



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÀ DI AGRARIA

Dipartimento di Agronomia Ambientale e Produzioni Vegetali

TESI DI LAUREA IN SCIENZE E TECNOLOGIE AGRARIE

***CURVE DI ADSORBIMENTO IN FOSFORO DI SUOLI
SOGGETTI A DIVERSE FERTILIZZAZIONI NEL LUNGO
PERIODO***

Relatore:

Prof. *Francesco Morari*

Correlatori:

Prof.ssa *Serenella Nardi*

Prof. *Antonio Berti*

Dott. *Diego Pizzeghello*

Laureando:

Christian Rancan

Matricola № 606594 - TG

ANNO ACCADEMICO 2011 / 2012

Indice

1	INTRODUZIONE.....	5
1.1	Premessa	5
1.2	Fertilità.....	7
1.3	Funzioni biologiche dei macro e microelementi.....	9
1.4	I processi di adsorbimento	11
1.5	Isoterme di adsorbimento.....	12
1.5.1	L'isoterma di Langmuir.....	14
1.6	Scopo della tesi	15
2	MATERIALI E METODI.....	17
2.1	Caratteristiche climatiche del sito sperimentale	17
2.2	Piano sperimentale della prova a lunga durata	17
2.3	Periodo e modalità di prelievo dei campioni	21
2.4	Determinazione dell'adsorbimento in fosforo: estrazione e colorimetria.....	22
2.4.1	Principio	22
2.4.2	Reagenti	22
2.4.3	Apparecchiatura.....	23
2.4.4	Procedimento	24
2.5	Analisi statistica.....	25
3	RISULTATI E DISCUSSIONE.....	27
4	CONCLUSIONI.....	41
5	BIBLIOGRAFIA	45

1 INTRODUZIONE

1.1 Premessa

Il suolo è una risorsa naturale fondamentale essendo il supporto di tutte le produzioni rinnovabili e la sede di tutte le attività umane. L'uomo, fino ad oggi, avendo avuto come esigenza prioritaria quella di trarre il massimo beneficio dalle risorse esistenti, ha spesso trascurato di ricostruire la fertilità iniziale del suolo, tanto da diminuire la sua capacità produttiva innescando effetti degenerativi come l'erosione o la desertificazione (Giordano, 1999).

A questo proposito il Consiglio d'Europa (1972) considerando l'importanza della risorsa "suolo", ha promulgato la "Carta dei suoli" che detta i principi base per un giusto rapporto tra uomo e ambiente con uno scopo principale: una pianificazione razionale che non risponda solo alla convenienza del momento, ma garantisca la sostenibilità dei modelli gestionali mantenendo la produttività del suolo in un programma breve, medio e lungo termine (Giordano, 1999).

Oggi però la produttività agricola non è più l'unico traguardo da raggiungere; il problema ambientale, sta condizionando fortemente le scelte dell'agricoltore (Milanesi, 2004).

L'evoluzione dei parametri di fertilità del suolo è infatti caratterizzata da una forte inerzia che, se permette lo sfruttamento delle risorse nel breve periodo senza determinare scompensi irrecuperabili, rende problematico il recupero di situazioni in cui lo sfruttamento si è prolungato, innescando un processo di degrado del suolo stesso. In altri termini l'agricoltore si trova a dover esaminare le possibilità di mantenere, e possibilmente migliorare, le potenzialità produttive dell'ambiente in cui opera.

Sempre più l'agricoltura è vista anche come una componente fondamentale per il mantenimento dell'ambiente e come una potenziale fornitrice di servizi, potendo riciclare utilmente biomasse di scarto altrimenti di problematico smaltimento. Inoltre, come è puntualizzato nel protocollo di Kyoto, l'attività agricola è uno dei cardini su cui poggia la speranza di conseguire le programmate limitazioni nelle emissioni di CO₂ nell'atmosfera.

La fissazione della CO₂ nel suolo avviene grazie al processo di umificazione della sostanza organica, permettendo così lo stoccaggio dell'anidride carbonica. In termini di fertilità però la sostanza organica acquisisce significato come indicatore di qualità del suolo, infatti la sostanza organica è riconosciuta come uno degli indicatori fondamentali della qualità dei suoli, vista la nota influenza strutturale e funzionale del parametro sui processi produttivi (Reeves, 1997).

Per l'apporto di sostanza organica in un terreno, oltre alle letamazioni, sono molto importanti le rotazioni agrarie le quali, grazie alle cosiddette colture miglioratrici e alle colture da rinnovo, aumentano o mantengono il tenore di sostanza organica nel suolo (Giardini, 2004).

Per conoscere al meglio l'efficienza di una rotazione, in numerosi paesi del mondo sono presenti prove di confronto fra sistemi colturali a lunga durata. La più importante a livello mondiale (nata alla metà dell'800), con lo scopo di valutare gli effetti a lungo termine di differenti pratiche colturali sulla produttività dei sistemi agricoli è condotta presso la stazione sperimentale di Rothamsted (UK).

In Italia le prove attive da maggior tempo si trovano presso l'azienda sperimentale L. Toniolo dell'Università di Padova (Giardini, 2004), nella quale dal 1962 è presente:

- Una ricerca “fondamentale” sul confronto fra avvicendamenti colturali variamente concepiti e combinati con differenti concimazioni;
- Tre ricerche d'appoggio, che si integrano con la ricerca fondamentale approfondendo aspetti specifici:
 - Fertilizzazione organica e minerale in tre tipi di terreno;
 - Concimazione azotata e sovescio parziale in tre tipi di terreno;
 - Concimazioni e sovescio parziale in terreno medio argilloso.

