato calcolato mediante la seguente equazione:

$$f = k \frac{A}{S}$$

Dove

$f$  sta ad indicare il flusso di N<sub>2</sub>O ( $\mu\text{g N}_2\text{O-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) o di CH<sub>4</sub> ( $\mu\text{g CH}_4\text{-C m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ );

$A$  è la pendenza della retta ottenuta dalle concentrazioni di N<sub>2</sub>O e di CH<sub>4</sub> nel tempo;

$S$  è l'area della superficie di suolo situate all'interno della camera;

$k$  è il coefficiente ottenuto per i due gas di interesse utilizzato per la conversione della misura.

### **3.4.2 Calcolo dei flussi cumulativi**

Il calcolo dei flussi cumulativi osservati durante le stagioni colturali monitorate sono stati determinati considerando le medie dei flussi ottenute per ogni singolo giorno di campionamento ed effettuando un'interpolazione lineare tra essi mediante la seguente equazione:

$$fc = \sum \frac{(f1 + f2) \cdot (t2 - t1)}{2} \cdot 24$$

Dove:

*fc* indica il flusso cumulative di N<sub>2</sub>O (N kg ha<sup>-1</sup>) e di CH<sub>4</sub> (C kg ha<sup>-1</sup>);

*f* indica il flusso di N<sub>2</sub>O (μg N<sub>2</sub>O-N m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>) e di CH<sub>4</sub> (μg CH<sub>4</sub>-C m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>);

*t* indica il periodo in cui sono stati raccolti I campioni.

### 3.4.3 Calcolo del Fattore di Emissione

Il Fattore di Emissione viene calcolato utilizzando la seguente equazione:

$$EF1 = \frac{fc}{N}$$

Dove

EF1 indica il Fattore di Emissione di N<sub>2</sub>O e di CH<sub>4</sub>;

*fc* indica il flusso cumulative di N<sub>2</sub>O e di CH<sub>4</sub>;

*N* indica l' input di N durante la stagione di crescita della coltura (kg N<sub>2</sub>O-N ha<sup>-1</sup>).

### 3.5 Global Warming Potential

Il potenziale di riscaldamento globale (GWP) è la misura di quanto la massa del gas serra contribuisce al riscaldamento globale. Questo valore è usato per confrontare le abilità dei gas di serra differenti ad intrappolare il calore nell'atmosfera. È una scala relativa basata sulla capacità di ogni gas di assorbire calore rispetto a quella dell'anidride carbonica. Il GWP è calcolato in uno specifico intervallo di tempo ed il valore di questo deve essere precisato ogni volta che un GWP è citato. Il GWP può essere usato per definire l'effetto che i gas serra avranno in cento anni (Tab. 3.3). Per la maggior parte dei gas di serra, il GWP diminuisce mentre l'orizzonte di tempo aumenta perché questi gas sono rimossi dall'atmosfera attraverso meccanismi naturali di rimozione. Il metano è un gas che contribuisce significativamente all'effetto serra ed ha un GWP di 21. Ciò significa che il metano assorbe calore circa 21 volta più dell'anidride carbonica per unità di peso. Il GWP del protossido d'azoto è di 310, quindi di tanto è maggiore il suo potere calore-assorbente rispetto all'anidride carbonica. Il GWP dipende dai seguenti fattori:

- l'assorbimento di radiazione infrarossa da una data specie.
- la posizione spettrale delle relative lunghezze d'onda assorbenti.
- il tempo di permanenza di un gas nell'atmosfera.

Quindi un elevato GWP è correlato con un grande assorbimento dell'infrarosso e un lungo tempo di resistenza della specie gassosa nell'atmosfera. La dipendenza del GWP dalla lunghezza d'onda di assorbimento è più complicata. Anche se un gas assorbe efficientemente la radiazione ad una determinata lunghezza d'onda, questo non può interessare il relativo GWP molto se l'atmosfera già assorbe la maggior parte della radiazione a quella lunghezza d'onda. Un gas ha un maggior effetto se assorbe in un "window" delle lunghezze d'onda dove l'atmosfera è ragionevolmente trasparente. La

dipendenza del GWP in funzione della lunghezza d'onda è stata trovata empiricamente ed è stata pubblicata ed espressa graficamente. Poiché il GWP di un gas serra dipende direttamente dal relativo spettro infrarosso, l'uso della spettroscopia infrarossa per studiare i gas serra è di fondamentale importanza per capire l'effetto delle attività umane sul cambiamento climatico globale.

Il GWP è calcolato sulla base del potenziale di riscaldamento in 100 anni di un chilogrammo di un gas rispetto ad un chilogrammo di CO<sub>2</sub>. E' stato quindi determinato il valore di GWP per l'N<sub>2</sub>O e il CH<sub>4</sub> durante tutte e cinque le colture monitorate nei tre anni di studio secondo la seguente equazione:

$$CO_{2eqi} = E * GWP$$

Dove:

E= quantità dell'emissione espressa in kg

GWP= fattore del potenziale di riscaldamento globale dell'emissione su di un orizzonte temporale prefissato.

MAIN GREENHOUSE GASES						
Greenhouse Gas	Chemical Formula	Pre-Industrial Concentration	Concentration in 2005	Atmospheric Life (years)	Anthropogenic Sources	Global Warming Potential (GWP)
Carbon-dioxide	CO <sub>2</sub>	280 ppm	379 ppm	Variable	Fossil Fuel Combustion Land Use Conversion Cement Production	1
Methane	CH <sub>4</sub>	700 ppb	1774 ppb	12	Fossil Fuel Rice Paddies Landfill Waste Livestock	21
Nitrous oxide	N <sub>2</sub> O	275 ppb	319 ppb	114	Fertilisers Combustion Industrial Processes	310

Ewings, 2007

Tab.3.3 Principali gas ad effetto serra e loro rispettivi valori di GWP (Edwings, 2007)

### 3.6 Statistica

Una statistica di tipo descrittiva è stata applicata sui dati così ottenuti al fine di valutarne la distribuzione dei dati.

I valori medi sono stati calcolati come medie aritmetiche, mentre le barre di errore riportate nei grafici rappresentano gli errori standard della media.

Modelli di regressione lineare sono stati applicate per valutare la relazione tra i principali parametri chimici e fisici del suolo con i flussi. Le analisi statistiche sono state applicate mediante l'uso del software SigmaStat 3.1 (Systat Software 2004).

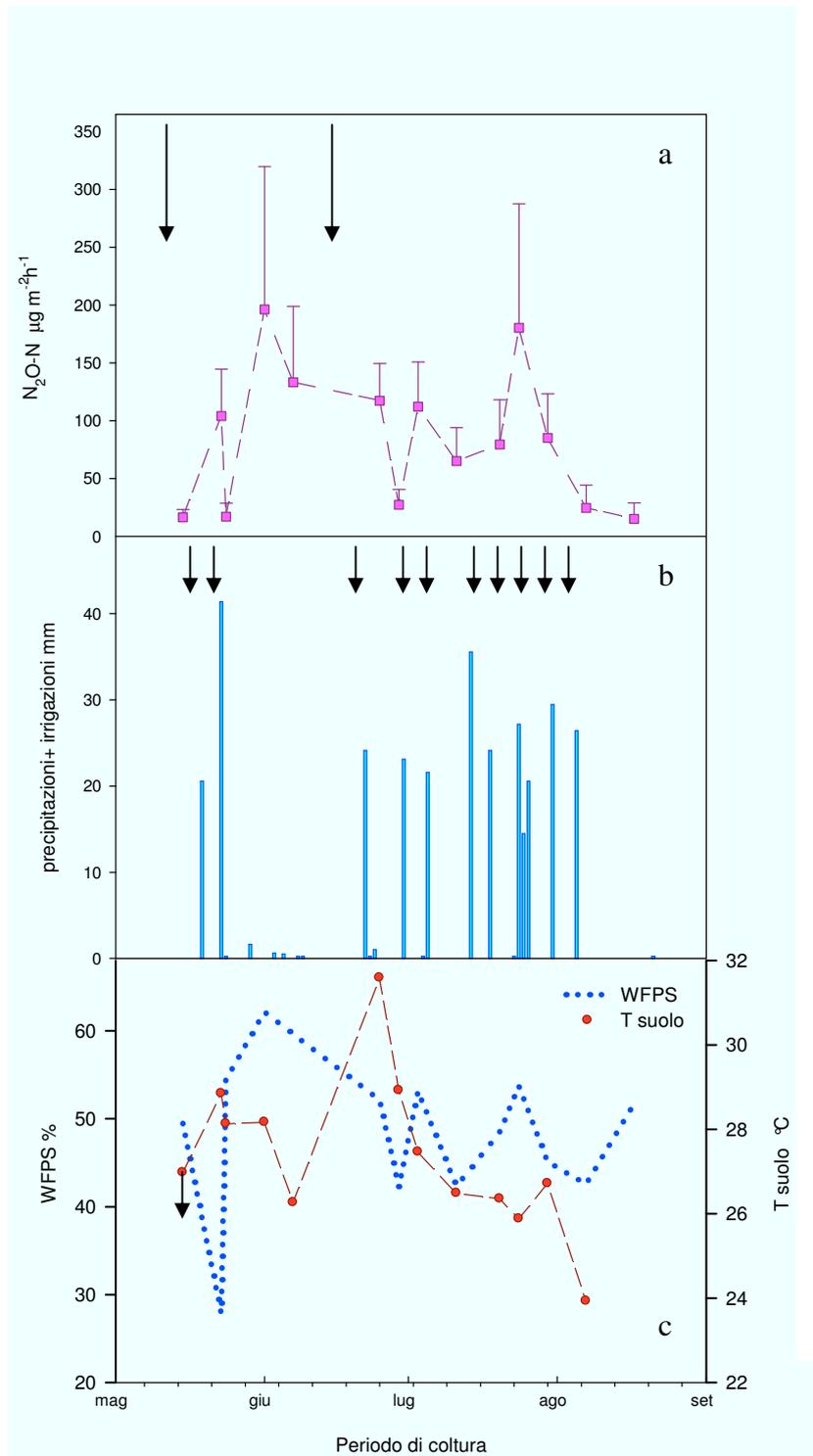
## 4 Risultati

### 4.1 Mais 2007

#### 4.1.1 N<sub>2</sub>O

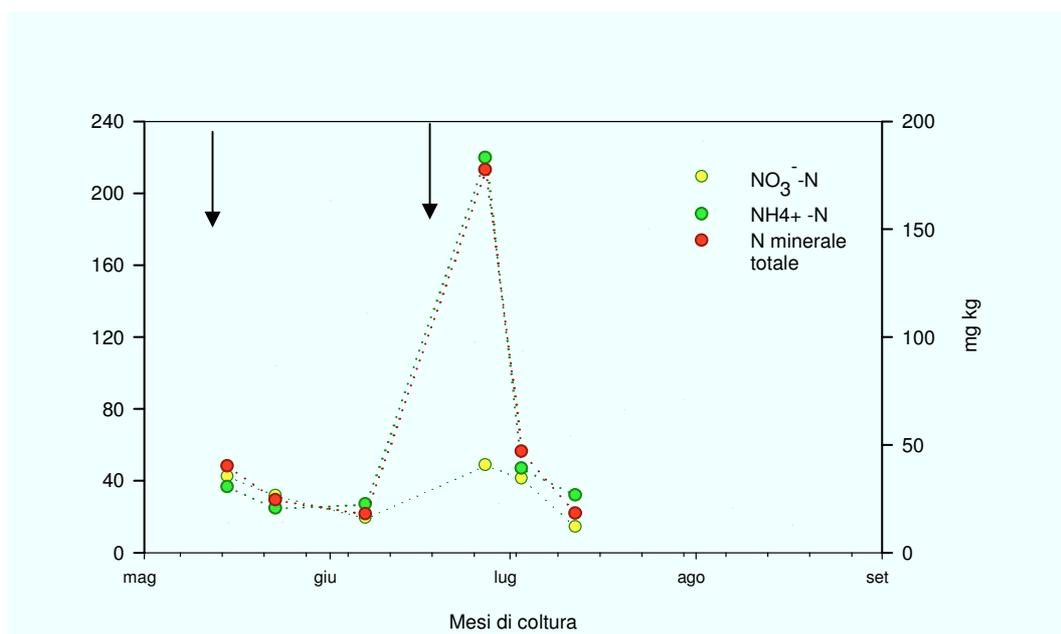
La figura 4.1 descrive la dinamica dei flussi di N<sub>2</sub>O, l'apporto idrico fornito con le precipitazioni e le irrigazioni ed il WFPS e le temperature del suolo durante la coltura di mais 2007. Le emissioni sono apparse essere più alte in corrispondenza degli eventi d'irrigazione. Durante la fase iniziale del ciclo colturale si è osservato un ritardato effetto della fertilizzazione azotata sui flussi di N<sub>2</sub>O che si sono manifestati alti solo in seguito all'apporto idrico (figura 4.1). Dopo il secondo evento di fertilizzazione azotata, la stimolazione a produrre N<sub>2</sub>O è apparsa meno evidente ma comunque associata all'apporto idrico (figura 4.1). Pur non avendo riscontrato alcuna relazione funzionale statisticamente significativa tra il contenuto idrico del suolo ed i flussi di N<sub>2</sub>O, le due dinamiche sono apparse quasi confrontabili (figura 4.1). I valori massimi di emissione sono stati osservati quasi sempre in corrispondenza dei valori più alti di WFPS, che comunque non hanno mai superato il 65%.

Il modello di regressione non ha messo in evidenza alcuna relazione funzionale con la temperatura. I valori bassi dei flussi di N<sub>2</sub>O in corrispondenza degli alti valori di temperatura del suolo non sono da interpretare come conseguenza di un effetto inibente della temperatura, essendo i valori temperatura nei *range* ottimali per ogni attività biologica, ma probabilmente sono da associarsi ad una maggiore evaporazione di acqua dal suolo (figura 4.1).



**Fig.4.1** Dinamiche durante la stagione colturale del mais 2007 di: a) flussi di  $N_2O$ ; le barre di errore indicano l'errore standard; le frecce indicano gli eventi di fertilizzazione avvenuti alla semina e durante la copertura vegetale; b) precipitazioni ed irrigazioni. Le frecce indicano gli eventi di irrigazione; c) WFPS (%) e temperature ( $^{\circ}C$ ) del suolo.

Nella figura 4.2 è riportata la dinamica del contenuto dell'azoto minerale nel suolo. Anche in questo caso non è emersa alcuna relazione funzionale tra il contenuto di azoto minerale ed i flussi di  $N_2O$ . Il contenuto di azoto minerale nei primi 20 centimetri di suolo nelle due forme, ammoniacale e nitrica, subito dopo il primo evento di fertilizzazione sono apparsi bassi. Con molta probabilità il fertilizzante, aggiunto in forma granulare, ha impiegato diversi giorni per essere solubilizzato e trasportato nel profilo 0-20 centimetri dal momento che il prelievo di suolo ha previsto la rimozione dei granuli dalla superficie. Quindi la solubilizzazione e trasporto verso il basso è avvenuta con ritardo rispetto all'evento di fertilizzazione. Così come l'accumulo lungo i primi venti centimetri di suolo del nitrato può essere stata rallentata dalla presenza dell'inibitore.



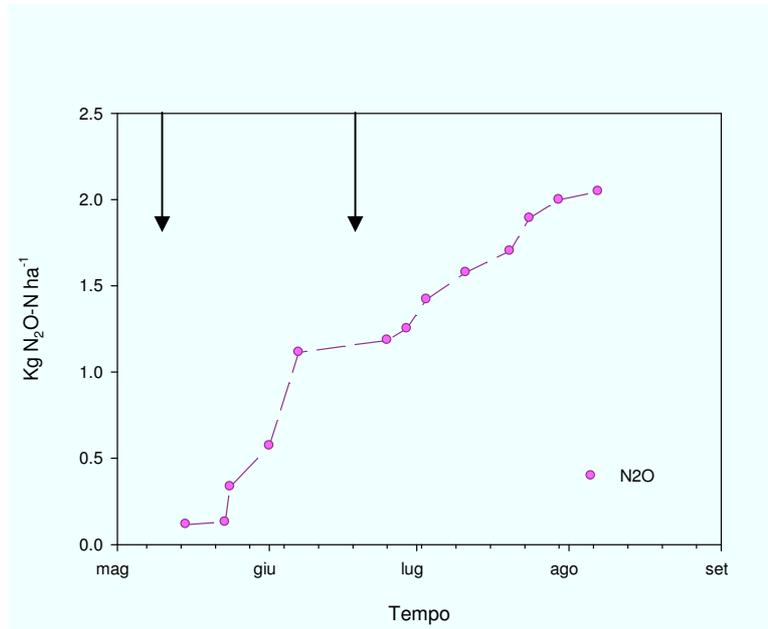
**Fig 4.2** Dinamica del contenuto di nitrati, ammonio e N minerale totale nel suolo durante la stagione culturale del mais 2007. Le frecce indicano gli eventi di fertilizzazione avvenuti alla semina e durante la copertura vegetale.

Il fallimento dei modelli di regressione per spiegare le relazioni funzionali tra i diversi parametri del suolo ed i flussi di N<sub>2</sub>O sono interpretabili, come frequentemente appare dalla letteratura, come una conseguenza della molteplicità dei fattori che interagiscono sul processo. Difatti alta è apparsa la variabilità spaziale dei flussi (tabella 4.1). I valori riportati in tabella dei coefficienti di variazione spesso sono superiori al 100%.

**Tab. 4.1** Coefficienti di variazione dei flussi di N<sub>2</sub>O calcolati per ciascuna data di prelievo durante la stagione culturale del mais 2007.

	<i>n</i>	<i>CV N<sub>2</sub>O</i> (%)
<b>15/05/2007</b>	6	98.75
<b>23/05/2007</b>	7	103.17
<b>24/05/2007</b>	4	135.69
<b>01/06/2007</b>	8	143.97
<b>07/06/2007</b>	7	130.35
<b>25/06/2007</b>	8	77.63
<b>29/06/2007</b>	6	119.49
<b>03/07/2007</b>	8	97.53
<b>11/07/2007</b>	8	125.92
<b>20/07/2007</b>	8	138.43
<b>24/07/2007</b>	8	168.61
<b>30/07/2007</b>	8	126.80
<b>07/08/2007</b>	8	226.55
<b>17/08/2007</b>	8	254.17

La rappresentazione in forma cumulativa (figura 4.3) dei flussi di  $N_2O$  nel corso della stagione culturale del mais, ha evidenziato una tendenza del processo a saturarsi probabilmente a causa dell'impovertimento nel suolo di N.