In generale, le prove a confronto perseguono i principali seguenti obiettivi:

1. testare il grado di sostenibilità di un particolare agro-ecosistema nel lungo periodo e determinare quali cambiamenti, eventualmente, siano necessari per mantenerla ad un livello ritenuto accettabile;
2. acquisire informazioni di pratico interesse per l'attività agricola, di immediata utilizzazione economica, circa gli effetti di avvicendamento delle

differenti combinazioni colturali nel tempo, lo sfruttamento o la surrogazione di quelli favorevoli, la prevenzione o la cura di quelli sfavorevoli;

3. testare le interazioni fra effetti di avvicendamento e interventi vari di tecnica agronomica;

4. fornire dati di valore immediato per gli agronomi, gli ecologisti e gli ambientalisti, al fine di favorire l'affermazione delle migliori tecniche di buona pratica agricola;

5. fornire una serie storica di dati da usare per lo sviluppo di modelli matematici in grado di prevedere gli effetti degli interventi agronomici e dei cambiamenti climatici sulla capacità produttiva del suolo e sull'ambiente;

6. stimare una realistica valutazione degli effetti delle attività extragricole sulla fertilità del suolo e la qualità delle piante.

1.2 Fertilità

Dal punto di vista agronomico la fertilità del terreno può essere intesa come l'attitudine del suolo a sostenere la produzione di biomassa vegetale (Borin, 1999). In un'ottica di agricoltura sostenibile la produzione deve essere assicurata non solo per l'attuale generazione, ma anche per quelle future mentre in un'ottica di agricoltura multifunzionale (Regolamento (CE) 17 maggio 1999, n. 1257), la produzione deve soddisfare non solo gli obiettivi quantitativi e qualitativi richiesti dall'agricoltore e dal consumatore, ma anche prevenire e possibilmente curare fenomeni di inquinamento, di riduzione della biodiversità e di banalizzazione del paesaggio.

La conoscenza della fertilità del terreno e delle sue caratteristiche è quindi una delle basi tecniche per la corretta gestione dei sistemi produttivi agricoli, forestali e ornamentali-ricreativi.

La fertilità del terreno dipende dal complesso delle caratteristiche fisiche, chimiche e biologiche del terreno in riferimento alle piante coltivate e all'insieme degli organismi viventi presenti nel terreno.

Per questo i suoli esprimono diversa fertilità potenziale in relazione al tipo di uso agricolo e alle diverse colture.

La funzione di nutrizione si esprime nella capacità del suolo di:

- favorire l'assimilazione da parte delle radici di acqua e di elementi nutritivi;
- conservare nel tempo le riserve idriche e la disponibilità di elementi nutritivi consentendone l'accumulo nei momenti di forte disponibilità e la progressiva cessione nel corso delle fasi di crescita attiva delle colture;
- permettere l'attività della microfauna e flora microbica utile al ciclo della sostanza organica e degli elementi minerali nel suolo, il che necessita a sua volta di corrette disponibilità di acqua e elementi nutritivi, ma anche di sufficienti disponibilità di residui organici;
- conservare la temperatura, le condizioni di reazione e ossido-riduzione nel suolo che mantengano attivi gli organismi viventi qui presenti, prevenendo il blocco di elementi nutritivi necessari e la liberazione di ioni tossici.

Al fine di valutare sinteticamente la fertilità di un suolo è bene che non ci si limiti a considerare i risultati delle sole analisi fisico-chimiche standard del primo orizzonte di suolo ma devono essere svolte anche opportune osservazioni di campagna volte all'esame del profilo agronomico, riferito almeno all'orizzonte di suolo interessato dalla lavorazione del terreno ed ai primi orizzonti sottostanti. Qui devono essere misurati o almeno stimati speditivamente tessitura, struttura, porosità, colore, scheletro, densità apparente, regolarità di interrimento della sostanza organica e regolarità nello sviluppo della parte di apparato radicale visibile. Effettuato l'esame del profilo agronomico è opportuno procedere scegliendo su opportuna carta pedologica il tipo di suolo più vicino a quello osservato in campagna. Si può così confrontare le informazioni di campagna con quelle suggerite dalla carta pedologica e integrare con le informazioni rilevanti per gli orizzonti più profondi, normalmente non oggetto di osservazione in campagna. La stima della profondità della falda e delle sue fluttuazioni stagionali, quando rilevante, può essere desunta da cartografia idrogeologica specialistica o, spesso, dalla stessa descrizione dei profili di suoli caposaldo riportata nella cartografia pedologica.

Per gli ambienti italiani la classificazione più importante dei fertilizzanti è quella fornita dal Decreto Legislativo 29 aprile 2006, n. 217 ("Revisione della disciplina in materia di fertilizzanti") e sue successive integrazioni.

1.3 Funzioni biologiche dei macro e microelementi

Le piante contengono quasi tutti i 92 elementi minerali naturali, ma solo 17 tra questi sono effettivamente necessari per la crescita. Trascurando C, H e O assunti quasi interamente dall'aria e dall'acqua, gli elementi nutritivi ritenuti essenziali per la vita della pianta e di cui ci si interessa a vario titolo quando ci si preoccupa della nutrizione delle piante sono 14, classificabili come segue :

- macroelementi (N, P e K) ossia elementi chimici di cui le piante abbisognano in maggiore quantità asportandone da uno a tre centinaia di chili per ettaro all'anno;
- mesoelementi (Ca, Mg, S e Na) le cui asportazioni sono di alcune decine di chili per ettaro all'anno;
- microelementi (B, Fe, Mn, Zn, Cu, Mo e Co) ossia elementi chimici di cui le piante abbisognano in minore quantità, asportandone alcuni chili per ettaro all'anno.

Nei fertilizzanti può essere distinto l'elemento fertilizzante organico "naturale" da quello "di sintesi". Questo vale per il C o l'N organico di origine biologica (costituente di prodotti di origine vegetale, animale o loro derivati) ed il C organico di sintesi (quello dell'urea, per esempio, che include sia C che N di sintesi).

L'elemento chimico principale di questo studio è il fosforo, ossia un indispensabile elemento per tutta la vita degli organismi protoplasmatici poiché entra nella composizione degli acidi nucleici (DNA, RNA) e, accanto all'azoto, è un nutrimento indispensabile per la crescita.

Da un punto di vista qualitativo la buona disponibilità di P comporta vantaggi in termini di maggiore contenuto proteico (ad esempio nei foraggi, anche grazie alla possibilità di valorizzare di più la concimazione azotata), la maggiore conservabilità di

alcuni prodotti (è il caso delle patate, per esempio) e, in genere, miglioramenti di qualità tecnologica finale (ad esempio per l'orzo da birra o la barbabietola da zucchero). L'eccesso di fosforo, invece, non dà normalmente problemi alla coltura in sé, ma espone l'ambiente ad un più elevato rischio di perdite e, di conseguenza, di eutrofizzazione soprattutto delle acque superficiali. Qui una maggiore attività batterica aumenta inevitabilmente il consumo di ossigeno, che venendo a mancare alla flora e alla fauna, ne causa la morte ed il conseguente degrado ambientale.

Il P è assunto dalla pianta esclusivamente dal suolo, soprattutto sotto forma di ione H_2PO_4^- presente nella soluzione circolante in concentrazioni sempre molto basse. Come la maggior parte degli altri elementi nutritivi la disponibilità del P deriva soprattutto da equilibri di tipo chimico (essenziale è, ad esempio, il pH del suolo) e solo secondariamente di tipo microbiologico.

Il fosforo al terreno può essere apportato sia per vie naturali che per vie antropiche.

Per vie naturali, un terreno acquisisce fosforo attraverso l'erosione dove i composti inorganici del fosforo, costituenti delle rocce fosfatiche, passano nel terreno e vengono trasportati con il sedimento e attraverso la decomposizione dei residui animali come i batteri decompositori che degradano i resti degli organismi e restituiscono fosforo al terreno, sotto forma di composti inorganici.

Per vie antropiche, invece, un terreno acquisisce fosforo grazie alle concimazioni minerali fosfatiche e nelle aree di allevamento zootecnico intensivo (nel Veneto in particolare l'alta pianura veronese e le zone tra le province di Padova e Vicenza) grazie all'apporto di forti carichi medi di fosforo per le necessità di smaltire i reflui degli allevamenti. Nel letame maturo di vacche da latte, il contenuto medio di P_2O_5 è di circa 1,9 kg/t. Assumendo una letamazione di 40 t/ha, il carico zootecnico sarà pari a 76 kg.

Il fosforo che troviamo nei concimi di sintesi viene estratto da giacimenti minerali (fosforiti) e trasformato in prodotto commerciale; le riserve di fosforo mondiali, concentrate soprattutto in Marocco, Cina e Stati Uniti, sono in progressiva contrazione e per questo si prevede che il costo di questa risorsa possa salire nei prossimi anni (Gilbert, 2009). Emblematico è il caso del piccolo stato di Nauru, isola equatoriale nell'oceano Pacifico; le riserve di fosforo che hanno fatto la fortuna dell'isola si sono praticamente esaurite e l'economia dell'isola è crollata.

A livello mondiale l'efficienza d'uso complessiva del fosforo, vale a dirsi la quota dell'elemento che arriva all'uomo attraverso la catena alimentare, rispetto a quella estratta dai depositi minerali, è stata stimata pari al 20% circa (Schröder *et al.*, 2010). Questo significa che buona parte del fosforo viene asportato dalle piante, ma soprattutto dispersa nell'ambiente e quindi progressivamente accumulata nei terreni e nei sedimenti, oppure veicolata nelle acque. Se si fa riferimento all'ambito dei Paesi mediterranei, per caratteristiche di clima e terreni le perdite di fosforo verso le acque sotterranee sono da considerare generalmente modeste mentre quelle verso le acque superficiali possono risultare significative, come conseguenza dei processi erosivi che si innescano per alcuni usi scorretti del suolo (Torrent *et al.*, 2007).

Il risultato di applicazioni ripetute nel lungo termine di concimazione minerale e letamica, è stato un aumento generale del contenuto di fosforo nel suolo e una progressiva saturazione della capacità di adsorbimento.

1.4 I processi di adsorbimento

Le reazioni di adsorbimento e desorbimento di fosfati sulla superficie dei colloidi (ossidi di ferro, alluminio e manganese, nonché fillosilicati e minerali argillosi) sono tra i principali fattori che determinano la concentrazione di fosforo nel suolo (Sharpley, 2000).

Con il termine di processi di *sorption* si indicano tutti quei processi che determinano uno scambio di massa tra le fasi presenti in un sistema (liquida, solida e gassosa). In particolare, nei processi di *sorption* che avvengono da una soluzione su un mezzo poroso, i soluti che subiscono *sorption* sono definiti "sorbati" e la fase solida "sorbente". A seconda del grado di interazione tra le molecole di sorbato e la matrice solida, si distinguono due tipologie di processi di *sorption*. Si parla di *absorption* (adsorbimento) quando il soluto può penetrare nella fase solida anche per parecchi nanometri, e di *adsorption* (adsorbimento) se il soluto si accumula solo all'interfaccia tra soluzione e matrice adsorbente (Sharpley, 2000). I processi di *absorption*, per la loro alta specificità, sono quantitativamente poco significativi. I fenomeni di adsorbimento,

invece, sono molto importanti nella chimica ambientale perché possono controllare il comportamento e la distribuzione di composti organici e inorganici nelle acque e nel suolo.