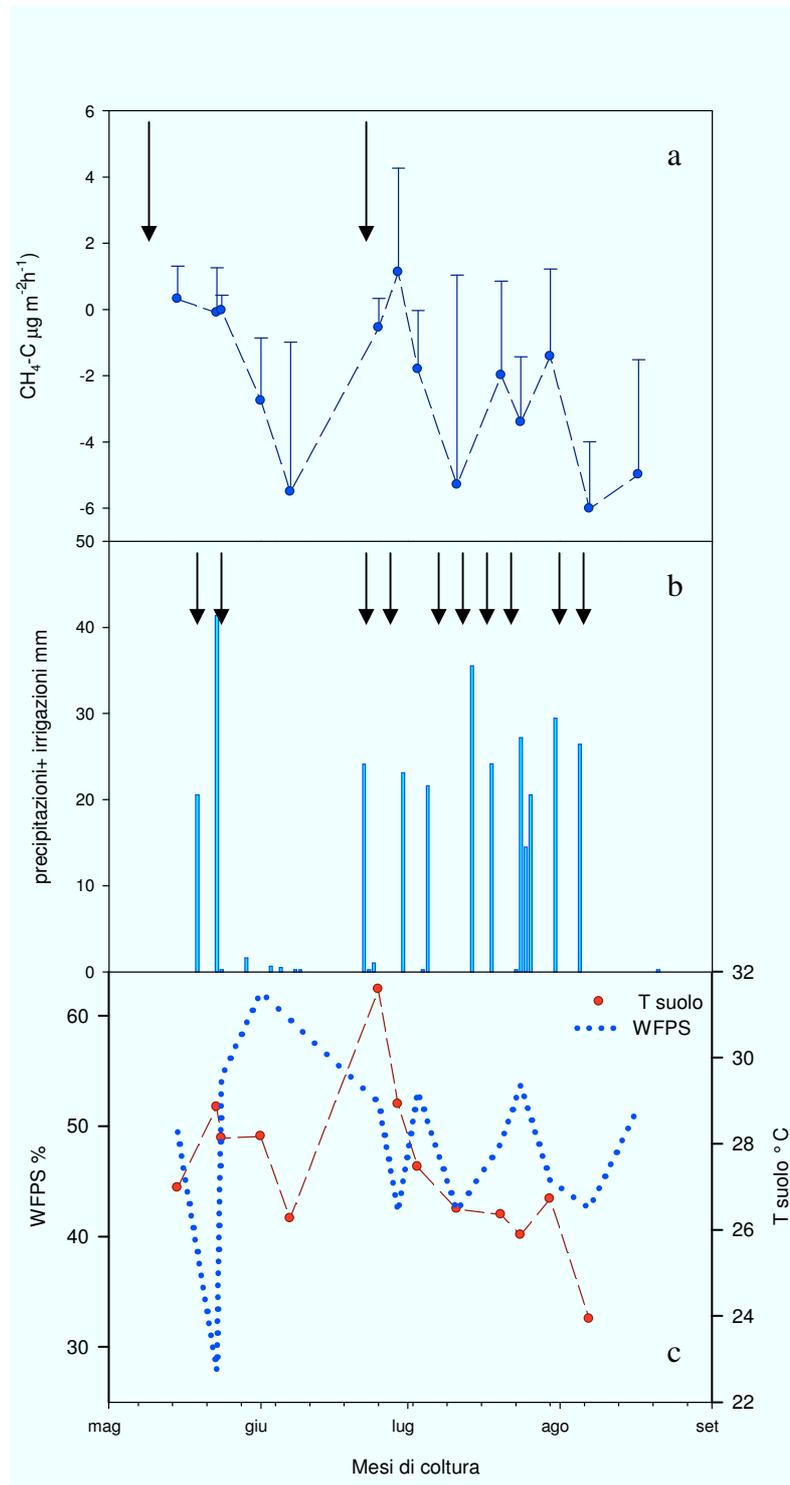


**Fig 4.3** Curva cumulativa dei flussi di  $N_2O$  durante la stagione culturale del mais 2007.

## 4.1.2 CH<sub>4</sub>

I flussi di CH<sub>4</sub> durante la stagione colturale del mais 2007 sono descritti nella figura 4.4 unitamente alla dinamica dell'apporto idrico come precipitazioni ed irrigazione, ed alla dinamica del WFPS e delle temperature del suolo.

Il suolo, durante la stagione di coltura del mais 2007, ha evidenziato una netta tendenza al consumo di metano atmosferico (figura 4.4a). Una ridotta tendenza al consumo di metano atmosferico è stata osservata nel corso dei prelievi 15/05/07 ed il 29/07/07, con dei blandi valori di flussi di metano verso l'atmosfera,  $0.31 \pm 1.00 \mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$  e di  $1.12 \pm 3.15 \mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , rispettivamente. Osservando la figura 4.4c si può osservare che questi decrementi di *uptake* avvengono, soprattutto ad inizio coltura, in corrispondenza di eventi di irrigazione. Osservando la dinamica del WFPS si osserva un andamento opposto rispetto a quella dei flussi di metano, ovvero si osservano dei decrementi dell'*uptake* in corrispondenza di alti valori di WFPS.



**Fig.4.4** Dinamiche durante la stagione culturale del mais 2007 di: a) Flussi di  $\text{CH}_4$  ; le barre di errore indicano gli errori standard; le frecce indicano gli eventi di fertilizzazione avvenuti alla semina e durante la copertura vegetale b) Precipitazioni ed irrigazioni. C) WFPS e temperatura del suolo.

Pur non avendo riscontrato un effetto negativo dell'azoto ammoniacale dal modello di regressione, si può ipotizzare un effetto inibitore in alcune fasi del ciclo colturale su tale processo. In concomitanza dell'aumentata concentrazione di azoto minerale del suolo, in particolare di ammonio corrisponde un' evidente riduzione dell'*uptake*.

Anche per gli scambi suolo-atmosfera di metano la notevole variabilità spaziale (tabella 4.2), così come il fallimento dei modelli di regressione fanno intuire che i processi sono controllati da diversi fattori.

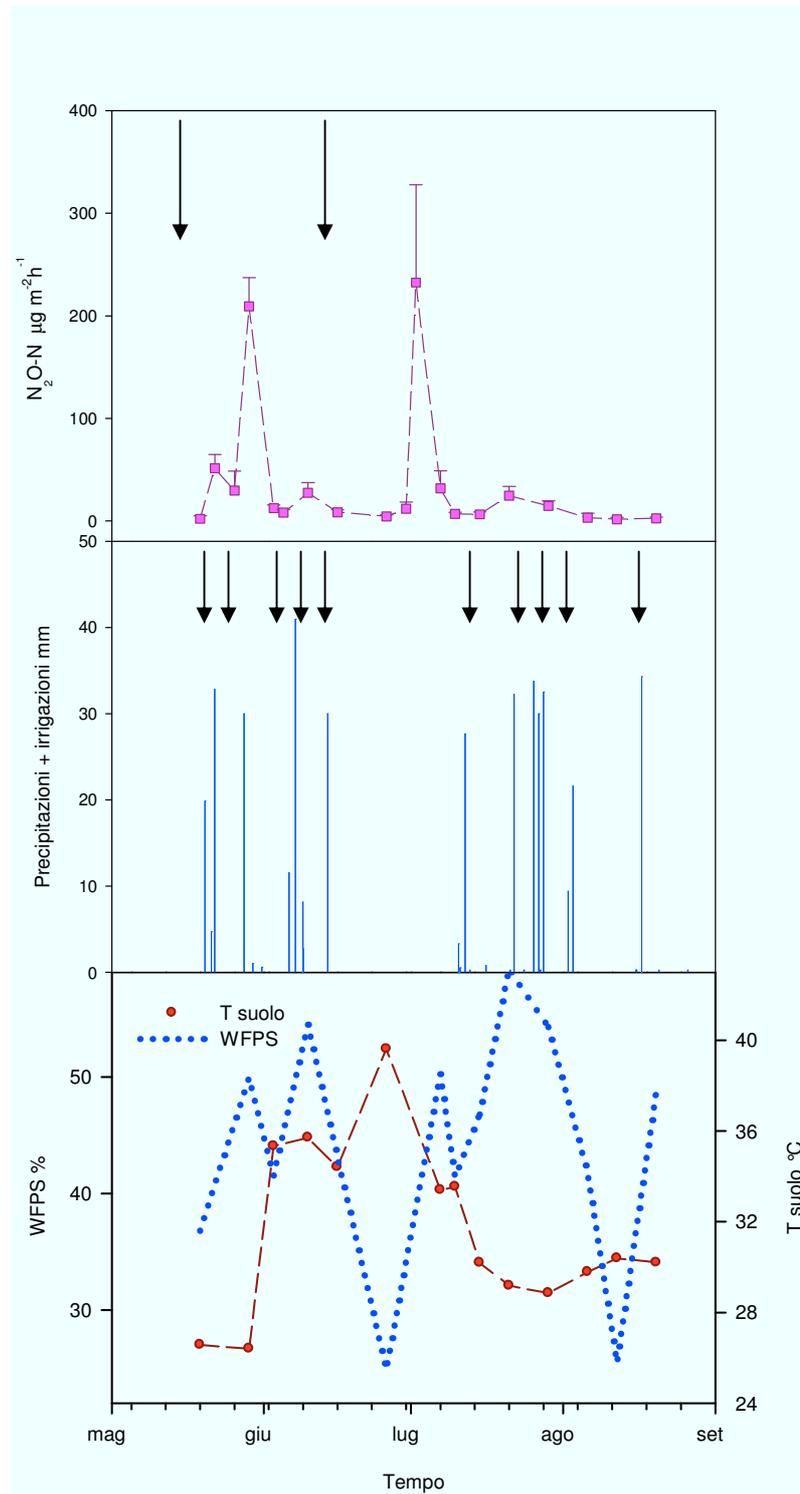
**Tab. 4.2** Coefficienti di variazione calcolati per i flussi di CH<sub>4</sub> durante la stagione colturale del mais 2007.

	<i>n</i>	<i>CV CH<sub>4</sub></i> (%)
<b>15/05/2007</b>	<b>6</b>	<b>792.24</b>
<b>23/05/2007</b>	<b>7</b>	<b>3468.4</b>
<b>24/05/2007</b>	<b>4</b>	<b>2553.75</b>
<b>01/06/2007</b>	<b>8</b>	<b>168.11</b>
<b>07/06/2007</b>	<b>7</b>	<b>217.61</b>
<b>25/06/2007</b>	<b>8</b>	<b>452.58</b>
<b>29/06/2007</b>	<b>6</b>	<b>690.45</b>
<b>03/07/2007</b>	<b>8</b>	<b>296.33</b>
<b>11/07/2007</b>	<b>8</b>	<b>380.63</b>
<b>20/07/2007</b>	<b>8</b>	<b>431.61</b>
<b>24/07/2007</b>	<b>8</b>	<b>164.03</b>
<b>30/07/2007</b>	<b>8</b>	<b>526.49</b>
<b>07/08/2007</b>	<b>8</b>	<b>95.07</b>
<b>17/08/2007</b>	<b>8</b>	<b>207.53</b>

## 4.2 Mais 2008

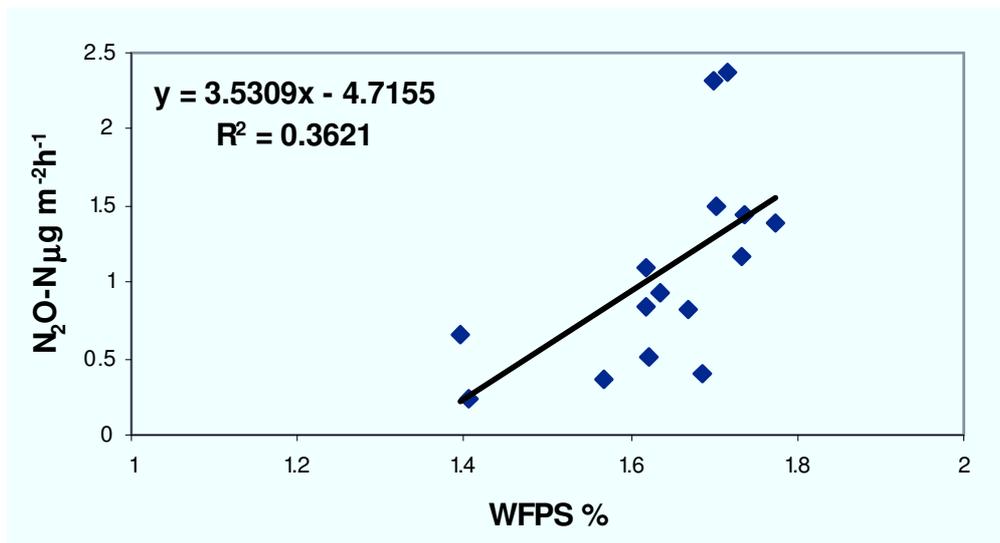
### 4.2.1 N<sub>2</sub>O

Durante la stagione di mais 2008 sono stati monitorati dei valori medi di flusso N<sub>2</sub>O più bassi rispetto a quelli osservati durante la coltivazione estiva precedente (figura 4.5a), ma sono ben visibili in questo caso due picchi di emissione. Questi due picchi si osservano in seguito ai due eventi di fertilizzazione, ma anche in questo caso un po' in ritardo, due picchi di emissione il 29/05/08 e il 02/07/08. Il primo picco di N<sub>2</sub>O è stato registrato subito dopo un evento di irrigazione, mentre il secondo diversi giorni dopo l'irrigazione. In seguito a questi due picchi si possono osservare diversi eventi di irrigazioni in conseguenza dei quali si registrano delle emissioni che risultano essere di entità decisamente inferiore rispetto alle emissioni precedentemente osservate, probabilmente a causa dell'impoverimento nel suolo di substrato che in parte è stato consumato dalle piante ed in parte è stato perso per volatilizzazione e per lisciviazione. La dinamica del WFPS sembra essere quasi sovrapponibile a quella dei flussi. I flussi più elevati si registrano infatti in corrispondenza di elevati valori di WFPS (4.5c). Non si raggiunge comunque mai un livello di saturazione di acqua nel suolo, il valore massimo infatti, di WFPS registrato, è stato del 60%. Le emissioni registrate con ritardo rispetto alla fertilizzazione sembrano quindi essere influenzate dall'effetto del substrato unitamente al contenuto d'acqua nel suolo; anche le piccole emissioni registrate risultano essere dovute, in seguito all'impoverimento del suolo in N a valori elevati di WFPS. Dall'analisi statistica è emersa una relazione funzionale tra queste due variabili. (P<0.05) (Fig 4.6).



**Fig.4.5** Dinamiche durante la stagione colturale del mais 2008 di: a) Flussi di  $N_2O$ . Le frecce indicano gli eventi di fertilizzazione; le barre d'errore rappresentano gli errori standard. b) precipitazioni ed irrigazioni; le frecce indicano gli eventi di irrigazione. c) WFPS e temperatura del suolo.

Il valore di  $r^2$  risulta essere di 0.36, un valore abbastanza basso che indica che il WFPS contribuisce al processo che porta alla produzione di  $N_2O$  per il 36%, mentre la restante parte è dovuta all'influenza di altri fattori che agiscono sul processo in modo sinergico.

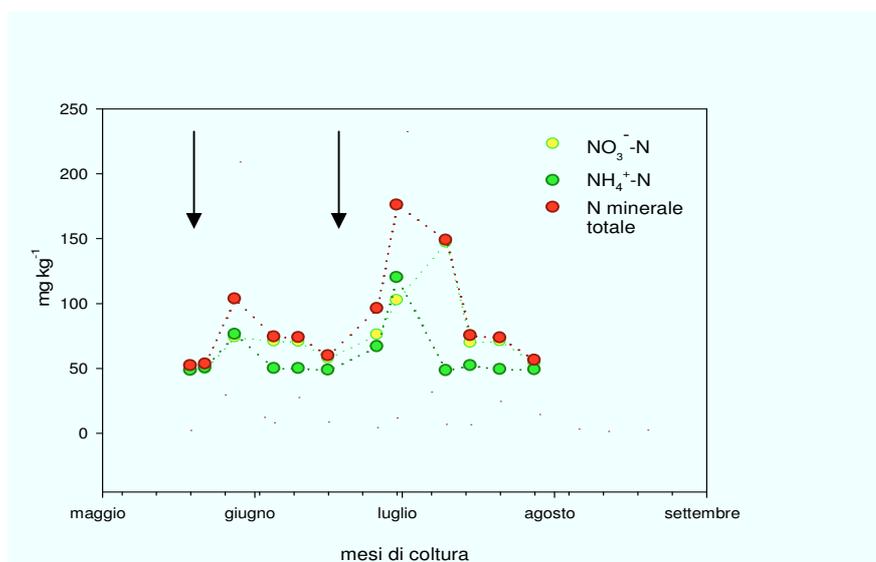


**Fig.4.6** Modello di regressione dei flussi  $N_2O$  vs WFPS con dati normalizzati in scala  $\log_{10}$ . ( $P < 0.05$ )

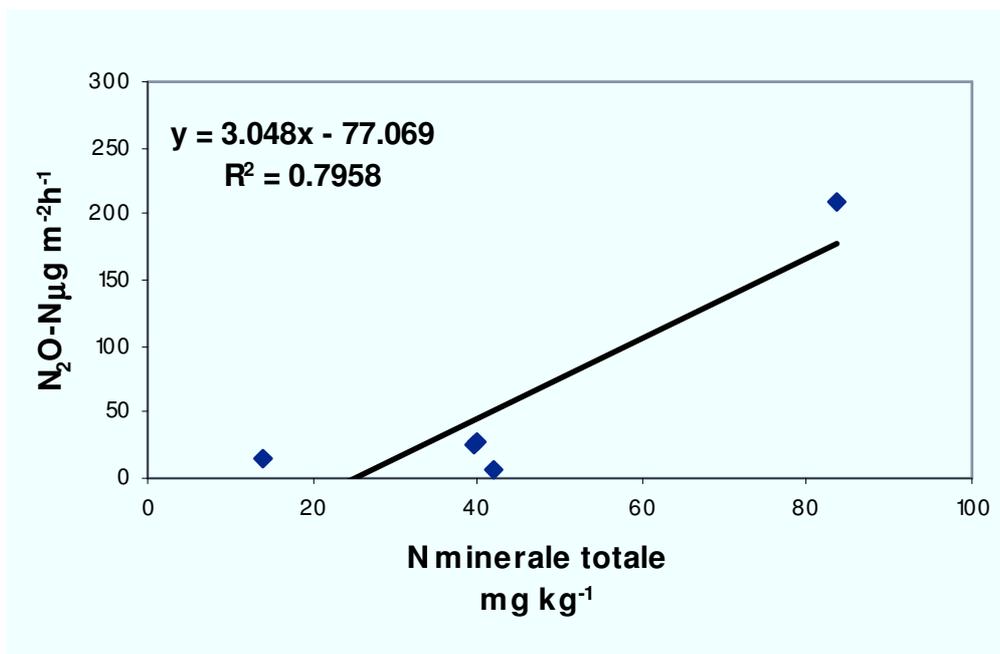
La dinamica dei flussi non sembra essere confrontabile con quella della temperatura del suolo. Nessuna relazione funzionale è emersa dall'analisi statistica effettuata tra le due variabili. Anche in questo caso la corrispondenza riscontrata tra alte temperature e basse emissioni non sembra essere imputabile ad un effetto inibente della temperatura, per la quale si osservano dei valori nei *range* ottimali per l'attività microbica. L'incremento o la diminuzione osservata delle emissioni sembra quindi dipendere principalmente dall'interazione di fattori quali la disponibilità del substrato nel suolo e il WFPS

Nella figura 4.7 è mostrata la dinamica di N minerale totale presente nel suolo durante la stagione colturale di mais 2008. Si osserva che ad inizio coltura non appena viene aggiunto il fertilizzante, l'azoto nel suolo non è subito disponibile, in parte perché ancora presente in forma granulare in superficie, in parte per l'effetto dell'inibitore; con

l'aumentare della solubilizzazione dei granuli di concime si è reso disponibile l'N lungo il profilo 0-20 del suolo, in seguito alle irrigazioni. In corrispondenza di ciò si inizia ad osservare un incremento dei flussi. In seguito all'impoverimento di N nel suolo si osserva una riduzione significativa delle emissioni. Anche dopo il secondo evento di fertilizzazione si osserva una graduale disponibilità di N, probabilmente causata dal lungo periodo di siccità che non ha permesso una rapida solubilizzazione dei granuli; poi in seguito all'aumentata disponibilità di substrato è stato osservato un picco di emissione dell' $N_2O$ . Tutto questo è confortato dall'analisi statistica dalla quale è emersa una relazione funzionale tra i flussi di  $N_2O$  e il contenuto di N minerale totale nel suolo valori per valori di WFPS maggiori del 45%. ( $P < 0.05$ ) (figura 4.8)



**Fig 4.7** Dinamica del contenuto di nitrati, ammonio e N minerale totale nel suolo durante la stagione colturale del mais 2008. Le frecce indicano gli eventi di fertilizzazione avvenuti alla semina e durante la copertura vegetale



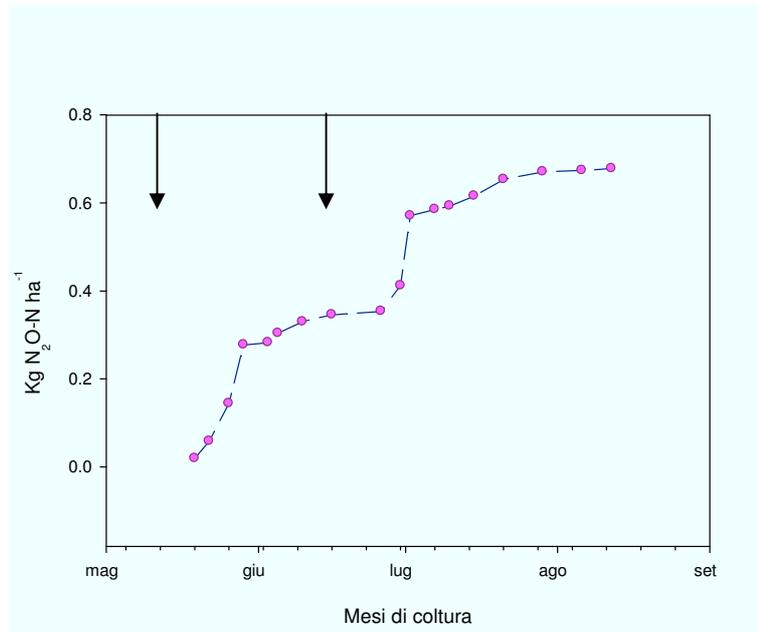
**Fig 4.8** Modello di regressione dei flussi N<sub>2</sub>O vs N minerale totale nel suolo per valori di WFPS > 45% durante la stagione culturale del mais 2008.