I modelli di adsorbimento all'equilibrio si basano sull'ipotesi che a scala microscopica il processo di adsorbimento raggiunga istantaneamente l'equilibrio, di conseguenza se la concentrazione nella fase fluida non varia, la concentrazione adsorbita rimane costante. Questo consente di semplificare in maniera rilevante l'analisi del processo, sia dal punto di vista concettuale che matematico. Infatti non è necessario considerare parametri microscopici (come le costanti di velocità di adsorbimento e desorbimento) e le equazioni necessarie per la descrizione del fenomeno sono equazioni algebriche, i cui parametri possono essere misurati facilmente attraverso studi di laboratorio.

1.5 Isoterme di adsorbimento

La dipendenza tra la concentrazione di un soluto adsorbita e la concentrazione del soluto in fase liquida, a una data temperatura, può essere espressa mediante un'isoterma di adsorbimento:

$$X/m = f(C)_T$$

Dove X è la massa di soluto adsorbito su m grammi di solido, C è la massa di soluto per unità di volume della fase acquosa all'equilibrio, e $f(C)_T$ indica una certa funzione della concentrazione C alla temperatura T. Le isoterme sperimentali possono essere suddivise in quattro classi (S, L, H e C) (Sparks, 1995). La divisione in classi si basa sulla pendenza della parte iniziale della curva; i sottogruppi si differenziano per l'andamento della seconda parte della curva. Queste differenze rispecchiano diversi meccanismi di adsorbimento e diverse interazioni soluto - solvente - superficie adsorbente.

L'isoterma S presenta una curvatura verso l'alto. Questo andamento indica che l'adsorbimento è sfavorito; questo vuol dire che l'interazione superficie - soluto è meno

forte di quella soluto - soluto e soluto - solvente. La presenza di molecole già adsorbite favorisce quindi il processo di adsorbimento, che viene detto “co-operativo”; macroscopicamente, l’effetto è analogo a quello di un aumento dei siti disponibili nel tempo.

Per l’isoterma L il numero di siti è costante, la disponibilità di siti diminuisce quindi all’aumentare dell’adsorbimento e l’isoterma presenta una curvatura verso il basso. Questo andamento indica che le interazioni superficie - soluto sono più forti sia delle interazioni soluto - soluto che di quelle superficie - solvente; un’isoterma di questo tipo si osserva per sistemi soluto - superficie polari in solventi apolari.

Nel caso dell’isoterma H il soluto ha un’affinità estremamente elevata per la superficie. A basse concentrazioni, il soluto è completamente adsorbito sulle superficie del solido, dando luogo ad un tratto iniziale di curva praticamente verticale.

L’isoterma C è caratterizzata da un andamento iniziale rettilineo, indicativo di una partizione costante del soluto tra soluzione e adsorbente fino al raggiungimento della saturazione.

La seconda parte della curva presenta generalmente una saturazione (andamento parallelo all’asse delle concentrazioni) o un flesso. L’inizio del tratto lineare o il flesso indicano il grado di ricoprimento per il quale il monostato è completo. La crescita dopo il punto di flesso indica che il monostato ha più o meno la stessa affinità della superficie originale per il soluto (Sparks, 1995).

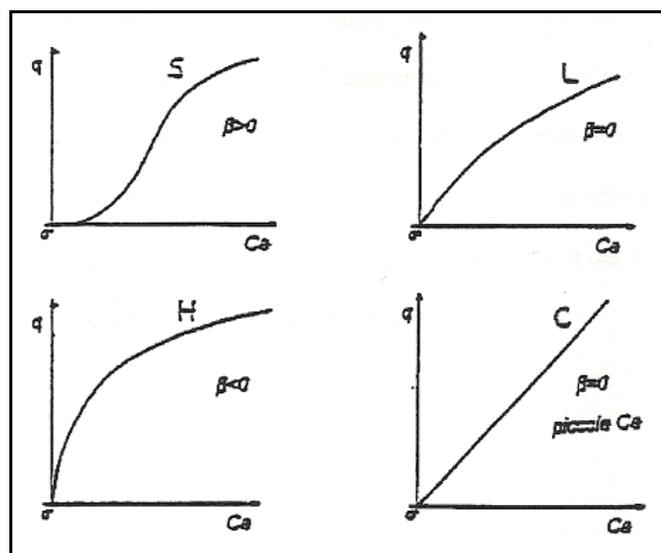


Figura 1: Principali isoterme che modellizzano andamenti diversi di adsorbimento.

1.5.1 L'isoterma di Langmuir

L'isoterma di Langmuir può essere ricavata sulla base delle seguenti ipotesi fondamentali:

- l'adsorbimento è localizzato e reversibile;
- i siti di adsorbimento sono energeticamente equivalenti.

Queste assunzioni implicano che ciascun sito può adsorbire al massimo una molecola di soluto e che la probabilità di adsorbimento è la stessa per ciascun sito.

La forma dell'isoterma è:

$$Q_a = \frac{(Q_{max} \cdot k \cdot x)}{(1 + k \cdot x)}$$

dove:

Q_a = quantità di sostanza trattenuta da una quantità unitaria di adsorbente, espressa in mg/m^2 oppure in $\mu\text{mol}/\text{m}^2$

Q_{max} = quantità massima di sostanza che può essere trattenuta dall'adsorbente, espressa in mg/m^2 o $\mu\text{mol}/\text{m}^2$

k = costante di Langmuir espressa in L/mol

x = concentrazione della sostanza nella fase liquida all'equilibrio, espressa in mol/L .

L'equazione può essere linearizzata e diventa:

$$\frac{x}{Q_a} = \left(\frac{1}{Q_{max}}\right) \cdot C_e + \frac{1}{(Q_{max} \cdot k)}$$

Trasformando in forma lineare ($y = ax + b$) l'equazione di Langmuir, possiamo fare la seguente identificazione:

$$\frac{1}{x_{max}} = a \cdot \frac{1}{(x_{max} \cdot k)} = b$$

da cui segue che:

$$k = \frac{a}{b}$$

k è la costante di Langmuir, che esprime l'affinità di una certa sostanza per una superficie. Può essere calcolata a partire dalla determinazione sperimentale dei parametri che definiscono a e b , ovvero la x e la Qa . Costruendo un grafico in cui il valore di x è la variabile indipendente (asse delle ascisse) e quello di $\frac{x}{Qa}$ è la variabile dipendente (asse delle ordinate), si ottiene una retta dalla cui equazione si ricavano a e b . La relazione tra k e Qa è quindi di tipo empirico, ed è spesso usata per descrivere i fenomeni di adsorbimento che riguardano i costituenti del suolo.

1.6 Scopo della tesi

Lo scopo di questa tesi è stato di valutare gli effetti nel lungo periodo di tecniche di concimazione minerali ed organiche sulla capacità adsorbente in fosforo di suoli diversi.

Si sono quindi considerati tre tipi di suolo ben differenziati, valutando il gradiente di capacità adsorbente lungo il profilo dei suoli stessi, in modo da poter valutare il rischio di lisciviazione profonda delle forme solubili di fosforo

Il sistema analizzato denominato “Tipi di suolo e fertilizzazioni diverse” si trova presso l’azienda agraria sperimentale Lucio Toniolo della Facoltà di Agraria di Padova. Le analisi sono state effettuate presso i laboratori del dipartimento di Biotecnologie Agrarie della stessa facoltà.

2 MATERIALI E METODI

2.1 Caratteristiche climatiche del sito sperimentale

La prova sui sistemi colturali di lungo periodo è sita presso l'Azienda Sperimentale "Toniolo" della Facoltà di Agraria dell'Università di Padova, a Legnaro (45°21' N; 11°58' E; 6 m s.l.m.)

Il clima della zona secondo la classificazione di De Martonne può essere definito sub-umido. La piovosità mediana annua si aggira attorno agli 825 mm, distribuita abbastanza uniformemente durante tutto l'anno. Il periodo compreso tra settembre e novembre è quello caratterizzato dalla maggiore variabilità delle precipitazioni.

La temperatura dell'aria raggiunge i valori minimi ad inizio gennaio (media dei valori delle temperature minime dal 1963 al 2000 pari a -1,4 °C) e i valori massimi ad agosto (media dei valori delle temperature massime dal 1963 al 2000 pari a 27 °C).

L'umidità relativa giornaliera dell'aria raggiunge i valori massimi in dicembre – gennaio e i valori minimi nei mesi estivi.

I valori dell'evapotraspirazione di riferimento (ET_0) risultano massimi nei mesi di luglio (158 mm) e agosto (138 mm).

2.2 Piano sperimentale della prova a lunga durata

La prova, iniziata nel 1964, si svolge in 36 cassoni di vegetazione (di materiale cementizio), con superficie quadrata di 4 m², profondo 0,8 m e privi di fondo; alla base, tenuto conto della presenza di una falda freatica piuttosto superficiale (che oscilla tra i -0,4/-0,8 m nel periodo autunno-invernale e i -1,5/-1,8 m del periodo estivo), sono stati sistemati dei tubi drenanti che permettono un rapido sgrondo dell'acqua in eccesso.



Figura 2: Rotazioni di lungo periodo dell'Azienda Sperimentale "L. Toniolo".

I cassoni sono riempiti con tre diversi tipi di terreno prelevati in località differenti; un argilloso (A) proveniente da Marendole, Monselice (PD), un sabbioso (S) proveniente da Sottomarina (VE), ed un torboso (T) proveniente a Loreo, Cavarzere (RO), le cui principali caratteristiche sono riportate in tabella 1.

Tabella 1: Principali caratteristiche dei terreni misurate nel 1993.

	Terreni		
	Argilloso	Sabbioso	Torboso
Sabbia (0,2-0.05 mm) (%)	25	93,4	38
Limo (0,05-0,002 mm) (%)	23	6	13,6
Argilla (<0.002 mm) (%)	52	0,6	48,4
Calcare totale (%)	6,87	18,95	0
Sostanza organica (%)	15,81	7,6	7,93

Per tutti i terreni sono previste una non concimazione e due dosi con quantità medie di NPK, apportate sia con letame, sia con concimi di tipo chimico, per un totale di tre combinazioni.

Lo schema distributivo è a randomizzazione completa con due ripetizioni per un totale di 18 parcelle elementari.

Tabella 2: Elenco delle tesi.

Blocco 1 (BL1)			Blocco 2 (BL2)		
A t	S t	T t	A t	S t	T t
A l	S l	T l	A l	S l	T l
A m	S m	T m	A m	S m	T m

La legenda della tabella e l'elenco della tesi è il seguente:

- t. testimone (nessuna concimazione)
- l. concimazione letamica
- m. concimazione minerale

A: terreno argilloso
 S: terreno sabbioso
 T: terreno torboso

Dal 1964 al 1968 sono stati distribuiti quantitativi di letame differenti a seconda del tipo di coltura presente in rotazione (tabella 3). Il letame maturo, di origine bovina, proveniente dalle stalle della stessa Azienda Agraria Sperimentale dell'Università, è sempre stato distribuito ed interrato manualmente in autunno.