La notevole eterogeneità del suolo si traduce in una elevata variabilità spaziale riscontrata lungo il transetto monitorato (tabella 4.3). I valori dei coefficienti di variazione riportati in tabella si riferiscono alla stagione culturale di mais 2008. Questi sono risultati essere nella maggior parte dei casi superiori al 100%, con oscillazioni che vanno dal 32 ed il 290%.

**Tab.4.3 Coefficienti di variazione calcolati per i flussi di N<sub>2</sub>O durante la stagione colturale del mais 2008**

	<b>n</b>	<b>CV N<sub>2</sub>O (%)</b>
<b>19/05/2008</b>	5	<b>286.68</b>
<b>22/05/2008</b>	8	<b>72.24</b>
<b>26/05/2008</b>	8	<b>162.35</b>
<b>29/05/2008</b>	6	<b>32.48</b>
<b>03/06/2008</b>	5	<b>56.09</b>
<b>05/06/2008</b>	6	<b>110.46</b>
<b>10/06/2008</b>	8	<b>87.60</b>
<b>16/06/2008</b>	8	<b>74.38</b>
<b>26/06/2008</b>	7	<b>78.21</b>
<b>30/06/2008</b>	8	<b>152.71</b>
<b>02/07/2008</b>	7	<b>108.35</b>
<b>07/07/2008</b>	8	<b>150.73</b>
<b>10/07/2008</b>	8	<b>77.73</b>
<b>15/07/2008</b>	8	<b>94.54</b>
<b>21/07/2008</b>	8	<b>103.96</b>
<b>29/07/2008</b>	7	<b>97.94</b>
<b>06/08/2008</b>	7	<b>358.75</b>
<b>12/08/2008</b>	7	<b>290.23</b>
<b>20/08/2008</b>	6	<b>145.37</b>

Nella figura 4.9 è mostrato l'andamento dei flussi cumulativi di N<sub>2</sub>O durante la stagione colturale di mais 2008. Anche questa rappresentazione grafica consente di evidenziare il ruolo assunto dal substrato unitamente al WFPS, nell'influenzare i flussi di N<sub>2</sub>O. In seguito alla prima fertilizzazione si osserva un incremento, poi si osserva una stabilizzazione dei flussi in corrispondenza dell'impoverimento del suolo. In seguito alla seconda fertilizzazione i flussi di N<sub>2</sub>O riprendono a salire per poi giungere a saturazione in seguito all'impoverimento del suolo.

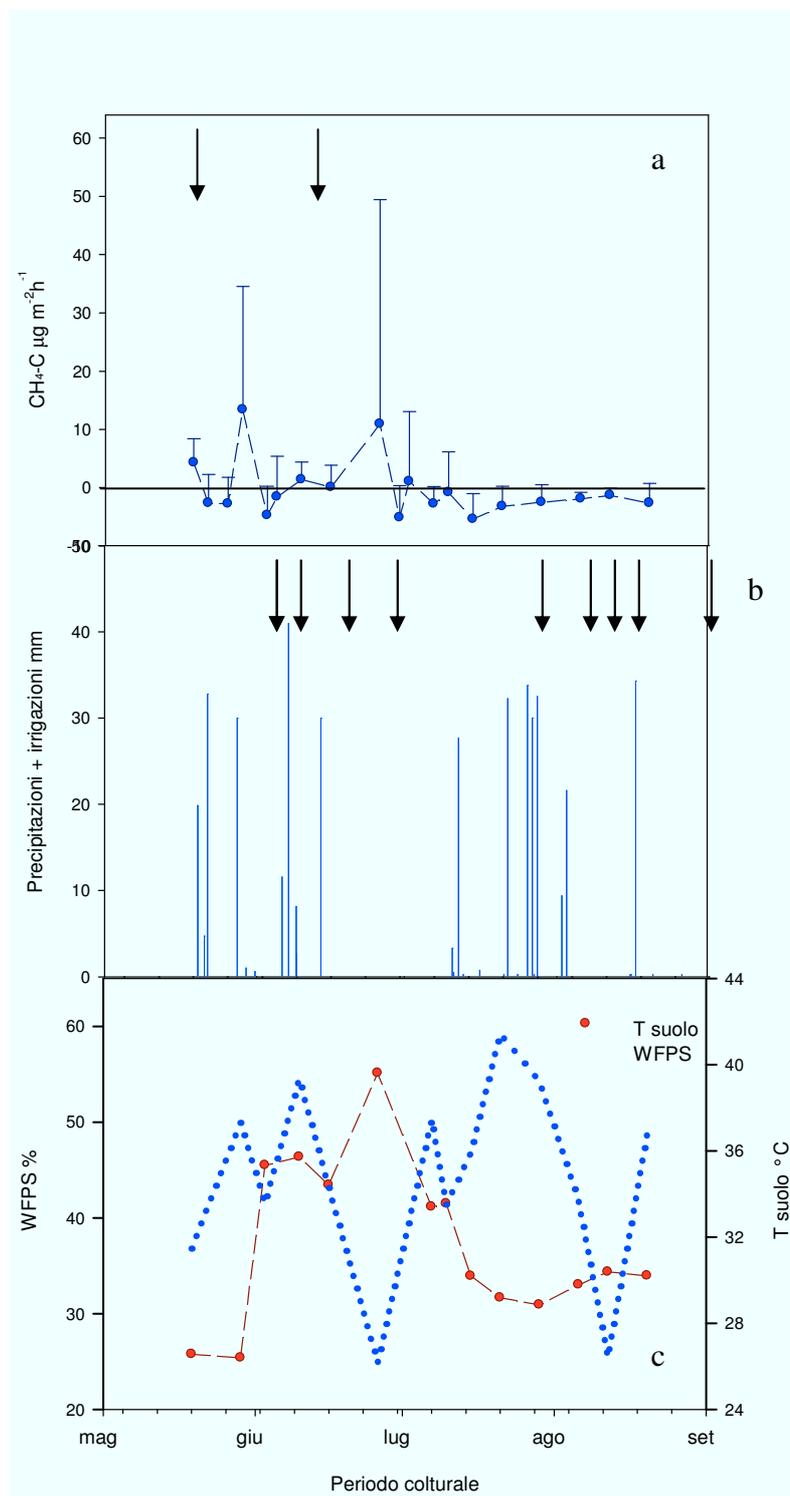


**Fig 4.9** Curva cumulativa dei flussi di N<sub>2</sub>O durante la stagione colturale del mais 2008. Le frecce indicano gli venti di fertilizzazione avvenuti alla semina e in copertura vegetale.

## 4.2.2 CH<sub>4</sub>

Nella figura 4.10a. è mostrata la dinamica dei flussi di metano durante la stagione colturale del mais 2008 in confronto con la dinamica di precipitazioni e di irrigazioni (figura 4.10b) e con la dinamica del WFPS e delle temperature del suolo (figura 4.10c) Durante questa stagione colturale non è confermata la vocazione, osservata durante la precedente stagione colturale estiva, del suolo a consumare metano.

In alcuni momenti della coltura si osservano degli *uptake* di metano e, in seguito agli eventi di fertilizzazione dei decrementi di questi *uptake*. Non si osservano in seguito ad eventi di irrigazione e quindi con l'aumento del WFPS riduzioni dell'*uptake* di metano. Nessuna relazione funzionale è infatti emersa tra i flussi e il valore di WFPS. La dinamica dei flussi sembra non essere influenzata dalle dinamiche di temperature del suolo che risultano oscillare all'interno di un *range* di valori mai essere sfavorevoli per l'attività microbica. Anche in questo caso non è emersa alcuna relazione significativa mediante le analisi statistiche.



**Fig.4.10** Dinamiche nel tempo durante la stagione culturale del mais 2008 di: a) Flussi di CH<sub>4</sub>. Le frecce indicano gli eventi di fertilizzazione avvenuti alla semina e durante la copertura vegetale. Le barre di errore rappresentano l'errore standard. b) Precipitazioni ed irrigazioni; le frecce indicano gli eventi di irrigazione. c) WFPS e temperatura del suolo.

Nessuna relazione funzionale è emersa anche col contenuto di N minerale nel suolo, che sembrerebbe essere, osservando i grafici, il fattore che maggiormente condizionerebbe la dinamica dei flussi. Le riduzioni di *uptake* di metano si osservano infatti in concomitanza di una più elevata disponibilità di substrato, in particolar modo di ammonio. Osservando la dinamica degli scambi suolo-atmosfera di metano sembra ancora più evidente come la variabilità spaziale dovuta alla eterogeneità del suolo, caratterizzato da micrositi metabolicamente più attivi di altri, influisca sulle dinamiche dei flussi. I coefficienti di variazione mostrati nella tabella 4.4 assumono tutti dei valori che oscillano tra il 50% e i 12000%. Valori quindi elevatissimi, di molto superiori al 100%.

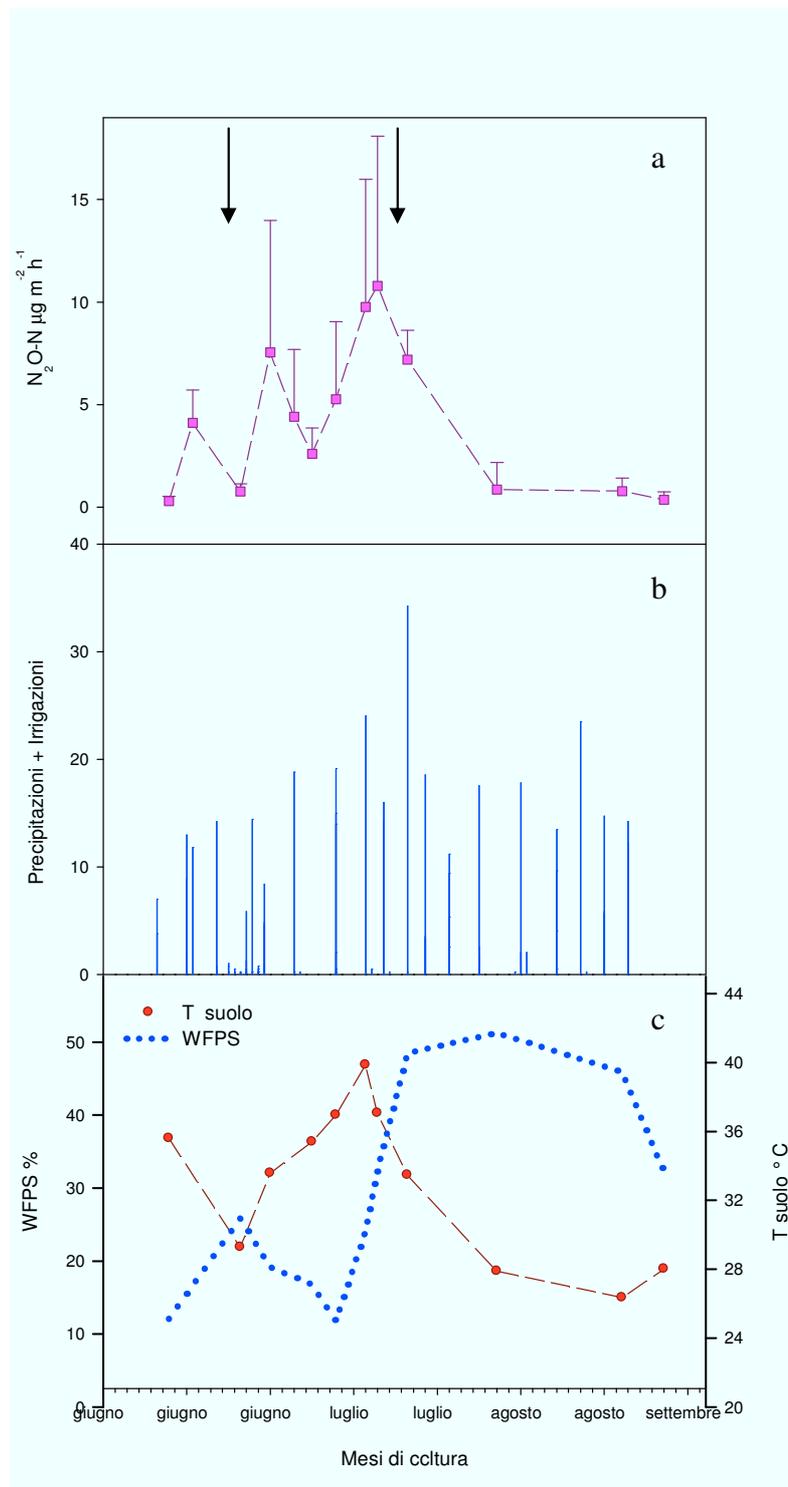
**Tab.4.4 Coefficienti di variazione calcolati per i flussi di CH<sub>4</sub> durante la stagione culturale del mais 2008**

	N	CV CH <sub>4</sub> (%)
19/05/2008	5	97.06
22/05/2008	8	184.33
26/05/2008	8	162.68
29/05/2008	6	158.44
03/06/2008	5	104.62
05/06/2008	6	429.03
10/06/2008	8	221.63
16/06/2008	8	12650.18
26/06/2008	7	354.03
30/06/2008	8	107.16
02/07/2008	7	1160.94
07/07/2008	8	106.61
10/07/2008	8	819.41
15/07/2008	8	80.56
21/07/2008	8	106.44
29/07/2008	7	121.11
06/08/2008	7	57.31
12/08/2008	7	91.69
20/08/2008	6	127.01

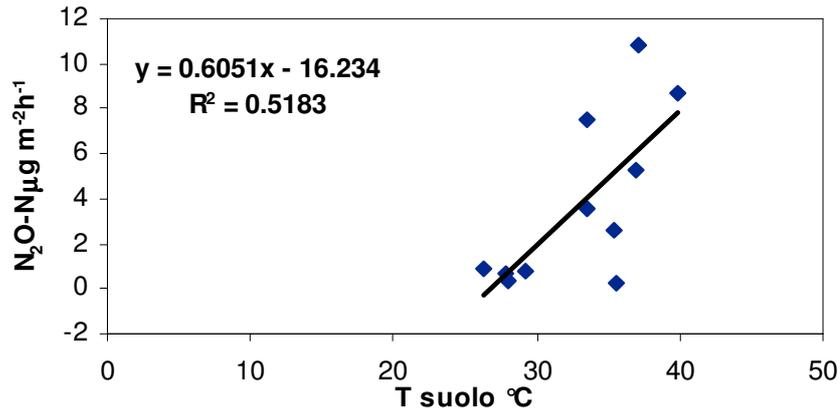
## 4.3 Mais 2009

### 4.3.1 N<sub>2</sub>O

Nella figura 4.11a è riportata la dinamica nel tempo dei flussi di N<sub>2</sub>O unitamente all'apporto idrico fornito attraverso le precipitazioni e le irrigazioni (Fig. 4.11b) e con i valori di WFPS e le temperature del suolo (Fig.4.11c) durante la stagione colturale estiva di mais 2009. Si osservano delle emissioni molto più basse rispetto a quelle monitorate durante le coltivazioni di mais 2007 e 2008. La principale causa può essere attribuita all'apporto idrico ricevuto dalla coltura come acqua meteorica e come acqua irrigua, che è risultato essere stato meno abbondante rispetto a quello ricevuto dalle colture precedenti. La dinamica dei flussi risulta anche in questo caso essere influenzata dagli eventi di fertilizzazione. Le risposte dei flussi agli eventi di fertilizzazione risultate essere in ritardo; le emissioni più alte monitorate sono state registrate circa dieci giorni dopo gli eventi di fertilizzazione in seguito ad un apporto maggiore di acqua. I valori osservati di WFPS inizialmente risultano essere molto bassi e quando aumentano non si registrano flussi molto elevati rispetto alle annate precedenti probabilmente in seguito all'impoverimento nel suolo di substrato. Nessuna relazione funzionale è emersa tra le due variabili dall'analisi statistica effettuata. Inizialmente in corrispondenza di bassi valori di WFPS non sembrano esserci similitudini tra la dinamica dei flussi con quella delle temperature del suolo, mentre dopo i flussi sembrano aumentare con l'aumentare delle temperature e diminuire in conseguenza del decremento del parametro fisico in corrispondenza del quale avviene simultaneamente un impoverimento di substrato nel suolo. Dall'analisi statistica è emersa una relazione funzionale tra le due variabili ( $P < 0.05$ ) (figura 4.12).