Tabella 3: Schema di distribuzione delle quantità di letame apportate nel periodo 1964 - 68.

Composizione media del letame: N = 0,5% P₂O₅ = 0,25% K₂O = 0,5%

TESI	1964	1965	1966	1967	1968
Letamica (t/ha)	40	20	40	20	40

Le unità di NPK distribuite con i concimi minerali (*nitrato ammonico, perfosfato minerale e solfato potassico*) nello stesso periodo sono riportate in tabella 4.

Tabella 4: Schema di distribuzione delle unità di concimi minerali nel periodo 1964 - 68.

TESI	CONC.	1964	1965	1966	1967	1968
Minerale (kg/ha)	N	200	100	200	100	200
	P ₂ O ₅	100	50	100	50	100
	K ₂ O	200	100	200	100	200

Il titolo dei concimi chimici utilizzati è rispettivamente di:

- 26 – 27% per nitrato ammonico;
- 19 – 21% per perfosfato minerale;
- 50 – 52% per solfato potassico.

Nel 1969 – 70 si apportano delle modifiche ai quantitativi di concime distribuiti: questo servì ad avere un minimo di produzione anche nei testimoni su terreno sabbioso. Le modifiche, comunque, interessarono solo le concimazioni minerali, come riportato in tabella 5.

Tabella 5: Schema di distribuzione delle unità di concimi minerali del 1969 – 70.

TESI	CONC.	1969	1970
Minerale (kg/ha)	N	200	100
	P ₂ O ₅	100	50
	K ₂ O	280	140

Questi quantitativi sono stati, in seguito, distribuiti con il medesimo criterio, (primo anno dose intera secondo anno metà dose), fino al 1984.

Da quel momento fino a quando è stato effettuato il prelievo dei campioni (2008), nelle tesi letamiche sono state apportate 40 t/ha di letame e nelle tesi minerali, le unità riportate in tabella 6.

Tabella 6: Schema di distribuzione delle unità di concimi minerali dal 1984 al 2008.

TESI	CONCIMAZIONI		
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Minerale (kg/ha)	200	100	280

Per quanto concerne il tipo di rotazione, dal 1964 al 1984, i cassoni sono stati sia coltivati con la successione biennale MAIS – FRUMENTO a fasi successive (solo nei primi due anni è stato coltivato anche un erbaio intercalare di loiessa).

Dal 1984 al 1993 si è adottato un avvicendamento aperto utilizzando le colture agrarie riportate in tabella 7.

Tabella 7: Successione colturale dal 1984 al 1993.

ANNATA	I COLTURA	II COLTURA	III COLTURA
1984	PATATA		
1985 - 1986	MAIS		
1986 – 1987	SOIA		
1987 – 1988	POMDORO		
1989	LATTUGA	CAV. RAPA	LATTUGA
1990	CAROTA	RADICCHIO	AGLIO
1991	BORRAGGINE		
1992	CARDO M.		

Dal 1993 è in atto la successione POMODORO – BIETOLA – MAIS, con l’inserimento del FRUMENTO nel 2000 al posto della bietola. Dal 2001 ad oggi si è adottata una rotazione aperta basata su colture erbacee industriali.

2.3 Periodo e modalità di prelievo dei campioni

Il prelievo dei campioni di terreno è avvenuto nel maggio 2008 ed è stato effettuato mediante un campionatore idraulico di 2 cm di diametro. Campioni indisturbati sono stati prelevati, a strati di 10 cm, dal piano campagna fino ad una profondità di 100 cm. In seguito, i campioni di suolo sono stati lasciati essiccare a temperatura ambiente. Infine i campioni sono stati vagliati con setacci metallici aventi maglie di 2 mm di diametro e posti quindi in sacchetti etichettati.

2.4 Determinazione dell'adsorbimento in fosforo: estrazione e colorimetria

2.4.1 Principio

La concentrazione di ortofosfato in soluzione viene determinata mediante il metodo al verde di malachite di (Ohno e Zibilske, 1991) modificato successivamente da (Martin *et al.*, 1999).

La quantità di P adsorbito dal suolo viene calcolata per differenza tra le concentrazioni della soluzione iniziale e la concentrazione di P all'equilibrio.

2.4.2 Reagenti

Soluzione di cloruro di potassio

Sciogliere in H₂O in matraccio tarato da 100 mL, la quantità di cloruro di potassio (KCl) riportata in tabella 8 in base alla concentrazione in mmol · kg⁻¹ finale richiesta.

Tabella 8: Dosi di KCl da diluire in H₂O in base alla concentrazione finale richiesta.

Conc. mmol · kg ⁻¹	0,05	0,5	5	12,25	16,25	25	50	75	150	300	500	1000
KCl 0,001M mg/100mL	0,149	1,491	14,91	36,53	48,46	74,55	149,1	223,6	447,3	894,6	1491	2982

Mescolare, portare a volume con H₂O ed aggiungere alcune gocce di cloroformio (CHCl₃) per inibire l'attività di eventuali microorganismi.

Preparare le soluzioni al momento dell'uso.

Soluzione di potassio diidrogeno fosfato

Sciogliere in H₂O in matraccio tarato da 100 mL, la quantità di potassio diidrogeno fosfato (KH₂PO₄) riportata in tabella 9 in base alla concentrazione in mmol · kg⁻¹ finale richiesta.