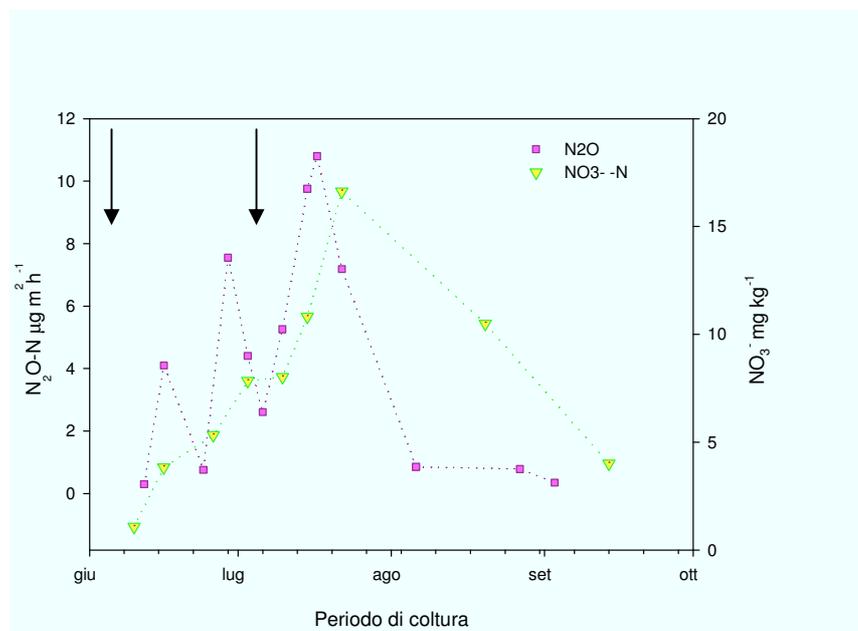
**Fig.4.11** Dinamiche durante la stagione culturale del mais 2009 di: a) Flussi di  $N_2O$ . Le frecce indicano gli eventi di fertilizzazione. Le barre di errore rappresentano gli errori standard. b) Precipitazioni ed irrigazioni. c) WFPS e temperatura del suolo.



**Fig.4.12** Modello di regressione dei flussi N<sub>2</sub>O vs N<sub>2</sub>O e la temperatura del suolo durante la stagione culturale del mais 2009 (P<0.05)

Nella figura 4.13 è mostrato il confronto tra dinamica dei flussi di protossido d'azoto con il contenuto di nitrati presenti nel suolo.

La figura mostra che in seguito alle fertilizzazione si osserva un aumento progressivo della disponibilità nel suolo di nitrati. L'andamento dei flussi sembra quindi essere influenzato dal contenuto di nitrati, si osserva infatti un incremento dei flussi con l'aumento della disponibilità di nitrati nel suolo e un decremento in seguito alla ridotta disponibilità dovuta al consumo da parte della pianta o alla perdita per volatilizzazione o per lisciviazione. Nessuna relazione funzionale è emersa dall'analisi statica effettuata tra le due variabili prese in esame.



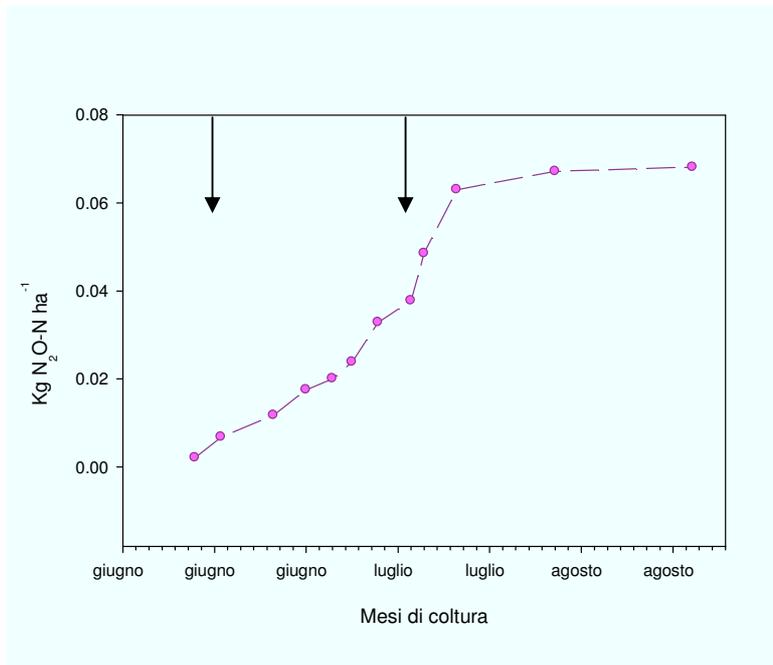
**Fig.4.13** Dinamiche dei flussi di N<sub>2</sub>O , dei nitrati durante la stagione colturale del mais 2009. Le frecce indicano gli eventi di fertilizzazione avvenuti alla semina e durante la copertura vegetale.

Le barre di errore osservate in corrispondenza dei flussi (figura 4.11 a) sono molto alte e questo conferma la presenza lungo il transetto campionato di micrositi in cui risulta essere più favorita la produzione di N<sub>2</sub>O rispetto ad altri in cui si osserva una minor produzione del gas. Questa variabilità spaziale è confermata dai valori di coefficienti di variazione riportati in tabella 4.5 che mostrano una variabilità più marcata rispetto alle colture di mais precedenti. I valori infatti risultano essere di molto superiori al 100% .

**Tab.4.5 Coefficienti di variazione calcolati per i flussi di N<sub>2</sub>O durante la stagione colturale del mais 2009.**

	<b>n</b>	<b>CV N<sub>2</sub>O (%)</b>
12/06/2009	4	<b>161.29</b>
16/06/2009	6	<b>95.78</b>
24/06/2009	6	<b>121.64</b>
29/06/2009	2	<b>120.59</b>
03/07/2009	5	<b>166.79</b>
06/07/2009	5	<b>107.28</b>
10/07/2009	7	<b>190.55</b>
15/07/2009	6	<b>156.72</b>
17/07/2009	5	<b>151.15</b>
22/07/2009	5	<b>44.46</b>
06/08/2009	8	<b>435.78</b>
27/08/2009	8	<b>225.23</b>
<b>03/09/2009</b>	<b>5</b>	<b>251.97</b>

La figura 4.14 mostra i flussi cumulativi dell’N<sub>2</sub>O durante la stagione colturale del mais 2009. E’ evidente un incremento dei flussi, non rapidissimo, durante tutta la fase di crescita colturale dovuta all’apporto azotato, non sono evidenti punti di flesso osservati nelle precedenti colture in seguito agli apporti di fertilizzante. In seguito al secondo evento di fertilizzazione si osserva un rapido aumento dei flussi che poi tendono a saturarsi in seguito all’impoverimento di N nel suolo. Questo andamento sottolinea l’effetto del substrato sulle emissioni di N<sub>2</sub>O che interagisce sinergicamente con gli altri parametri del suolo.

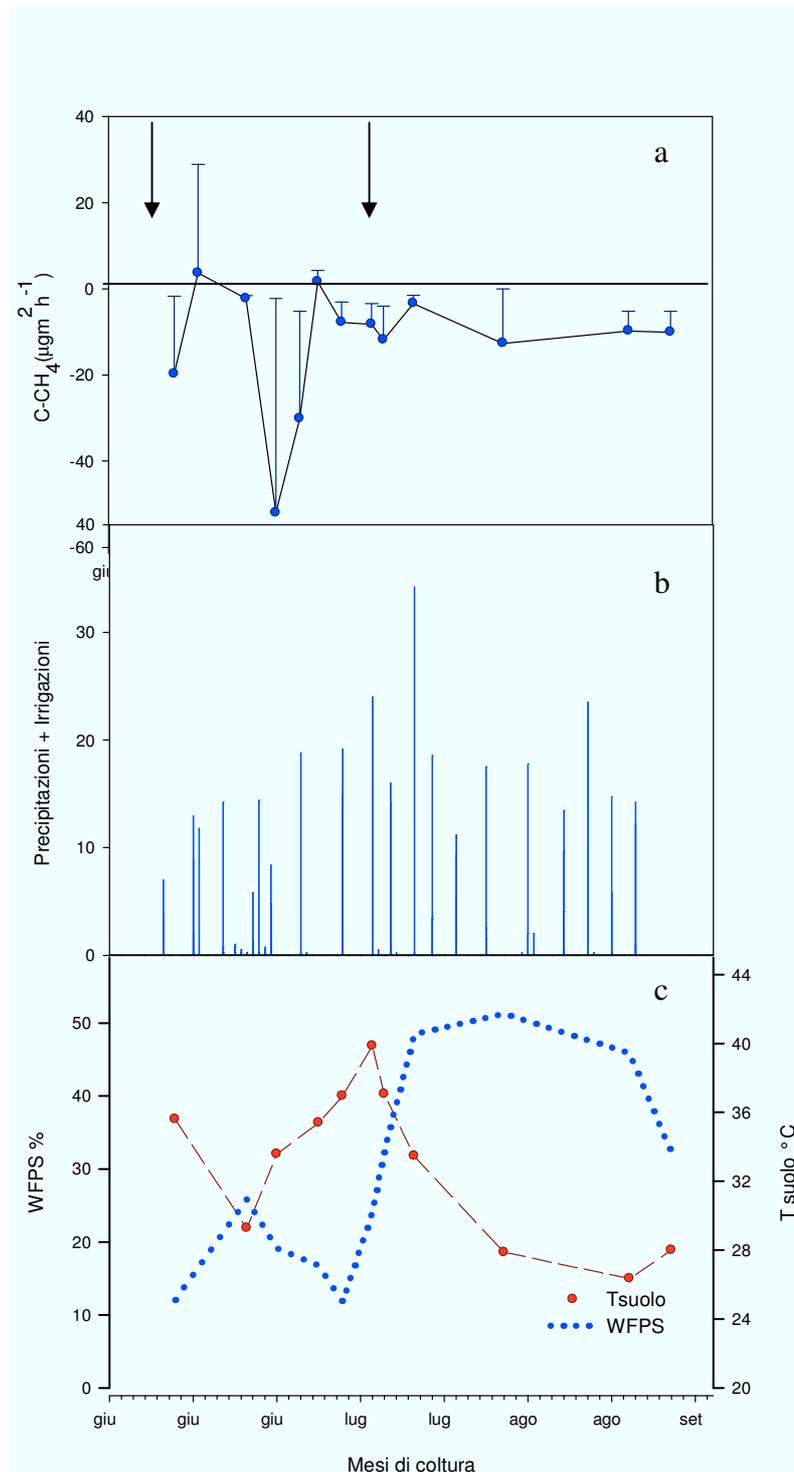


**Fig 4.14** Curva cumulativa dei flussi di N<sub>2</sub>O durante la stagione colturale del mais 2009. Le frecce indicano gli eventi di fertilizzazione avvenuti alla semina ed in copertura vegetale.

#### 4.1.2 CH<sub>4</sub>

La figura 4.15 riporta la dinamica dei flussi di metano in confronto con la dinamica degli eventi di irrigazione e di precipitazioni e con quella del WFPS e delle temperature del suolo durante la stagione colturale di mais 2009. Dal monitoraggio è risultata evidente, come per il mais 2007, la vocazione del suolo al consumo di metano

.I dati ottenuti mostrano degli *uptake* di metano molto evidenti. Si registrano infatti dei flussi negativi di  $-51 \pm 49.71 \text{ g m}^2\text{h}^{-1}$  e di  $-30 \pm 24.93 \text{ g m}^2\text{h}^{-1}$ . In seguito agli eventi di fertilizzazione azotata questi *uptake* di metano si riducono leggermente. Gli *uptake* monitorati in seguito agli eventi di fertilizzazione si registrano in corrispondenza di eventi di irrigazione. La creazione di ambienti anossici potrebbe quindi aver limitato l'attività dei metanotrofi.



**Fig.4.15** Dinamiche durante la stagione culturale del mais 2009 di: a) Flussi di  $CH_4$ . Le frecce indicano gli eventi di fertilizzazione. Le barre di errore rappresentano gli errori standard. b) Precipitazioni ed irrigazioni. c) WFPS e temperatura del suolo.

Dalla figura 4.15 si evince che i flussi negativi decrescono in corrispondenza di valori elevati di WFPS che però non superano mai il 52%. Non sono emerse relazioni funzionali tra le due variabili dall'analisi statistica effettuata. Nella figura 4.15 non si osservano delle dinamiche sovrapponibili tra i flussi e le temperature del suolo. Anche in questo caso infatti la statistica non ha mostrato alcuna relazione significativa tra le due variabili. Nella tabella 4.6 sono riportati i coefficienti di variazione dei flussi di metano durante l'intera stagione colturale. I valori calcolati, anche superano notevolmente il valore del 100% quindi viene confermato quel che si è detto in precedenza: presenza di un suolo molto eterogeneo che determina una elevata variabilità spaziale. Il valore medio riportato è del 277.47%, i valori oscillano tra il 77% (unico valore al di sotto del 100%) e il 1680%.

**Tab.4.6 Coefficienti di variazione calcolati per i flussi di CH<sub>4</sub> durante la stagione colturale del mais 2009.**

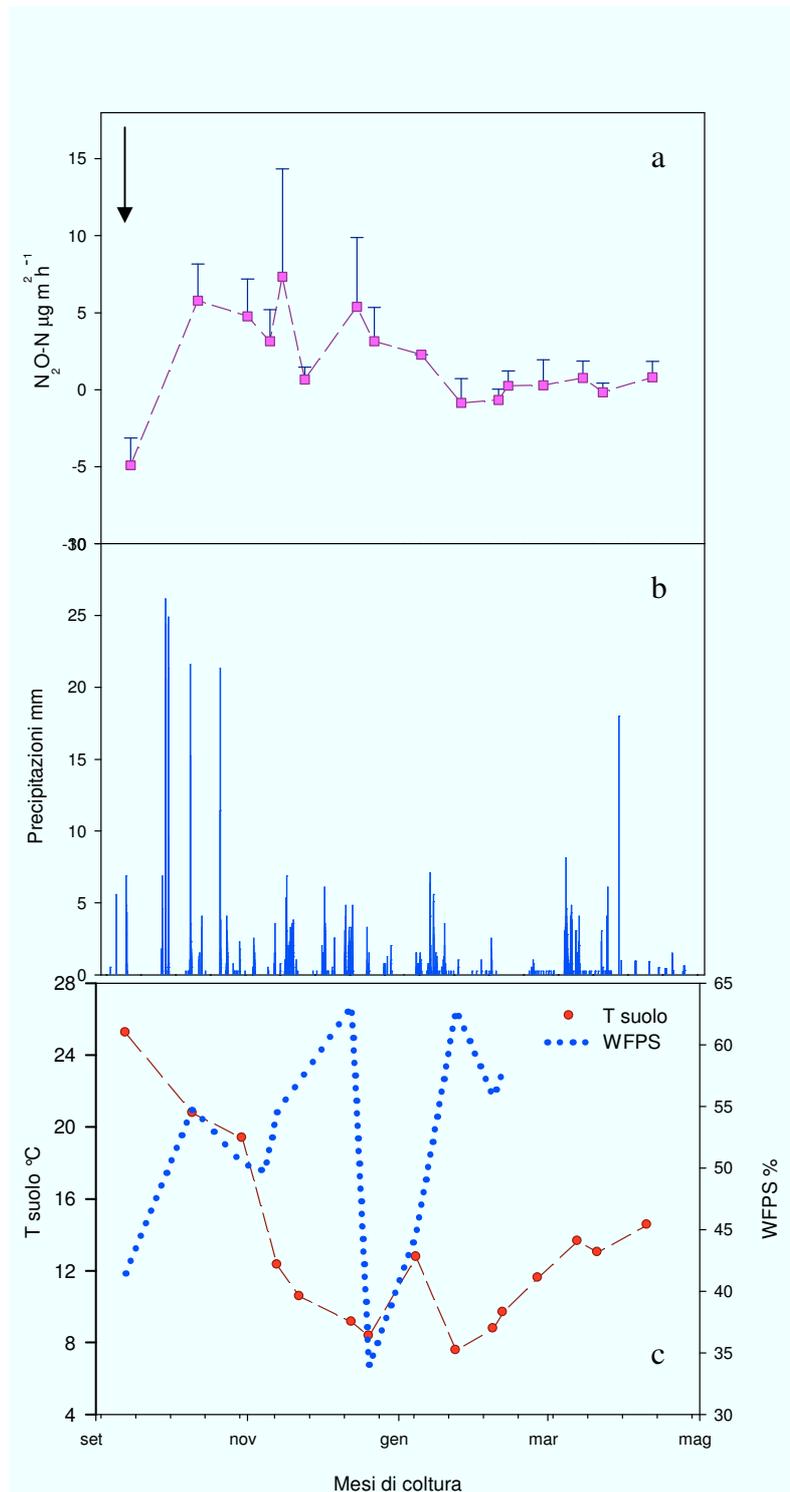
	<i>n</i>	<i>CV CH<sub>4</sub></i> (%)
12/06/2009	4	<b>182.46</b>
16/06/2009	6	<b>1680.47</b>
24/06/2009	6	<b>77.082</b>
29/06/2009	2	<b>135.24</b>
03/07/2009	5	<b>185.13</b>
06/07/2009	5	<b>348.78</b>
10/07/2009	7	<b>160.67</b>
15/07/2009	6	<b>142.24</b>
17/07/2009	5	<b>147.01</b>
22/07/2009	5	<b>125.31</b>
06/08/2009	8	<b>281.97</b>
27/08/2009	8	<b>132.42</b>
<b>03/09/2009</b>	<b>5</b>	<b>108.27</b>

## 4.4 Loglietto-trifoglio 2007/2008

### 4.4.1 N<sub>2</sub>O

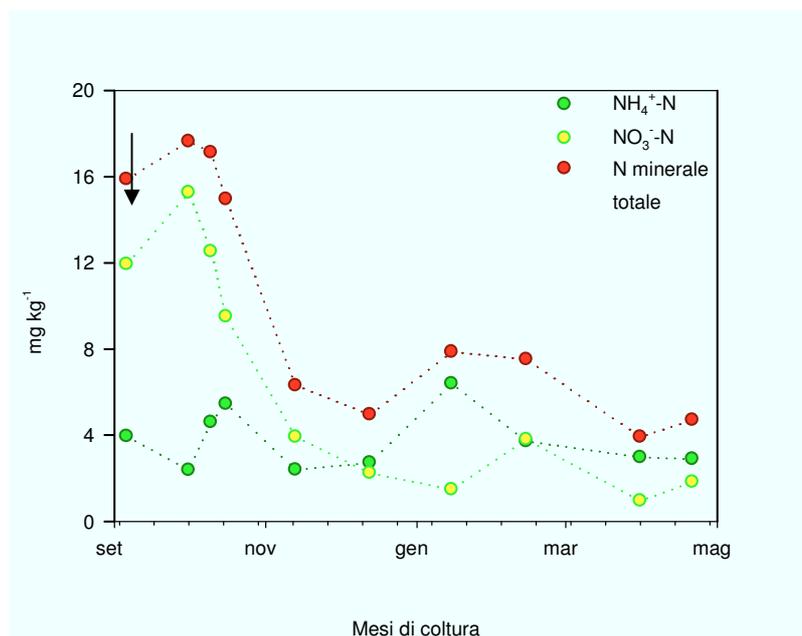
La dinamica dei flussi di N<sub>2</sub>O riportata nella figura 4.16a per la coltura mista autunno-vernina di loglietto e trifoglio 2007/2008 è confrontata con l'apporto idrico (4.16b) ricevuto attraverso le irrigazioni e le precipitazioni e con i valori di WFPS e di temperatura del suolo (4.16c). Durante tutta la stagione colturale sono state osservate delle emissioni di gran lunga inferiori rispetto a quelle monitorate durante la coltura precedente (mais 2007). All'inizio della stagione colturale si osserva un flusso molto basso, probabilmente causato da condizioni abbastanza spinte di aridità, si osservano infatti in corrispondenza di questi flussi degli altrettanti bassi livelli di umidità del suolo; in seguito allo spargimento di liquame e di letame in concomitanza di eventi di precipitazione che determinano un aumento dei valori di WFPS, si osservano degli incrementi delle emissioni di N<sub>2</sub>O.