Tabella 9: Dosi di KH_2PO_4 da diluire in H_2O in base alla concentrazione finale richiesta.

Conc. $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	0,05	0,5	5	12,25	16,25	25	50	75	150	300	500	1000
KH_2PO_4 mg/100mL	0,136	1,361	13,61	33,34	44,23	68,04	136,1	204,1	408,3	816,5	1361	2722

Mescolare, portare a volume con H_2O ed aggiungere alcune gocce di cloroformio (CHCl_3) per inibire l'attività di eventuali microorganismi.

Preparare le soluzione al momento dell'uso.

Reagente 1 (R1)

Sciogliere in H_2O in matraccio tarato da 250 mL, 4,375 g di ammonio molibdato tetraidrato $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ e 43,75 mL di acido solforico (H_2SO_4) [96% ($\rho=1,835$)]. Mescolare e, dopo raffreddamento portare a volume con H_2O .

Reagente 2 (R2)

Sciogliere in H_2O in matraccio tarato da 250 mL, 0,875 g di polivinilalcol $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$, per facilitare la solubilizzazione del sale, riscaldare fino a 80 °C. Dopo raffreddamento aggiungere 0,07 g di verde di malachite $(\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)$. Mescolare e, portare a volume con H_2O .

Conservare la soluzione in contenitore di vetro scuro.

2.4.3 Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.

In particolare:

- Agitatore oscillante a $180 \div 200$ cicli \cdot minuto⁻¹
- Carta Whatman® n° 42
- Agitatore vortex
- Spettrofotometro

2.4.4 Procedimento

2.4.4.1 Estrazione

Trasferire 0,25 g del campione di terra fine in provetta monouso da 10 mL.

Aggiungere 2,5 mL della soluzione di cloruro di potassio (KCl), 2,5 mL della soluzione di potassio diidrogeno fosfato (KH₂PO₄) relativi alla concentrazione di fosforo che si vuole determinare (0,05 – 0,5 – 5 – 12,25 – 16,25 – 25 – 50 – 75 – 150 – 300 – 500 – 1000 mmol · kg⁻¹) e 1 – 2 gocce di cloroformio per inibire l'attività di eventuali microorganismi.

Tenere in agitazione per 18 ore a 180 ÷ 200 cicli · minuto⁻¹ e temperatura costante di circa 20 °C e filtrare la sospensione con carta Whatman® n° 42 raccogliendo il filtrato in provetta monouso da 10 mL. Se il filtrato non risultasse limpido, ripetere la medesima operazione di filtrazione.

Preparare la prova in bianco seguendo le stesse modalità operative, omettendo il campione di suolo.

2.4.4.2 Colorimetria

In base alla concentrazione di fosforo da determinare, eseguire l'eventuale diluizione con H₂O, prelevare le quantità di filtrato riportate in tabella 10 e portare le relative quantità al volume di 2 mL con H₂O.

Tabella 10: Dosi di filtrato da diluire con H₂O e quantità di filtrato da prelevare.

Conc. mmol · kg ⁻¹	0,05	0,5	5	12,25	16,25	25	50	75	150	300	500	1000
dil.	-	-	-	-	-	-	10%	10%	10%	10%	20%	50%
µL filtrato	2000	300	50	20	20	10	70	50	20	10	10	10
µl H ₂ O	-	1700	1950	1980	1980	1990	1930	1950	1980	1990	1990	1990

Aggiungere 400 µL del reagente 1 (R1), attendere 10 min. e 400 µL del reagente 2 (R2).

Agitare con agitatore vortex per qualche istante affinché la soluzione si omogeneizzi e lasciar concludere la reazione al buio.

Dopo 2 ore leggere allo spettrofotometro il valore di estinzione a 600 nm contro un bianco che contenga tutti i reagenti esclusa la soluzione di fosforo.

2.5 *Analisi statistica*

I dati di P sorption sono stati espressi in funzione della concentrazione iniziale di P con un modello a due stadi che segue una dinamica di Langmuir in corrispondenza delle concentrazioni più ridotte per passare ad un modello lineare a concentrazioni più elevate. Chiamata *lim* la concentrazione di P nella soluzione a cui si ha il passaggio dal modello di Langmuir al lineare, la funzione impiegata ha equazione:

$$\begin{cases} y = \frac{k \cdot Q_{\max} \cdot x}{1 + k \cdot x} & \text{se } x \leq \text{lim} \\ y = c \cdot (x - \text{lim}) + \frac{k \cdot Q_{\max} \cdot \text{lim}}{1 + k \cdot \text{lim}} & \text{se } x > \text{lim} \end{cases}$$

Dove:

y = quantità di sostanza trattenuta da una quantità unitaria di adsorbente;

Q_{\max} = quantità massima di sostanza che può essere trattenuta dall'adsorbente;

k = costante di Langmuir;

x = concentrazione della sostanza nella fase liquida all'equilibrio;

c = pendenza del tratto lineare.

Il modello è stato adattato per via iterativa, utilizzando la devianza residua come funzione da minimizzare.

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

Diversi modelli matematici sono stati sviluppati per studiare l'adsorbimento ionico da un punto di vista quantitativo; tra i più usati l'isoterma di Langmuir permette di calcolare il valore di massima saturazione (Q_{\max}) (Sharpley, 1995). Utilizzando tale equazione sono state costruite le curve di adsorbimento in fosforo per i tre terreni studiati (sabbia, argilla e torba), alle diverse profondità e per i tre tipi di concimazione (testimone, letame e fertilizzazione minerale). Nelle tabelle 11, 12 e 13 sono indicati i parametri calcolati dall'equazione di Langmuir.