Sembra esservi quindi un effetto del substrato sulla dinamica dei flussi che decrescono in seguito all'impovertimento di N nel suolo in corrispondenza del quale i flussi si attestano su valori molto bassi. Col procedere della stagione colturale si osservano dei piccoli incrementi dei flussi in condizioni di WFPS e di temperatura del suolo favorevoli per l'attività microbica. Sono state registrate, infatti, delle emissioni più elevate in corrispondenza di valori di temperatura intorno ai 20°C ed intorno a valori di WFPS del 50%; quando le temperature scendono al di sotto dei 20°C si osserva una drastica riduzione dei flussi anche in corrispondenza dell'impovertimento di substrato nel suolo pur avendo condizioni non limitanti di acqua. In concomitanza di bassi valori



**Fig.4.16** Dinamiche durante la coltura mista autunno-vernina di loglietto e trifoglio (2007/2008) di: a) Flussi di  $N_2O$ . La freccia indica lo spargimento di letame e la liquame effettuato prima della semina della coltura mista; le barre di errore indicano gli errori standard. b) Precipitazioni ed irrigazioni. C) WFPS e temperatura del suolo.

di temperatura e di WFPS sotto il 20% si osserva un ulteriore decremento dei flussi di  $N_2O$ . Queste ipotesi non sono state confermate dall'analisi statistica dalla quale non è emersa alcuna relazione funzionale tra i flussi e i parametri fisici del suolo. La figura 4.17 riporta la dinamica del contenuto di azoto minerale totale presente nel suolo durante tutta la stagione colturale di trifoglio e loglietto. Inizialmente osserviamo, in seguito alla liquamazione e alla letamazione, un aumento del contenuto di N soprattutto sotto forma di nitrati, che risultano essere subito disponibili nel suolo a differenza dell'ammonio la cui disponibilità aumenta più gradualmente. In seguito a questa disponibilità di substrato nel suolo si osserva un aumento delle emissioni che risultano essere basse confrontate con quelle monitorate durante le colture discusse nei paragrafi precedenti. In seguito all'impoverimento del substrato nel suolo si osserva un decremento dei flussi.



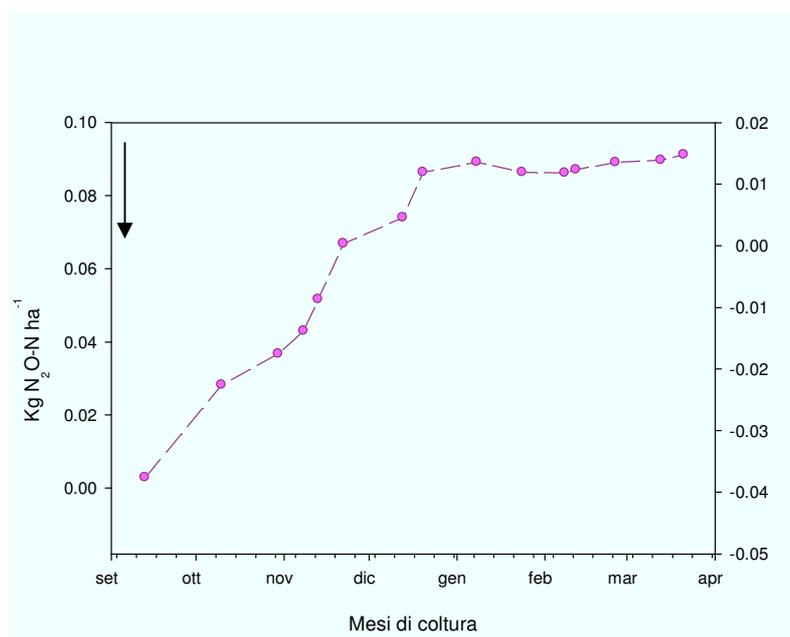
**Fig.4.17** Dinamica del contenuto di nitrati, ammonio e N minerale totale nel suolo durante la coltura mista autunno-vernina di loglietto e trifoglio 2007/2008. La freccia indica lo spargimento di letame e la liquame effettuato prima della semina della coltura mista

.Nella tabella 4.10 sono mostrati i valori di coefficienti di variazione calcolati lungo il transetto monitorato durante la stagione colturale autunno-vernina della coltura mista. I coefficienti di variazione calcolati per l' $N_2O$  evidenziano che anche in questo caso l'eterogeneità del suolo determina una notevole variabilità spaziale; il valore medio registrato infatti è del 393.58%, i valori oscillano molto e solo in alcuni casi risultano essere più bassi del 100%. Complessivamente, considerando ogni singolo campionamento, durante questa stagione colturale si osserva una variabilità spaziale molto più accentuata rispetto a quella osservata nella coltivazione precedente (mais 2007) e in quella seguente (mais 2008).

**Tab.4.7** Coefficienti di variazione calcolati per i flussi di  $N_2O$  durante la stagione colturale di loglietto e trifoglio (2007/2008).

	<i>n</i>	<i>CV N<sub>2</sub>O</i> (%)
13/09/2007	4	72.06
10/10/2007	6	100.26
30/10/2007	5	117.94
08/11/2007	8	146.37
13/11/2007	7	270.25
22/11/2007	4	318.91
13/12/2007	4	167.85
20/12/2007	7	139.52
08/01/2008	7	182.08
24/01/2008	6	93.04
08/02/2008	6	259.92
12/02/2008	6	945.97
26/02/2008	8	1302.03
13/03/2008	8	399.55
21/03/2008	8	1003.95

La figura 4.18 mostra la dinamica dei flussi cumulativi di  $N_2O$  durante la stagione del loglietto-trifoglio 2007/2008. I flussi cumulativi mostrano una tendenza ad aumentare durante tutta il periodo colturale fino a fine ciclo vegetativo. Si osserva quindi anche in questo caso l'influenza che il substrato ha sui flussi con un più rapido aumento registrato ad inizio ciclo colturale, seguito da un più lento incremento e giungendo a saturazione in seguito all'impoverimento di substrato nel suolo.

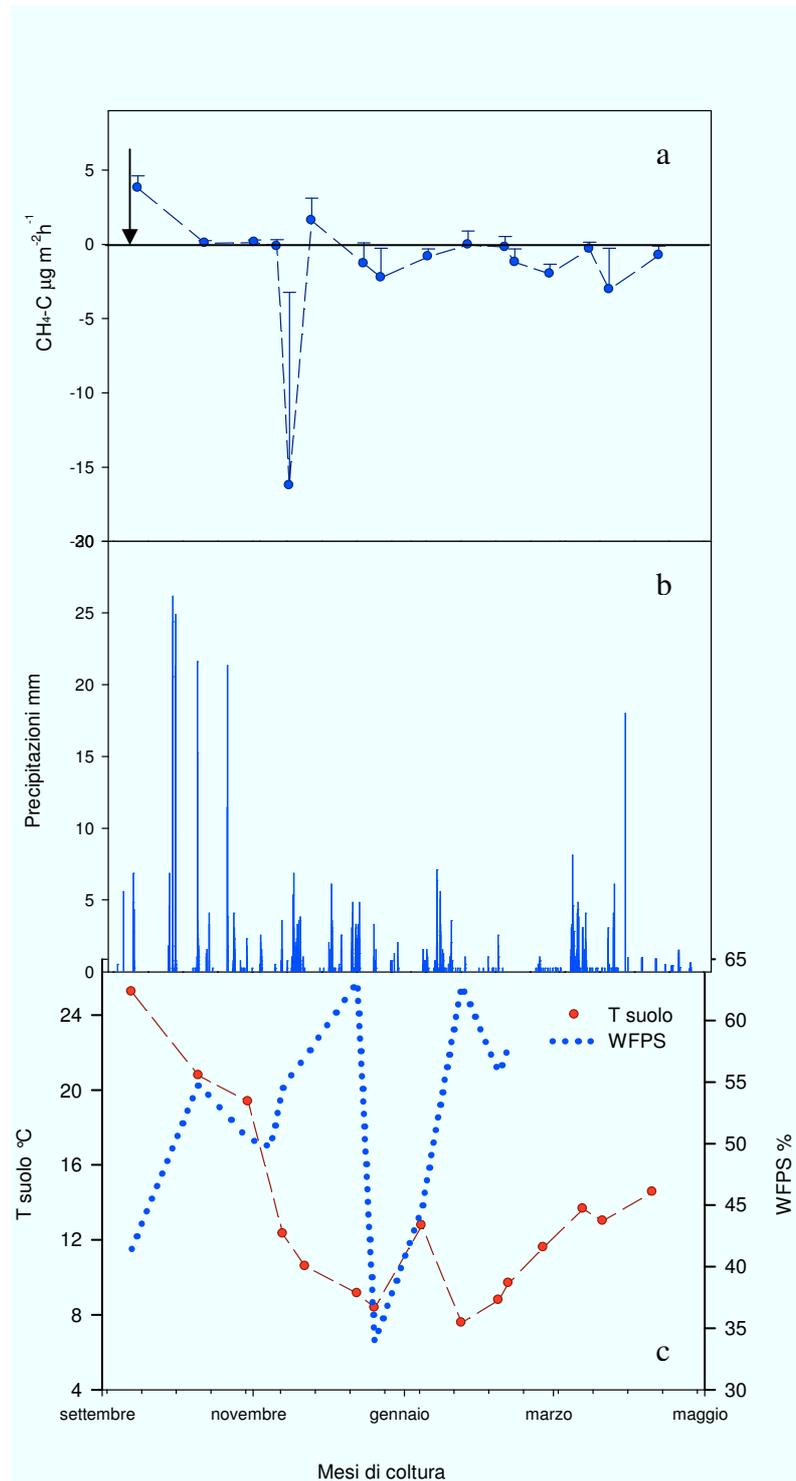


**Fig 4.18** Curva cumulativa dei flussi di  $N_2O$  durante la stagione autunno-vernina di una coltura mista di loglietto e del trifoglio (2007/2008). La freccia indica lo spargimento di letame e di liquame avvenuto prima della semina della specie mista.

### 4.1.2 CH<sub>4</sub>

La dinamica dei flussi di metano durante la stagione colturale del trifoglio e loglietto è mostrata in figura 4.19a ed è confrontata con l'andamento delle precipitazioni (figura 4.27b) e con la dinamica del WFPS e delle temperature del suolo (figura.4.27c). Si osserva durante questa stagione colturale, così come per quella precedente (mais 2007), la tendenza del suolo a consumare metano. Si osserva, inizialmente, in seguito allo spargimento delle deiezioni animali in campo, una riduzione dell'*uptake* di metano. Con l'impoverimento di substrato nel suolo l'*uptake* riprende ad aumentare. Questa riduzione evidenzia l'influenza che il substrato ha sui flussi di metano; si osserva un decremento di *uptake* anche nonostante le temperature non siano limitanti per l'attività microbica (25°C circa). I valori di WFPS, anche se non molto elevati, favoriscono la creazione di micrositi anaerobici che potrebbero aver ridotto l'attività dei metanotrofi. In corrispondenza di basse temperature si osservano piccoli aumenti o decrementi di *uptake* in corrispondenza, rispettivamente, di decrementi ed incrementi dei valori del WFPS.

Anche per questa coltura non è risultata alcuna relazione funzionale tra i contenuti di N minerale totale ed in particolare di NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N nel suolo e i flussi di metano. Nonostante non sia emerso alcun effetto negativo dell'azoto ammoniacale, si può osservare che la tendenza generale del suolo vocato al consumo di metano sia confermata dai bassi livelli del contenuto di ammonio osservati durante tutta la stagione colturale (figura 4.19).



**Fig.4.19** Dinamiche nel tempo durante la coltura mista autunno-vernina di loglietto e trifoglio (2007/2008) : a) Precipitazioni ed irrigazioni. b) Flussi di  $\text{CH}_4$ . L freccia indica la letamazione e la liquamazione effettuata prima della semina della *cultivar*. C) WFPS e temperatura del suolo

Il fallimento dei modelli di regressione fa intuire, anche in questo caso, che i processi sono controllati da diversi fattori che agiscono sinergicamente .

I valori dei coefficienti di variazione, decisamente più elevati del 100/, con un'oscillazione che va dal 68 al 600% sono indice della notevole variabilità spaziale riscontrata lungo il transetto tracciato per il presente studio di monitoraggio (tabella 4.8).

**Tab.4.8 Coefficienti di variazione calcolati per i flussi di CH<sub>4</sub> durante la stagione colturale di loglietto e trifoglio (2007/2008).**

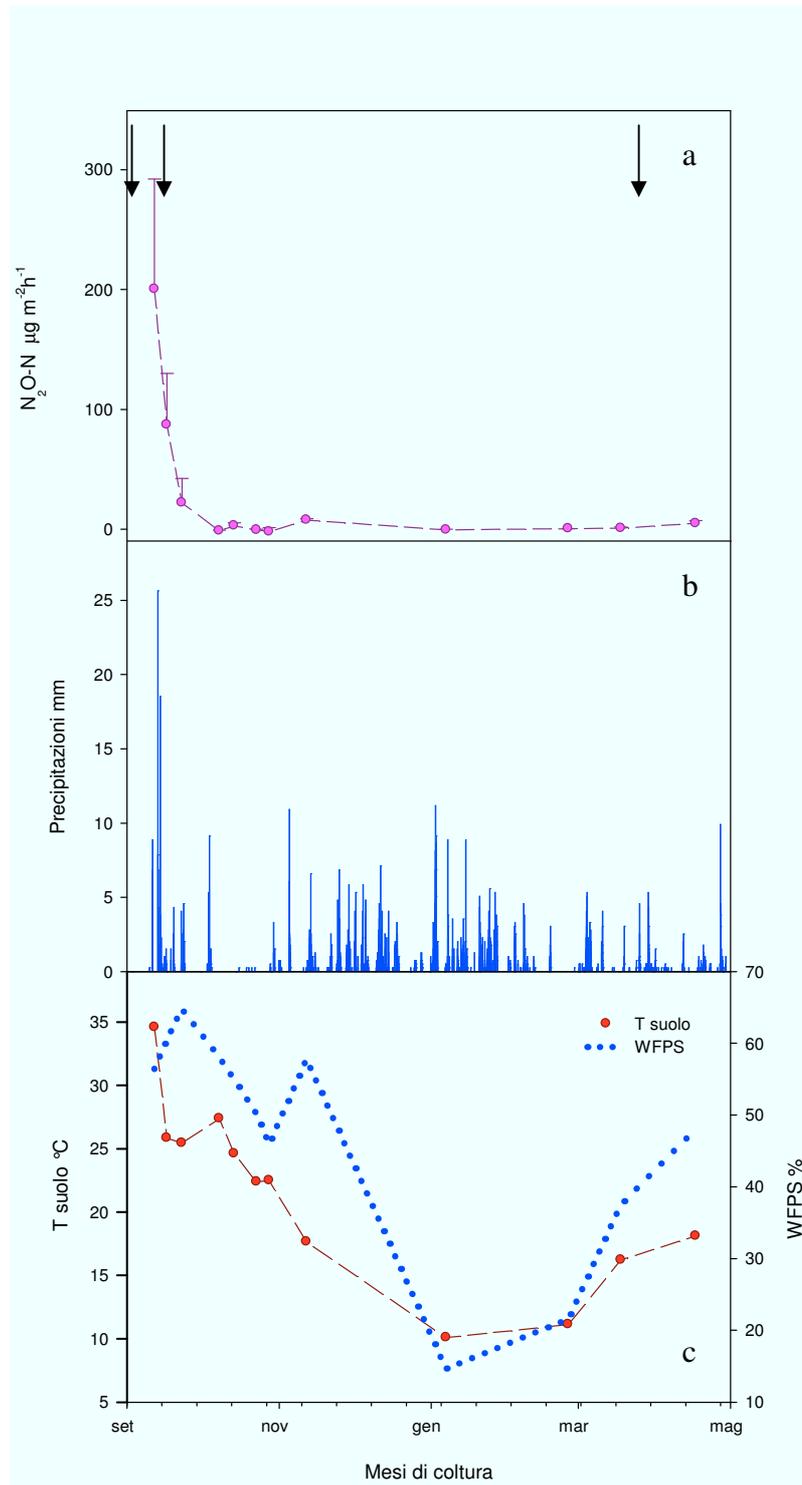
	<i>n</i>	<i>CV CH<sub>4</sub></i> (%)
13/09/2007	4	155.36
10/10/2007	6	515.36
30/10/2007	6	359.70
08/11/2007	2	736.034
13/11/2007	5	226.60
22/11/2007	5	247.87
13/12/2007	7	217.57
20/12/2007	6	177.04
08/01/2008	5	173.20
24/01/2008	5	6574.94
08/02/2008	8	911.98
12/02/2008	8	198.13
26/02/2008	5	68.24
13/03/2008	4	413.68
21/03/2008	6	257.31

## 4.5 Finocchio

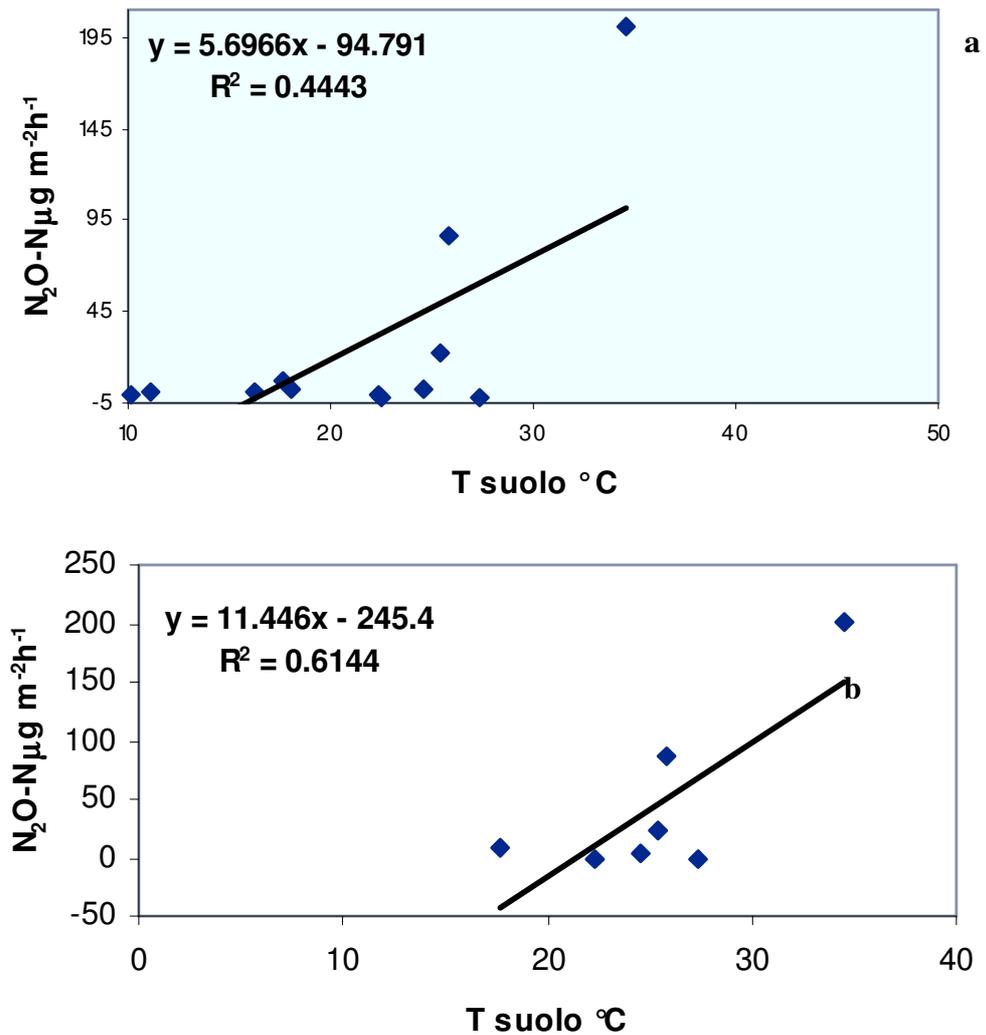
### 4.5.1 N<sub>2</sub>O

La dinamica dei flussi N<sub>2</sub>O durante la coltura autunno-vernona del finocchio 2008/2009 è riportata nella figura 4.20. Le emissioni più elevate sono state osservate subito dopo gli eventi di fertilizzazione avvenuti prima e dopo il trapianto delle piantine. In seguito all'impoverimento nel suolo di substrato i flussi iniziano a decrescere fino a raggiungere dei valori molto bassi che si mantengono tali fino a fine ciclo colturale. Come evidenzia la figura 4.20b, le precipitazioni più copiose avvengono in corrispondenza del picco di N<sub>2</sub>O registrato ad inizio coltura che va poi lentamente decrescendo.

Sembra esservi una dipendenza dei flussi dal WFPS; a valori elevati di WFPS corrispondono i valori più alti di emissione, il picco di N<sub>2</sub>O si osserva infatti in corrispondenza di valori di WFPS del 64.79%, che durante tutto il periodo colturale non supera mai il 70%. Nessuna relazione funzionale è emersa tra i flussi e i valori di WFPS. Tuttavia i flussi decrescono in corrispondenza delle diminuzioni di WFPS e di temperatura si osserva anche una minore e progressiva indisponibilità nel suolo di substrato. Dall'analisi statistica è emersa una relazione funzionale tra la temperatura del suolo ed i flussi di N<sub>2</sub>O (P<0.05) (figura 4.21a). Significativa è risultata, inoltre, la relazione positiva tra i flussi e la temperatura del suolo per valori di WFPS maggiori del 50% (P<0.05) (figura 4.21b).



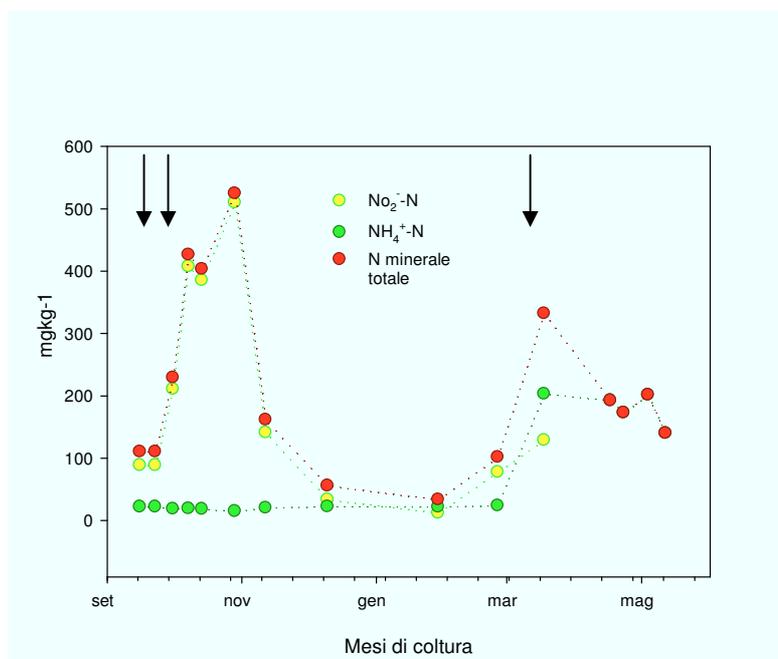
**Fig.4.20** Dinamiche nel tempo durante la coltura autunno-vernina del finocchio 2008/2009. a) Flussi di  $N_2O$ . Le frecce indicano gli eventi di fertilizzazione prima del trapianto del finocchio e dopo il trapianto. La freccia ad aprile indica lo spargimento di liquame effettuato dopo la raccolta del finocchio. Le barre di errore rappresentano gli errori standard. b) Precipitazioni. c) WFPS e temperatura del suolo.



**Fig. 4.21** Modello di regressione di: a) Flussi di  $N_2O$  vs  $T$  suolo ( $P < 0.05$ ); b) Flussi di  $N_2O$  vs  $T$  suolo a  $WFPS > 50\%$  ( $P < 0.05$ ).

Nella figura 4.22 si osserva la dinamica del contenuto di nitrati, ammonio e N minerale totale, presenti nel suolo durante tutta la stagione culturale del finocchio. In seguito all'aggiunta dei fertilizzanti prima e dopo il trapianto, il contenuto di N al suolo non è subito disponibile, poi in seguito alle precipitazioni che hanno favorito la solubilizzazione dei granuli si osserva un incremento della disponibilità di nitrati lungo il profilo 0-20. In corrispondenza di questo aumento si osservano emissioni elevate di protossido d'azoto che però anche in presenza di una adeguata disponibilità di substrato

iniziano dopo poco a diminuire in seguito alla diminuzione del valore di WFPS. A fine ciclo colturale, dopo la raccolta del finocchio ed in seguito allo spargimento di liquame si osserva un notevole aumento nel contenuto di N minerale totale in corrispondenza del quale non si evidenziano aumenti decisi dei flussi di  $N_2O$ .



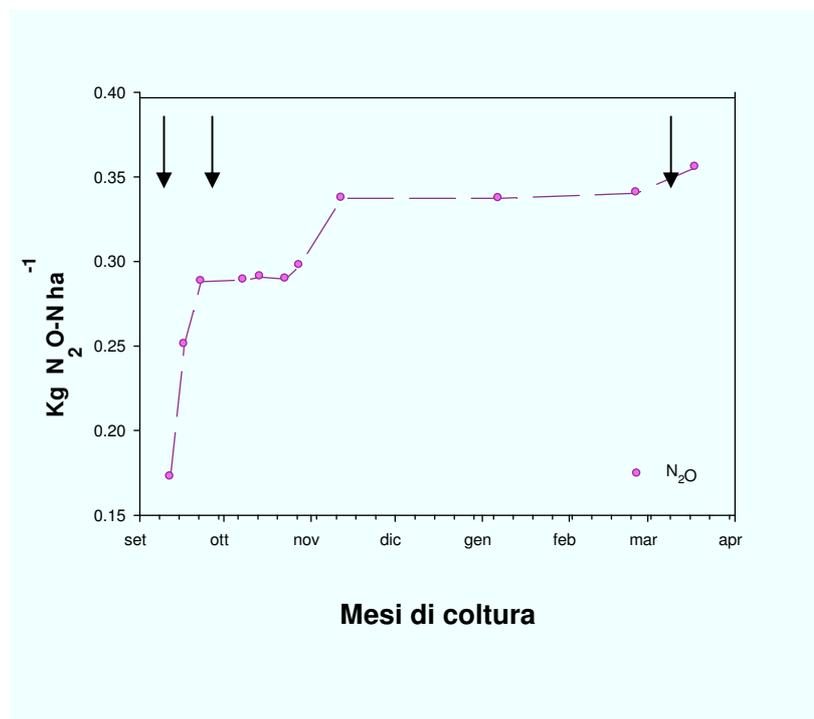
**Fig. 4.22** Dinamica del contenuto di nitrati, ammonio e di N minerale totale al suolo durante la stagione colturale autunno-vernina del finocchio 2008/2009. Le frecce indicano le concimazioni effettuate prima e dopo il trapianto del finocchio; La freccia ad aprile indica lo spargimento di liquame effettuato dopo la raccolta del finocchio.

Dall'analisi statistica condotta per tutto il periodo colturale non è emersa alcuna relazione funzionale tra le variabili prese in esame. Questi risultati evidenziano ancora una volta che c'è un effetto sinergico delle variabili che influenza la dinamica dei flussi di  $N_2O$ . Nella tabella 4.9 sono riportati i coefficienti di variazione per i flussi monitorati lungo il transetto preso in esame. I valori riportati sembrano oscillare molto; si evidenziano dei valori bassi del 45% e del 68% in corrispondenza dei giorni in cui, per problemi strumentali, sono stati monitorati meno punti. Per il resto del periodo colturale i valori di CV calcolati superano sempre il 100% (217%, 354%, ecc), indice, quindi, di una notevole variabilità spaziale.

**Tab. 4.9** Coefficienti di variazione calcolati per i flussi di N<sub>2</sub>O durante la stagione colturale del finocchio 2008//2009.

	<i>n</i>	<i>CV N<sub>2</sub>O</i> (%)
<b>12/09/2008</b>	5	<b>102.57</b>
<b>17/09/2008</b>	6	<b>120.40</b>
<b>23/09/2008</b>	3	<b>160.69</b>
<b>08/10/2008</b>	2	<b>68.75</b>
<b>14/10/2008</b>	5	<b>228.52</b>
<b>23/10/2008</b>	4	<b>217.84</b>
<b>28/10/2008</b>	4	<b>371.48</b>
<b>12/11/2008</b>	5	<b>45.46</b>
<b>07/01/2009</b>	4	<b>198.48</b>
<b>25/02/2009</b>	3	<b>110.99</b>
<b>18/03/2009</b>	8	<b>354.73</b>
17/04/2009	3	<b>122.86</b>

La dinamica dei flussi cumulativi di N<sub>2</sub>O durante la coltura autunno-vernina del finocchio 2008/2009 è mostrata nella figura 4.23. I flussi cumulativi mostrano una tendenza ad aumentare all'inizio della coltura vegetale in seguito agli eventi di fertilizzazione per poi arrivare a saturazione in seguito all'impoverimento del substrato nel suolo. Questo è indice quindi di una dipendenza dei flussi dal substrato unitamente ai valori di WFPS e di temperatura del suolo, per i quali, in seguito alla seconda fertilizzazione si registrano dei valori molto bassi.



**Fig. 4.23** Curva cumulativa dei flussi di N<sub>2</sub>O durante la coltura autunno-vernina del finocchio 2008/2009. Le frecce indicano gli eventi di concimazione avvenuti prima del trapianto e durante la copertura vegetale.

## 4.1.2 CH<sub>4</sub>

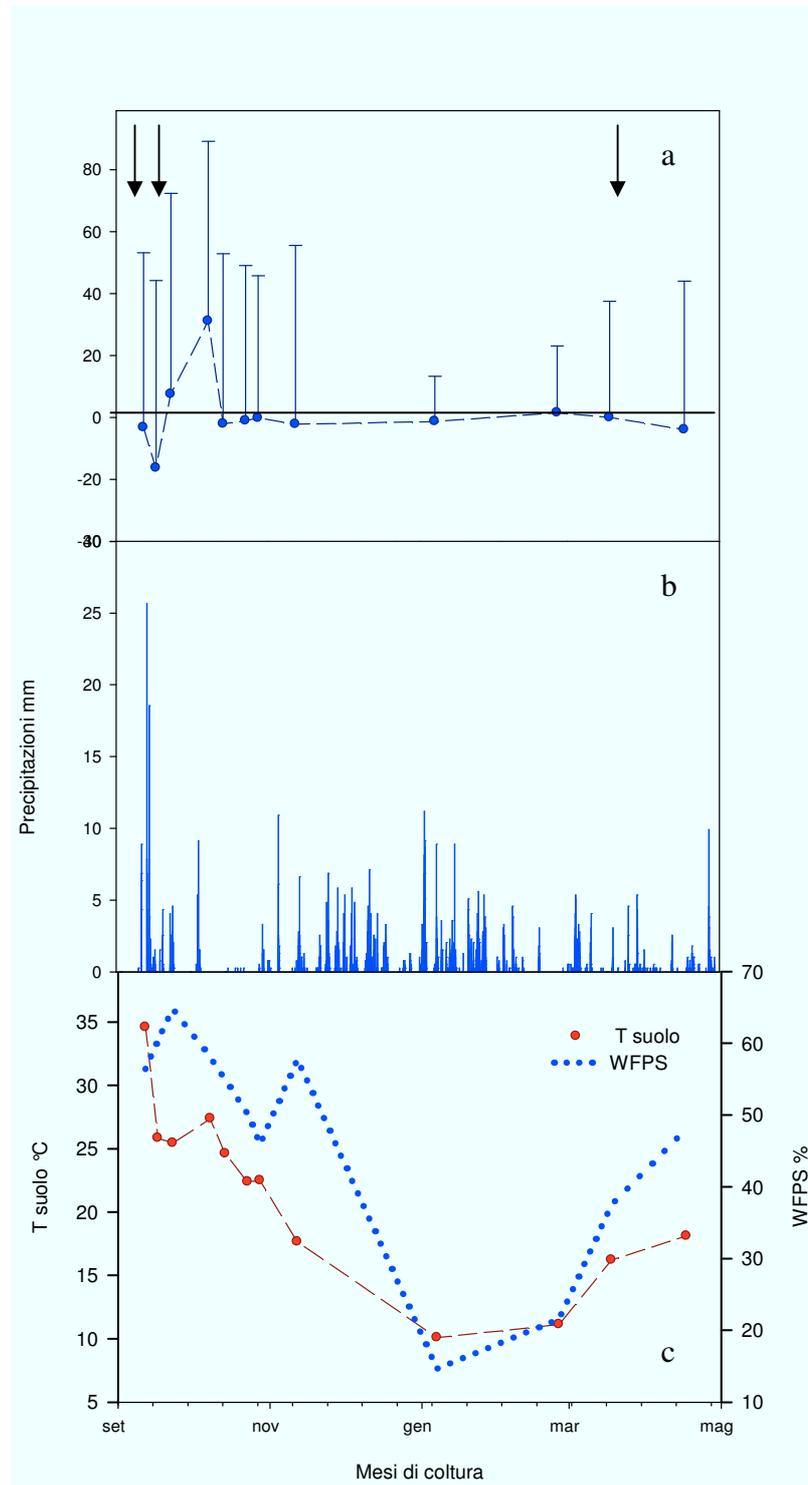
La dinamica dei flussi di metano durante la stagione colturale del finocchio 2008/2009 è mostrata in figura 4.24a ed è confrontata con la dinamica di precipitazioni (figura 4.24b), di WFPS e delle temperature del suolo (figura 4.24c). Non si osserva durante questa stagione colturale la vocazione del suolo a consumare metano come era evidente nelle colture precedentemente discusse. Si registra all'inizio ciclo colturale un evidente *uptake* di metano e in seguito alla fertilizzazione azotata un decremento di tale *uptake* seguito da una piccola emissione. La causa di questa riduzione è probabilmente dovuta alle copiose precipitazioni che hanno determinato valori di WFPS superiori al 60% che potrebbero aver limitato l'attività dei metanotrofi e creato condizioni favorevoli per

l'attività dei metanogeni. La figura 4.24 non mostra inoltre alcun tipo di sovrapposizione tra la dinamica degli scambi suolo-atmosfera di metano con quella delle temperature del suolo.

Nessuna relazione funzionale tra i flussi e le due variabili prese in esame è emersa dall'analisi statistica.

La dinamica dei flussi sembra quindi essere dipendente dal substrato, si osservano infatti decremento di *uptake* in corrispondenza di disponibilità di azoto e viceversa quando il suolo si impoverisce. I decrementi di *uptake* di metano non si osservano in corrispondenza di un aumentato contenuto di ammonio nel suolo .

Nella tabella 4.10 sono riportati i valori dei coefficienti di variazione calcolati durante la stagione autunno-vernina del finocchio. I valori di CV, il cui valore medio calcolato è risultato essere del 1027.87%, quindi molto superiore al 100%, oscillano notevolmente, ma raramente sono risultati essere inferiori al 100%. Molto elevata è quindi la



**Fig.4.24** Dinamiche nel tempo durante la coltura autunno-vernina del finocchio 2008/2009. a) Flussi di CH<sub>4</sub>. Le frecce indicano le concimazioni effettuate prima del trapianto del finocchio; la freccia in corrispondenza del mese di aprile indica lo spargimento del liquame effettuato dopo la raccolta del finocchio. Le barre di errore rappresentano l'errore standard. b) Precipitazioni. c) WFPS e temperatura del suolo.

variabilità spaziale riscontrata lungo il transetto preso in esame, già messa in evidenza dalle alte barre di errore riportate (figura 4.24). Si osserva quindi un suolo molto eterogeneo che per la presenza di micrositi anaerobici può ridurre la propria vocazione al consumo di metano. Anche questi dati quindi dimostrano l'effetto sinergico delle variabili sugli scambi suolo-atmosfera confermato dalla mancanza di modelli di regressione che attestino la dipendenza dei flussi dalle singole variabili prese in esame.

**Tab.4. 10 Coefficienti di variazione calcolati per i flussi di CH<sub>4</sub> durante la stagione colturale di finocchio (2008/2009)**

	<b>n</b>	<b>CV CH<sub>4</sub> (%)</b>
<b>12/09/2008</b>	5	<b>739.87</b>
<b>17/09/2008</b>	6	<b>224.72</b>
<b>23/09/2008</b>	3	<b>373.12</b>
<b>08/10/2008</b>	2	<b>148.75</b>
<b>14/10/2008</b>	5	<b>79.90</b>
<b>23/10/2008</b>	4	<b>69.78</b>
<b>28/10/2008</b>	4	<b>427.03</b>
<b>12/11/2008</b>	5	<b>60.08</b>
<b>07/01/2009</b>	4	<b>183.43</b>
<b>25/02/2009</b>	3	<b>477.39</b>
<b>18/03/2009</b>	8	<b>10084.15</b>
17/04/2009	<b>3</b>	<b>122.86</b>

## 5 Discussione

### **Effetto della gestione agricola sui flussi di N<sub>2</sub>O e di CH<sub>4</sub>**

Durante la coltivazione del mais 2007 è stato fornito azoto alla semina, ma la tendenza a produrre elevate concentrazioni di N<sub>2</sub>O è stata osservata dopo circa venti giorni da questo evento e dopo circa nove giorni dall'irrigazione. Dopo aver fornito un ulteriore apporto di azoto in copertura vegetale elevate concentrazioni di N<sub>2</sub>O sono state osservate dopo circa un mese dal questo evento in seguito a tre eventi di irrigazione. Analogamente durante il mais del 2008 sono state effettuate due concimazioni, una alla semina e l'altra in copertura con gli stessi tipi di fertilizzante impiegati l'anno precedente. In seguito a questi eventi sono stati osservati due picchi di emissione. Il primo dopo circa dieci giorni dalla concimazione e dopo circa una settimana dalla prima irrigazione; mentre il secondo picco è stato osservato dopo circa venti giorni dalla concimazione e dalla prima irrigazione. La coltivazione estiva del mais 2009 è partita un po' in ritardo rispetto alle colture precedenti, la semina infatti è avvenuta a metà giugno in corrispondenza della quale è avvenuta la prima concimazione, mentre la seconda fertilizzazione è avvenuta dopo circa un mese dopo, in copertura. Le emissioni più elevate monitorate durante questa coltivazione sono risultate essere di entità decisamente inferiore rispetto alle emissioni osservate durante le annate precedenti di mais. Anche in questo caso le emissioni più elevate sono state osservate in ritardo rispetto agli eventi di fertilizzazione: dopo circa due settimane dalla prima concimazione e dalla prima irrigazione. La fertilizzazione azotata e il contenuto di acqua al suolo sono i fattori che influenzano maggiormente la dinamica dei flussi.

I valori osservati sembrano concordare solo in parte con i dati di letteratura. McSwiney & Robertson (2005) infatti riportano in uno studio condotto in tre anni nel Michigan su un suolo coltivato a mais che in seguito all'utilizzo di un quantitativo non eccessivo di N impiegato per concimare (101 kg/ha) si è avuto come risultato una riduzione delle emissioni ( $83 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ), con l'aggiunta invece di 134 kg/ha di N il risultato è un'emissione di  $\text{N}_2\text{O}$  di  $1875 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Le emissioni osservate nel nostro studio sembrano concordare con quelle osservate da McSwiney & Robertson in seguito all'aggiunta di un quantitativo non eccessivo di N, mentre con l'aggiunta di un quantitativo maggiore di N risultano essere più basse. Si può ipotizzare che le emissioni più basse monitorate in questo lavoro in seguito a più elevati quantitativi di N forniti alla coltura sia da attribuire alla presenza nel fertilizzante impiegato per le tre coltivazioni di mais (2007, 2008, 2009) di un inibitore della nitrificazione, il 3,5-DMPP. Quest'ultimo viene impiegato in agricoltura con lo scopo di rallentare la trasformazione dell'azoto ammoniacale in azoto nitrico e permette così la massima efficienza di utilizzo dell'azoto da parte delle piante e la riduzione delle perdite per dilavamento e volatilizzazione. La presenza dell'inibitore potrebbe aver ritardato le emissioni più elevate in seguito agli eventi di fertilizzazione e di irrigazione ed inoltre potrebbe, come evidenziato dalla letteratura, aver causato una riduzione delle emissioni. Molti autori riportano che l'impiego di inibitori della nitrificazione causano una riduzione dei flussi di  $\text{N}_2\text{O}$  che vanno dal 30 al 90%; in particolare Weiske et al (2006) hanno osservato in seguito all'impiego di questo inibitore (3,5-DMPP) durante una coltivazione estiva di mais, riduzioni di  $\text{N}_2\text{O}$  di circa il 51%. Altri studi inoltre hanno riportato delle riduzioni di  $\text{N}_2\text{O}$  in seguito all'impiego dello stesso inibitore della

nitrificazione di circa il 41% (Pfab *et al.*, 2009). Oltre alla fertilizzazione, come accennato in precedenza, ruolo rilevante lo ha il contenuto di acqua nel suolo. Il primo risultato a favore di questa ipotesi è infatti che durante la coltura del mais del 2007 si registrano delle emissioni maggiori rispetto alle annate successive; maggiore è stato infatti l'apporto di acqua ricevuta dalla coltura del 2007.

In particolare, la coltivazione del mais 2009 è stata quella che ha ricevuto la minor quantità di acqua. Sono state registrate infatti delle emissioni decisamente più basse rispetto alle annate precedenti. Lee *et al.*, (2008) hanno riportato che elevate emissioni di N<sub>2</sub>O si osservano diversi giorni dopo la fertilizzazione azotata durante la stagione di crescita del mais. Gli stessi autori hanno evidenziato inoltre che in ambiente mediterraneo c'è un incremento generale dei flussi di N<sub>2</sub>O in seguito all'applicazione di fertilizzanti e dell'irrigazione seguita da flussi più piccoli nelle successive settimane.

L'incremento nelle emissioni che abbiamo osservato durante il monitoraggio in seguito ad ogni evento di irrigazione è stato seguito da una riduzione dei flussi le settimane seguenti. Questi risultati quindi mostrano che in ambiente mediterraneo le condizioni di umidità, che in estate sono influenzate dagli eventi di irrigazione, giocano un ruolo chiave per la perdita di N attraverso l'attività denitrificante e nitrificante (Forte, 2007). Differenti regimi di acqua causano dei cambiamenti significativi nelle emissioni di N<sub>2</sub>O da sistemi agricoli (Vallejo *et al.*, 2004).

Importantissimo è quindi considerare l'apporto di acqua in seguito alle applicazioni di fertilizzante. Dobbiè *et al* (1999) hanno infatti trovato delle correlazioni positive tra la quantità di piogge cadute dopo l'applicazione del concime ed i flussi. Raser *et al* (2005) hanno riportato che in seguito all'applicazione di N si ha una produzione di N<sub>2</sub>O a

WFPS  $\geq 70\%$ , e a basse temperature, condizioni che favoriscono il processo della denitrificazione. In ambiente mediterraneo è stato riportato che le temperature ottimali che favoriscono la produzione di  $N_2O$  non scendono sotto i  $20^\circ C$ , al di sotto dei quali sono stati registrati solo piccoli flussi, e non devono salire sopra i  $35^\circ C$ . Nel nostro studio raramente si raggiungono queste situazioni estreme: le basse temperature si registrano esclusivamente durante il periodo invernale, durante il quale non sono stati registrati flussi particolarmente elevati, in concomitanza dei quali i valori di WFPS non superano quasi mai il  $60\%$ . Altri studi hanno riportato che le emissioni di  $N_2O$  incrementano con l'aumento del contenuto di acqua nel suolo a causa del processo di denitrificazione, processo indotto da una diminuzione nella diffusione di  $O_2$  nel suolo (Ruser *et al.*, 2006; Flessa *et al.*, 1995; Mosier *et al.*, 1986).

Il WFPS da noi registrato durante tutte e cinque le colture monitorate non raggiunge mai valori superiori al  $60\%$ ; Tali valori di WFPS potrebbero quindi aver determinato i valori più bassi osservati nel nostro studio rispetto a quelli osservati in altri sistemi.

La produzione di  $N_2O$  nel nostro caso potrebbe quindi essere dovuta principalmente al processo della nitrificazione. Infatti come riportato da Granli & Bockman (1994) un'appropriata pratica irrigativa che determina un uso efficiente dell'acqua, evitando quindi un'eccessiva umidità associata ad una riduzione dell'air-filled pore spaces può minimizzare il potenziale per le emissioni di  $N_2O$ , quindi dei valori di WFPS che incrementano fino al  $60\%$  tendono a promuovere la nitrificazione. Durante i tre anni di monitoraggio è stato possibile evidenziare delle relazioni tra queste variabili ma significative sono risultate solo quelle tra i flussi di  $N_2O$  ed il WFPS durante il mais 2008 e durante la coltivazione invernale del finocchio, durante la quale, sono emerse

relazioni funzionali tra i flussi e la temperatura del suolo in condizioni di WFPS > 50 e tra i flussi e il WFPS a temperature più basse dei 20 °C.

L'impiego dell'inibitore della nitrificazione, che dovrebbe determinare una maggiore disponibilità di ammonio nel suolo, potrebbe favorire la riduzione del consumo di CH<sub>4</sub>.

L'ammonio, infatti, sembra avere un'azione inibente sul consumo di metano competendo con esso per l'attività ossidativa dell'enzima metano-monossigenasi.

Durante il monitoraggio effettuato nel nostro studio sono state osservate in seguito agli eventi di fertilizzazioni delle riduzioni dell'*uptake* di metano

Butterbach-Bahl and Papen (2002), riportano che le basse concentrazioni di NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e di NO<sub>3</sub><sup>-</sup> favoriscono l'ossidazione del metano e quindi che la disponibilità di N inorganico determina una riduzione dell'*uptake* di metano. Questa affermazione ha trovato riscontro nel nostro studio in particolar modo durante la coltivazione del mais 2008. Sono risultate significative le relazioni positive tra i flussi di metano con il contenuto di azoto nitrico e azoto ammoniacale, in particolare quest'ultima correlazione è risultata significativa per valori di WFPS maggiori del 45 %.

Altra causa che potrebbe determinare una riduzione dell'*uptake* sono le irrigazioni o le abbondanti precipitazioni che creando condizioni maggiori di anaerobiosi potrebbero ridurre l'attività dei metanotrofi e creare le condizioni adatte per l'attività dei metanogeni.

Kaller & Reiners (1994) hanno trovato una relazione lineare tra il tasso di ossidazione del metano e il valore di diffusività calcolato dalle misure di WFPS del suolo. Sono stati pubblicati diversi modelli (Potter *et al.*, 1996) che mostrano che la diffusività del gas è il fattore che predice l'ossidazione massima del metano in suoli ben aerati; quando però il suolo è troppo drenato l'attività microbica può essere inibita (Dobbie & Smith, 1996).

In un altro studio, condotto da Castaldi et al (2005) per un sito forestale è riportato che l'ossidazione del metano è favorita in condizioni di bassa umidità e di basse temperature. Nel nostro studio gli uptake più evidenti di metano sono stati osservati in concomitanza di bassi valori di SWC e, durante le coltivazioni autunno-vernine, anche in concomitanza di basse temperature. I modelli di regressione non sempre hanno confermato queste ipotesi a causa dell'azione sinergica dei differenti fattori.

Le emissioni di N<sub>2</sub>O monitorate durante le coltivazioni estive di mais sono state notevolmente influenzate dalle colture autunno-vernine che le hanno precedute. I flussi medi registrati durante la coltivazione del mais 2007 sono risultati essere stati più elevati rispetto a quelli del mais 2007 e del mais 2008. La coltivazione estiva del 2007 infatti è stata preceduta dalla coltivazione autunno-vernina del finocchio e le lavorazioni che l'hanno preceduta hanno previsto un'aratura, quindi una lavorazione profonda. Inoltre il finocchio precedentemente piantato non è stato raccolto ed è stato quindi interrato durante l'aratura. La coltivazione autunno-vernina precedente al mais 2008 è stata la coltura mista di trifoglio-loglietto raccolta prima delle lavorazioni del terreno che si sono limitate in questo caso ad una fresatura e rippatura, lavorazioni più superficiali. La coltura estiva del mais 2009 è stata preceduta invece dalla coltivazione del finocchio come nel 2007. In questo caso, però, il finocchio è stato raccolto e le lavorazioni che hanno preceduto la coltura estiva sono state, come nel 2008, di fresatura e rippatura.

Questo potrebbe aver determinato un apporto di C organico al suolo molto più elevato nel 2007 rispetto a quello del 2008 e del 2009. Da uno studio condotto da Mejide et al nel 2007, in Spagna, è risultato che le emissioni di N<sub>2</sub>O, provenienti da un suolo

coltivato a mais, sono notevolmente elevate a causa dell'elevato contenuto di carbonio dovuto all'impiego in campo di residui vegetali. Nel nostro studio i valori di flusso medio registrati nel 2007 sono essere stati infatti maggiori rispetto a quelli osservati nelle annate seguenti. Grant *et al.*, (2006) hanno osservato che c'è un effetto sulle emissioni di N<sub>2</sub>O dell'uso di fertilizzante corrente e quello usato in passato. I fattori di emissione sono dovuti infatti al fertilizzante applicato e alla capacità del sistema di assorbire l'N in eccesso. Questa capacità potrebbe essere stimata dalla misura dell'N presente nei residui vegetali e dalla stima di N organico nel suolo che cambia da annata in annata, più che dalla quantità di N aggiunto mediante i fertilizzanti dato che la quantità richiesta per la stessa coltura risulta essere costante. La letteratura quindi conferma i risultati da noi osservati. In tabella 5.1 sono riportati i fattori di emissione (EF1) calcolati per le cinque colture monitorate dal 2007 al 2009. L'EF1 del mais 2007 risulta essere maggiore di quello del 2008 e del 2009. I flussi medi registrati durante la coltivazione del finocchio risultano essere più bassi rispetto a quelli osservati durante le coltivazioni estive del mais 2007 e 2008. Il fattore di emissione calcolato per la stagione colturale del finocchio risulta essere più basso rispetto a quello calcolato per il mais 2007 e 2008, mentre è risultato essere più elevato di quello del mais 2009 probabilmente a causa del fatto che le emissioni medie osservate durante il mais 2009 sono risultate essere più basse in seguito ad un minor apporto idrico nonostante una quantità di N impiegato decisamente maggiore. I valori di EF1 più bassi sono stati registrati durante la coltura mista di loglietto e trifoglio; l'unico apporto di N alla coltura è avvenuto mediante lo spargimento in campo di letame e di liquame avvenuto prima della semina; i valori di flusso medi più bassi osservati durante questa stagione colturale sono probabilmente determinati dalla minore quantità di N fornito alla coltura. Tutti i valori di EF1 osservati

durante questi tre anni di monitoraggio mostrano che in ambiente mediterraneo le emissioni sono di valore inferiore, come riportato anche da altri studi condotti in ambiente mediterraneo (Forte et al., 2009), rispetto ai valori osservati in altri ambienti; questi valori di EF1 risultano essere al di sotto dell'1%, valore di riferimento riportato dall'IPCC *guideline* del 2006. Questo differente valore probabilmente è dovuto alle condizioni climatiche tipiche di questo ambiente caratterizzato da inverni miti ed estati aride durante le quali bisogna ricorrere all'impiego di irrigazione per consentire alle colture di crescere.

**Tab.5.1 Valori di EF1 (fattore di emissione) calcolati per l' $N_2O$  durante le cinque colture monitorate e valore di riferimento riportato dall'IPCC (2006)**

	<i>EF1 N<sub>2</sub>O</i>
<i>Mais 2007</i>	<b>0.46</b>
<i>Loglietto-trifoglio 2007-2008</i>	<b>0.032</b>
<i>Mais 2008</i>	<b>0.26</b>
<i>Finocchio 2008-2009</i>	<b>0.13</b>
<i>Mais 2009</i>	<b>0.014</b>
<i>IPCC 2006</i>	<b>1</b>

Nella tabella 5.2 sono riportati i valori di GWP, stimati per le cinque colture monitorate nei tre anni di questo studio. Stimare il valore di Global Warming Potential dei due gas monitorati è fondamentale per valutare l'influenza del tipo di gestione attuata dall'azienda. Si evidenzia infatti, come riportato in letteratura da Mosier et al, (2007), che un tipo di lavorazione intensiva determina un'emissione maggiore di N<sub>2</sub>O dal suolo e una riduzione del consumo di metano; durante la coltura estiva del mais 2009 e quelle autunno-vernina di loglietto e trifoglio e del finocchio il valore di GWP osservato per entrambi i gas è risultato essere più basso rispetto a quelli osservati durante le colture di mais 2007 e 2008. Durante la coltura del mais 2008 il valore di GWP dell'N<sub>2</sub>O registrato risulta, sempre a conferma di quanto riportato da Mosier et al., (2008), minore rispetto al valore osservato l'anno precedente. Questi dati sono un'ulteriore conferma del fatto che il tipo di alternanza colturale influenza notevolmente il flusso in entrata o in uscita di questi due gas (Borbe et al., 2007). I valori riportati in letteratura (Mosier et al., 2007) per una coltivazione di mais alternata a soia e a mais sono in accordo con i valori riportati per il mais 2007 e 2008.

**Tab. 5.2 Valori netti di Global Warming Potential per il sito sperimentale di Borgo Cioffi (2007-2007) e di Fort Collins (2002-2004)**

	<b>N<sub>2</sub>O Kg CO<sub>2</sub> equiv</b>	<b>CH<sub>4</sub> Kg CO<sub>2</sub> equiv</b>
<b>Mais 2007</b>	<b>995.33</b>	<b>-7.09</b>
<b>Loglietto-trifoglio 2007-2008</b>	<b>43.37</b>	<b>-3.91</b>
<b>Mais 2008</b>	<b>326.36</b>	<b>-0.14</b>
<b>Finocchio 2008-2009</b>	<b>165.66</b>	<b>0.70</b>
<b>Mais 2009</b>	<b>30.68</b>	<b>-16.27</b>
<b>Soia-mais no till (<i>Mosier et al,2007</i>)</b>	<b>990</b>	<b>-2.7</b>
<b>Mais –mais no till (<i>Mosier et al, 2007</i>)</b>	<b>660</b>	<b>-3.3</b>

## 6 Conclusioni

Sulla base dei risultati ottenuti si può concludere che:

- Le dinamiche dei flussi di  $N_2O$  e  $CH_4$  monitorate durante l'alternarsi di colture autunno-verino-estive nei tre anni di studio sono risultate essere confrontabili con quelle riportate in altri studi condotti in sistemi simili.
- La gestione aziendale e le variabili climatiche influenzano gli scambi suolo-atmosfera di  $N_2O$  e di  $CH_4$ .
- Esiste un effetto sinergico del contenuto idrico e del substrato sull'entità dei flussi confermato dal fallimento dei modelli di regressione e dalla notevole variabilità spaziale.
- A parità di management sono state riscontrate tra differenti colture e durante annate differenti tra le stesse tipologie colturali differenze nelle entità dei flussi dovute all'alternanza colturale e al differente apporto di sostanza organica resa disponibile alla coltura.
- Si può ipotizzare un effetto inibente dell'ammonio sulla capacità del suolo a consumare metano (Stuedler et al., 1994),.
- L'inibitore della nitrificazione può essere responsabile della riduzione dei flussi di  $N_2O$  (Weiske et al., 2006; Pfab et al., 2009).
- Una gestione "sostenibile" intesa come la massima ottimizzazione delle proprie risorse ed un efficace sfruttamento delle potenzialità del campo può determinare valori di GWP più bassi rispetto a quelli osservati in letteratura.
- I valori di Emission Factor, come riportato da altri studi condotti in ambiente mediterraneo (Forte et al., 2009) risultano essere inferiori rispetto al valore

dell'1% riportato dal'IPCC. Emerge quindi l'esigenza di rivedere e ricreare degli algoritmi specifici dedicati alle differenti situazioni.

- Miglioramento delle modalità di campionamento allo scopo di implementare il *dataset* mediante misure effettuate con un sistema che effettui un monitoraggio in continuo e in automatico che consenta di valutare le escursioni termiche tra giorno e notte per poter così meglio evidenziare gli eventi di fertilizzazione, di irrigazione e i fattori climatici in risposta ai quali si registrano i picchi di emissione.

## Bibliografia

**Abbasi M.K. & Adams W.A., 1998.** *Loss of nitrogen in compacted grassland soil by simultaneous nitrification and denitrification.* Plant and Soil, 200: 265-277.

**Abbasi M.K. & Adams W.A., 2000.** *Gaseous N emission during simultaneous nitrification-denitrification associated with mineral N fertilization to a grassland soil under field conditions.* Soil Biology and Biochemistry, 32: 1251-1259.

**Arcara P.G., Gamba C., Bidini D., Marchetti R., 1999.** *The effect of urea and pig slurry fertilization on denitrification, direct nitrous oxide emission, volatile fatty acids, water-soluble carbon and anthrone-reactive carbon in maize-cropped soil from Po plain (Modena, Italy).* Biology and Fertility of Soils, 29: 270–276.

**Adviento-Borbe M.A.A., Haddix M.L., Blinder D.L., Walters D.T., Dobermann A., 2007.** *Soil greenhouse gas fluxes and global warming potential in four high-yielding maize systems.* Global Change Biology, 13: 1972–1988.

**Bedard-Haughn A., Matson A.L., Pennock Dan J., 2006.** *Land use effects on gross nitrogen mineralization, nitrification, and N<sub>2</sub>O emissions in ephemeral wetlands.* Soil Biology and Biochemistry, 38: 3398-3406.

**Betts R.A., Falloon P.D., Goldewijk K.K., Ramankutty, N., 2007.** *Biogeophysical effects of land use on climate: model simulations of radiative forcings and large-scale temperature change.* Agricultural and Forest Meteorology, 142: 216-233.

**Boeckx P., & Cleemput O.W. 2001.** *Estimates of N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> fluxes from agricultural lands in various regions in Europe.* Nutrient Cycling in Agroecosystem, 60: 35-47.

**Borken W. & Brumme, R., 1999.** *Site variation in methane oxidation as affected by atmospheric deposition and type of temperate forest ecosystem,* Global Biogeochem. Cycles, 13: 493–501.

**Borken W., Gründel S. and Beese F., 2000.** *Potential contribution of Lumbricus terrestris L. to carbon dioxide, methane and nitrous oxide fluxes from a forest soil,* Biology and Fertility of Soils, 32: 142-148.

**Bowman A.F., 1990.** *Exchange of greenhouse gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere.* pp.61-127. In *Soil and the Greenhouse Effect.* Bowman A.F. (eds). John.

**Bouwman A.F., 1994.** *Method to estimate direct nitrous oxide emissions from agricultural soils.* Report 773004004, National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, The Netherlands.

**Bouwman A.F., Boumans L.J.M., Batjes N.H. 2002.** *Emissions of N<sub>2</sub>O and NO from fertilized fields:summary of available measurement data.* Global Biogeochemistry Cycles 16(4): 6-1 to 6-13.

**Bowman A.F., Boumans L.J.M. and Batjes N. H., 2002b.** *Estimation of global NH<sub>3</sub> volatilization loss from synthetic fertilizers and animal manure applied to arable lands and grasslands.* Global Biogeochemical Cycles, 16(2): 1024-1029

**Bremner J.M., 1997.** *Sources of nitrous oxide in soils.* Nutrient Cycling in Agroecosystems 49: 7-16.

**Butterbach-Bahl K. & Papen H., 2002.** *Four years continuous record of CH<sub>4</sub>-exchange between the atmosphere and untreated and limed soil of a N-saturated spruce and forest ecosystem in Germany.* Plant and Soil, 240: 77-90.

**Campbell C.A., Selles F., Lafond G.P., Mc Conke B.G., Hahn D., 1998.** *Effect of crop management on C and N long-term crop rotations after adopting no-tillage management: Comparison of soil sampling strategies.* Canadian Journal of Soil Science, 78: 155-162.

**Cicerone R.J. & Oremland R.S., 1988.** *Biogeochemical aspects of atmospheric methane.* Global Biogeochemical Cycles, 2: 299-327.

**Crutzen P. J., 1981.** *Atmospheric chemical process of the oxides of nitrogen, including nitrous oxide.* In *Denitrification, Nitrification and Atmospheric Nitous Oxide* (C.C. Delwiche, ed.), 17-44.

**Conen F., Dobbie K.E., Smith K.A., 2000.** *Predicting N<sub>2</sub>O emissions from agricultural land through related soil parameters.* Global Change Biology, 6: 417-426.

**Castaldi S. and A. Fierro. (2005).** *Soil-atmosphere methane exchange in undisturbed and burned Mediterranean shrubland of Southern Italy.* Ecosystems 182-190.

**Conrad R., 1989** Control of methane production in terrestrial ecosystems. In: Andreae MO, Schimel DS (eds) Exchange of trace gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere. Dahlem Konferenzen. Wiley, Chichester, 39–58

**Conrad R., 1996.** *Soil microorganisms as controllers of atmospheric trace gases (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, OCS, N<sub>2</sub>O, and NO).* Microbiology and Molecular Biology Reviews, 12: 1996, 609-640, Vol 60, No. 4, American Society for Microbiology.

**Davidson E.A., 1991.** *Fluxes of nitrous oxide and nitric oxide from terrestrial ecosystems.* In J.E. Rogers & W. B. Whitman Eds. *Microbial production and*

*consumption of greenhouse gases: methane, nitrogen oxides and halomethanes.*

American Society for Microbiology Washington DC, 219-235.

**Davidson E.A., 1992.** *Sources of nitric oxide and nitrous oxide following wetting of dry soil.* Soil Science Society of America Journal 56: 95-102.

**Del Grosso S. J., Parton W. J., Mosier A.R., Walsh M.K., Ojima D.S., Thornton P.E., 2006.** *DAYCENT National Scale Simulations of N<sub>2</sub>O Emissions from Cropped Soils in the USA.* Journal of Environmental Quality 35: 1451-1460

**Di Tommasi P., 2003.** *Carbon fluxes and evotranspiration of a Mediterranean agroecosystem in Southern Italy.* Ph.D. Dissertation, Università degli Studi di Napoli Federico II, Naples.

**Dobbie K.E., McTaggart I.P., Smith, K.A., 1999.** *Nitrous oxide emissions from intensive agricultural systems: variations between crops and seasons, key driving variables, and mean emission factors.* Journal of Geophysical Research, 104: 26891-26899.

**Dobbie K.E., & Smith K.A., 1996.** *Comparison of CH<sub>4</sub> oxidation rates in woodland, arable and set aside soils.* Soil Biology and Biochemistry, 28: 1357-1365

**Etheridge D.M., Steele, L.P., Francey R.J., Langenfelds R.L., 1998.** *Atmospheric methane between 1000 A.D. and present: Evidence of anthropogenic emissions and climatic variability,* Journal of Geophysical. Research, 103: 15979–15993.

**FAO & IFA, 2001.** *Global estimates of gaseous emissions of NH<sub>3</sub>, NO and N<sub>2</sub>O from agricultural land.* International Fertilizer Industry Association and Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.

**Fireston M. K., 1982.** *Biological Denitrification.* Agronomy Monograph, 22: 289–320

- Firestone M.K. and Davidson E.A., 1989.** *Microbiological basis of NO and N<sub>2</sub>O production and consumption in soil.* in Andreae M.O. and Schimel D.S. (eds.). *Exchange of trace gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere.* John Wiley e Sons Ltd., Chichester. 7-21
- Flessa H., Dörsch P. and Beese F., 1995.** *Seasonal variation of N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> fluxes in differently managed arable soils in southern germany.* Journal Geophysical Research, 100: 23115-23124.
- Focht D.D., 1974.** *The effect of pH, temperature and aeration on the production of nitrous oxide and gaseous nitrogen- a zero order kinetic model.* Soil Science 118: 173-179.
- Forte A., 2006.** Denitrifier and nitrifier activities and N<sub>2</sub>O emission of fine and textured soil of a Mediterranean irrigated cropland in southern Italy. Ph.D. Dissertation, Università degli Studi di Napoli “Federico II”.
- Forte A., Rioldino M., Fierro A., Virzo A., Fagnano M., Fiorentino N., Spaccini R., Piccolo A., Ranucci S., Ottaiano L., Di Tommasi P., Oliva M., Vitale L., Magliulo V., Bertolini T., 2009.** *N<sub>2</sub>O Emissions from two mediterranean agricultural soils with similar sub-optimal irrigation regime and different n-input management.* In Grignani C., Acutis M., Zavattaro L., Bechini L., Bertora C., Marino Gallina P., Sacco D. (Eds). Proceedings of the 16th Nitrogen Workshop-Connecting different scales of nitrose use in agricultural. 28<sup>th</sup> June-1<sup>st</sup> July 2009, Turin, Italy, 197-198.
- Goodroad L.L. & Keeney D.R., 1984.** *Nitrous oxide production in aerobic soils under varying pH, temperature and water content.* Soil Biology and Biochemistry, 16: 39-43.
- Granli M.T. & Bøckman O.C., 1994.** *Nitrous oxide from agriculture.* Norwegian Journal Agricultural Science Supplement, 12: 128.

**Hansen S., Mæhlum J.E., Bakken L.R., 1993.** *N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> fluxes in soil influenced by fertilization and tractor traffic.* Soil biology and biochemistry, 25:621-630

**Haynes R. J., 1986.** *Nitrification.* In: Haynes R.J. Ed. *Mineral Nitrogen in the Plant-Soil System.* John Wiley & Sons. 127-165

**Hogan K.B., 1993.** *Methane reductions are a cost-effective approach for reducing emissions of greenhouse gases.* In: van Amstel AR (ed) *Methane and Nitrous Oxide: Methods in National Emissions Inventories and Options for Control.* RIVM Report No. 481507003. Bilthoven, the Netherlands. 187–201

**Hooper D.U., Vitousek P.M., 1997.** *The Effects of Plant Composition and Diversity on Ecosystem Processes.* The American Association for the Advancement of Science , 277: 1302-1305.

**Hochstein L.I. & Tomlinson G.A., 1988.** *The Enzymes Associated with Denitrification.* Annual Review of Microbiology, 42: 231-261

**IPCC, 2006.** 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme, Eggleston H.S., Buendia L., Miwa K., Ngara T. and Tanabe K. (eds). Published: IGES, Japan.

**IPCC, 2007.** Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave].

**Lee J., Hopmans J.W., Kessel C.V., King A.P., Evatt K.J., Louie D., Rolston D.E., Six J., 2009.** *Tillage and seasonal emissions of CO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>O and NO across a seed bed and at the field scale in a Mediterranean climate.* Agriculture, Ecosystems and environments, 129: 378-390. Keeney D.R.; Sahrawat K.L., Adams S.S., 1985. *Rate of*

*Aerobic Nitrogen Transformations in Six Acid Climax Forest Soils and the Effect of Phosphorus and CaCO<sub>3</sub>*. *Forest Science*, 31: 680-684.

**King G.M. & Schnell S., 1994.** *Effect of increasing atmospheric methane concentration on ammonium inhibition of soil methane consumption*. *Nature* 370: 282-284.

**King G.M. & Schnell S. 1998.** *Effects of Ammonium and Non-Ammonium Salt Additions on Methane Oxidation by Methylosinus trichosporium OB3b and Maine Forest Soils*. *Applied and Environmental Microbiology*. Jan. p. 253–257.

**Kroeze C., Mosier A. and Bouwman L., 1999.** *Closing the global N<sub>2</sub>O budget: a retrospective analysis 1500-1994*. *Global Biogeochemical Cycling*. 13: 1-8.

**Maljanen M., Hytönen J., Martikainen P.J., 2001.** *Fluxes of N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> on afforested boreal agricultural soils*, in *Plant and soil journal*, Volume 231, Number 1 / April, 2001, Springer Netherlands, pp. 113-121.

**Mancinelli R.L, 1995.** *The Regulation of Methane Oxidation in Soil*. *Annual Reviews in Microbiology*, 49: 581-605.

**McSwiney C. P., & Robertson G.P., 2005.** *Nonlinear response of N<sub>2</sub>O flux to incremental fertilizer addition in a continuous maize (Zea mays L.) cropping system*. *Global Change Biology*, 11: 1712 – 1719.

**Mosier A.R., Guenzi W.D., Schweizer E.E., 1986.** *Soil Losses of Dinitrogen and Nitrous Oxide from Irrigated Crops in Northeastern Colorado*. *Soil Science Society of America Journal*, 50: 344-348.

**Mosier A.R., 1998.** *Soil processes and global change*. *Biology and Fertility of Soils* 27:221-229.

**Mosier A.R., Shimel D.S., Valentie D.W., Bronson K.F., Parton W., 1991.** *Methane and nitrous oxide fluxes in native, fertilized and cultivated grasslands.* Nature 350: 330-332.

**Mosier A.R., Bleken M.A., Chaiwanakupt P., Ellis E.C., Freney J.R., Howarth R.B., Matson P.A., Minami K., Naylor R., Weeks K., Zhu Z.L. 2001.** *Policy implications of human accelerated nitrogen cycling.* Biogeochemistry 52: 281–320.

**Mosier A.R., Halvorson A.D., Reule C.A., Liu X.J., 2006.** *Net Global Warming Potential and Greenhouse Gas Intensity in Irrigated Cropping Systems in Northeastern Colorado.* Journal of Environmental Quality, 35: 1584-1598.

**Mosier A.R. , Kaye J.P. , Burke I.C. and Guerschman J.P., 2007.** *Methane and nitrous oxide fluxes from urban soils to the atmosphere,* Ecological Applications, 14: 975-981.

**Mosquera J., Hol J.M.G., Rappoldt C., Dolfen, J., 2007.** *Precise soil management as a tool to reduce CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O emissions from agricultural soils.* 42. Report 28 of Animal Science Group of Wageningen University. Communication Services (<http://library.wur.nl/>).

**Nielsen N.E., Jensen L.S., Mueller T., Tate K.R., Ross D.J., Magid N.J., 1996.** *Soil surface CO<sub>2</sub> flux as an index of soil respiration in situ: A comparison of two chamber methods,* Soil biology and biochemistry, 28: 1297-1306.

**Nyborg M., Solberg E.D., Izaurrealde, R.C., Malhi, S.S., Molina-Ayala M., 1995.** *Influence of long-term tillage, straw and N fertilizer on barley yield, plant-N uptake and soil-N balance.* Elsevier Science.

**Potter C.S., Davidson E.A. and Verchot L.V. 1996.** *Estimation of global biogeochemical controls and seasonality in soil methane consumption* Chemosphere, Elsevier, 32: 2219-2246.

**Pfab H., Ruser R., Palmer I., Fiedler S., Buegger F., Muller T., 2009.** *N<sub>2</sub>O Emissions from a high N-Input system as influenced by fertilizer amount and type.* In Grignani C., Acutis M., Zavattaro L., Bechini L., Bertora C., Marino Gallina P., Sacco D. (Eds) Proceedings of the 16th Nitrogen Workshop-Connecting different scales of nitrose use in agricultural. 28<sup>th</sup> June-1<sup>st</sup> July 2009, Turin, Italy, 197-198.

**Priemé A. and Christensen S., 1997.** *Seasonal and spatial variation of methane oxidation in a Danish spruce forest.* Soil Biology and Biochemistry, 29: 1165-1172.

**Ranucci S., Ottaiano I., Bertolini T., Di Tommasi P., Oliva M., Vitale L., Forte A., Magliulo V., Fierro A., 2009.** *N<sub>2</sub>O Emissions from maize crop in Southern Italy.* In Grignani C., Acutis M., Zavattaro L., Bechini L., Bertora C., Marino Gallina P., Sacco D. (Eds). Proceedings of the 16th Nitrogen Workshop-Connecting different scales of nitrose use in agricultural. 28<sup>th</sup> June-1<sup>st</sup> July 2009, Turin, Italy, 197-198.

**Reiners W.A., Keller M., 1994.** *Soil-Atmosphere Exchange of Nitrous Oxide, Nitric Oxide, and Methane Under Secondary Succession of Pasture to Forest in the Atlantic Lowlands of Costa Rica.* Global Biogeochemical 8: 399-409.

**Robertson G.P., Groffman P.M., 2007.** *Soil Microbiology, Ecology, and Biochemistry*, Ed. Eldor

**Rosenkranz P., Brüggermann, Papen H., Xu Z., Sefert G., Butterbach-Bahl K., 2006.** *N<sub>2</sub>O, NO and CH<sub>4</sub> exchange, and microbial N turnover over a Mediterranean pine forest soil.* Biogeosciences, 3: 121-133.

**Rosenzweig C. & Hillel D., 2000.** *Soils and Global Climate Change: Challenges and Opportunities*, Soil Science 165: 7-56.

**Ruser, R., Flessa, H., Schilling, R., Steidl, H., Beese, F., 1998.** *Soil compaction and fertilization effects on nitrous oxide and methane fluxes in potato fields.* Soil Science Society of America Journal, 62: 1587-1595.

**Ruser R., Flessa H., Russow R., Schmidt G., Buegger F., J.C. Munch, 2006.**

*Emission of N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> from soil fertilized with nitrate: effect of compaction, soil moisture and rewetting.* Soil Biology and Biochemistry, 38: 263-274.

**Schimel J.P. , Sugai S.F., 1993.** *Decomposition and biomass incorporation of <sup>14</sup>C-*

*labeled glucose and phenolics in taiga forest floor: effect of substrate quality, successional state, and season.* Soil Biology and Biochemistry, 25: 1379-1389.

**Sehy U., Ruser R., Munch J.C., 2003.** *Nitrous oxide fluxes from maize fields:*

*relationship to yield, site-specific fertilization, and soil conditions.* Agriculture,

Ecosystems and Environment, 99: 97-111.

**Segers R., 1998.** Methane production and methane consumption: a review of processes

underlying wetland methane fluxes. *Biogeochemistry Journal*, 41: 23-51.

**Six J., Jastrow J.D., 2002.** *Soil organic matter turnover.* In: Lal R (eds) Encyclopedia

of Soil Science. Marcel Dekker, Inc., New York, 936–942.

**Skiba U.A. & Smith K.A., 1993.** *Nitrification and denitrification as sources of nitric oxide and nitrous*

*oxide in a sandy loam soil.* Soil Biology and Biochemistry. 25: 1527-1536.

**Smith C. J. and Patrik W. H., 1983.** *Nitrous oxide emissions as affected by alternate*

*anaerobic and aerobic conditions from soil suspensions enriched with (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.* Soil

Biolo. Biochem. 15: 693-696.

**Smith P. , Milne R., Powlson D.S., Smith J.U., Falloon P., Coleman K., 2000.**

*Revised estimates of the carbon mitigation potential of UK agricultural land,* in Soil

Use and Management journal, British Society of Soil Science.16: 293 - 295

**Smith K.A. & Dobbie K.E. , 2001.** *The impact of sampling frequency and sampling*

*times on chamber-based measurements of N<sub>2</sub>O emissions from fertilized soils.* Global

Change Biology, 7: 933-945.

**Solberg E.D, Nyborg, M., Laidlaw J.W., Malhi S.S., 1997.** Denitrification and nitrous oxide emissions from a black chernozemic soil during spring thaw in Alberta.

*Canadian Journal of Soil Science*, 77: 153-160.

**Solomon D., Fritzsche F., Lehmann J., Tekalign M., and Zech W., 2002.** *Soil Organic Matter Dynamics in the Subhumid Agroecosystems of the Ethiopian Highlands, Evidence From Natural C Abundance and Particle-Size Fractionation.* Soil Science Society of America Journal, 66: 969-978.

**Stuedler P.A., Bowden R.D., Melillo., Aber J.D., 1989.** Influence of nitrogen fertilization on methane uptake in temperate forest soils. *Nature* 341: 314-316.

**Suzuky I., Kwok S.C., 1981.** *A partial resolution and reconstitution of the ammonia-oxidizing system of Nitrosomonas europaea: role of cytochrome c<sub>554</sub>.* Biochemistry and cell Biology.

**Subbarao G., Ito O.; Sahrawat, K., Berry, W., Nakahara, K., Ishikawa T., Watanabe T., Suenaga K., Rondon M., Rao I., 2006.** *Scope and Strategies for Regulation of Nitrification in Agricultural Systems—Challenges and Opportunities.* Critical Reviews in Plant Sciences, 25: 303-335.

**Teira-Esmatges MR, Van Cleemput O., Porta -Casanellas J., 1998.** Fluxes of Nitrous Oxide and Molecular Nitrogen from Irrigated Soils of Catalonia Spain. *Journal Environmental of Quality*, 27: 687-697 .

**Tsang D.C.Y. and Suzuki I., 1982.** *Cytochrome c-554 as a possible donor in the hydroxylation of ammonia and carbon monoxide in Nitrosomonas europaea.* Canadian Journal of Biochemistry. 60: 1018-1024.

**Vallejo A., Diez J.A., Lopez-Valdivia L.M., Cartagena M.C., Tarquis A., Hernàiz P., 2004.** *Denitrification from an irrigated soil fertilized with pig slurry under Mediterranean conditions.* Biol. Fertil. Soils, 40: 93-100.

**Wang F. L., Alva A. K., 1996.** *Leaching of Nitrogen from Slow-Release Urea Sources in Sandy Soils.* Soil Science Society of America Journal, 60: 1454-1458.

**Weiske A, Vabitsch A., Olesen J.E., Schelde K., Michel J., Friedrich R. and Kaltschmitt M., 2006.** *Mitigation of greenhouse gas emissions in European conventional and organic dairy farming.* Agriculture, Ecosystems and Environment, 112,; 221-2321.

**Wilts A.R., Reicosky D.C., Allmaras R.R., Clapp C.E., 2004.** *Long-Term Corn Residue Effects, Harvest Alternatives, Soil Carbon Turnover, and Root-Derived Carbon.* Soil Science Society of America Journal, 68: 1342-1351.