Va ricordato che i cassoni sono stati riempiti ad inizio prova con i tre substrati considerati fino ad una profondità di 80 cm, mentre nei 20 cm sottostanti è presente terreno originario di Legnaro (medio impasto limoso), con caratteristiche comuni nelle varie tesi. Dopo 45 anni, nel campionamento si è riscontrato un parziale rimescolamento dei terreni nello strato 80-90 cm, mentre nell'ultimo strato del profilo (90-100 cm) è ancora presente il solo terreno originario.

Le curve di adsorbimento per il fosfato per i tre terreni studiati, le diverse profondità e i tre tipi di trattamento sono riportate nelle figure 3a, 3b, 4a, 4b, 5a, 5b, 6.

Osservando la parte iniziale delle curve, queste isoterme possono essere classificate come tipo L secondo la classificazione di (Giles *et al.*, 1974); questo suggerisce che questi suoli hanno un'affinità media per il fosfato e che non c'è una forte competizione tra il solvente per i siti di ritenzione.

Si ricorda che la tangente all'origine della curva esprime il tasso di adsorbimento iniziale in fosforo (k) mentre l'asintoto dell'isoterma esprime in ordinata il massimo adsorbimento in P da parte del terreno (Q_{\max}). Il valore di ascissa del passaggio dall'isoterma di Langmuir ad un andamento lineare (*lim*, *limite*) esprime invece la quantità massima di P che un terreno può avere in soluzione.

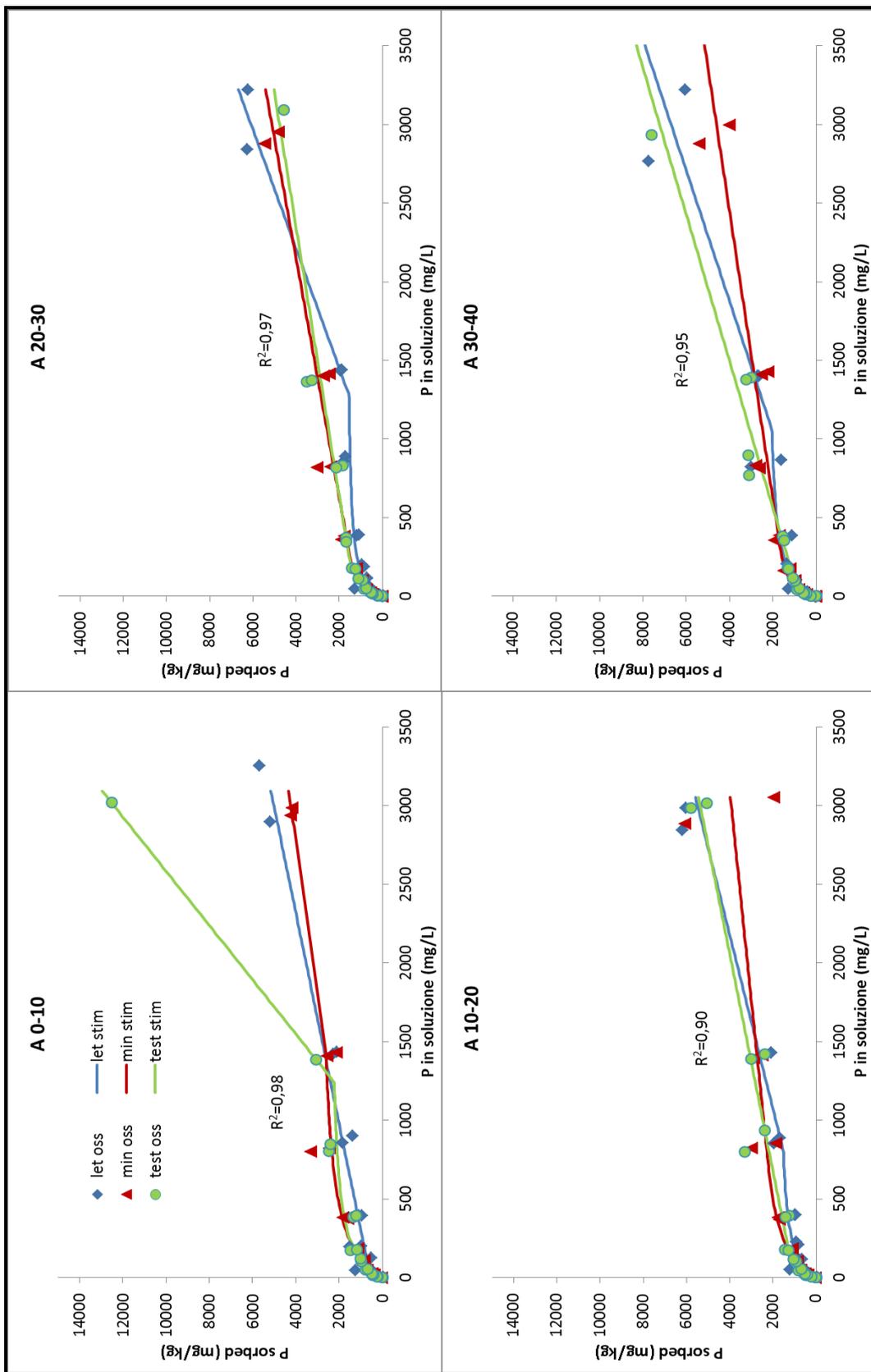


Figura 3 a: Curve di adsorbimento per il fosfato calcolate secondo l'isoterma di Langmuir per gli strati 0-40 cm del terreno argilloso.

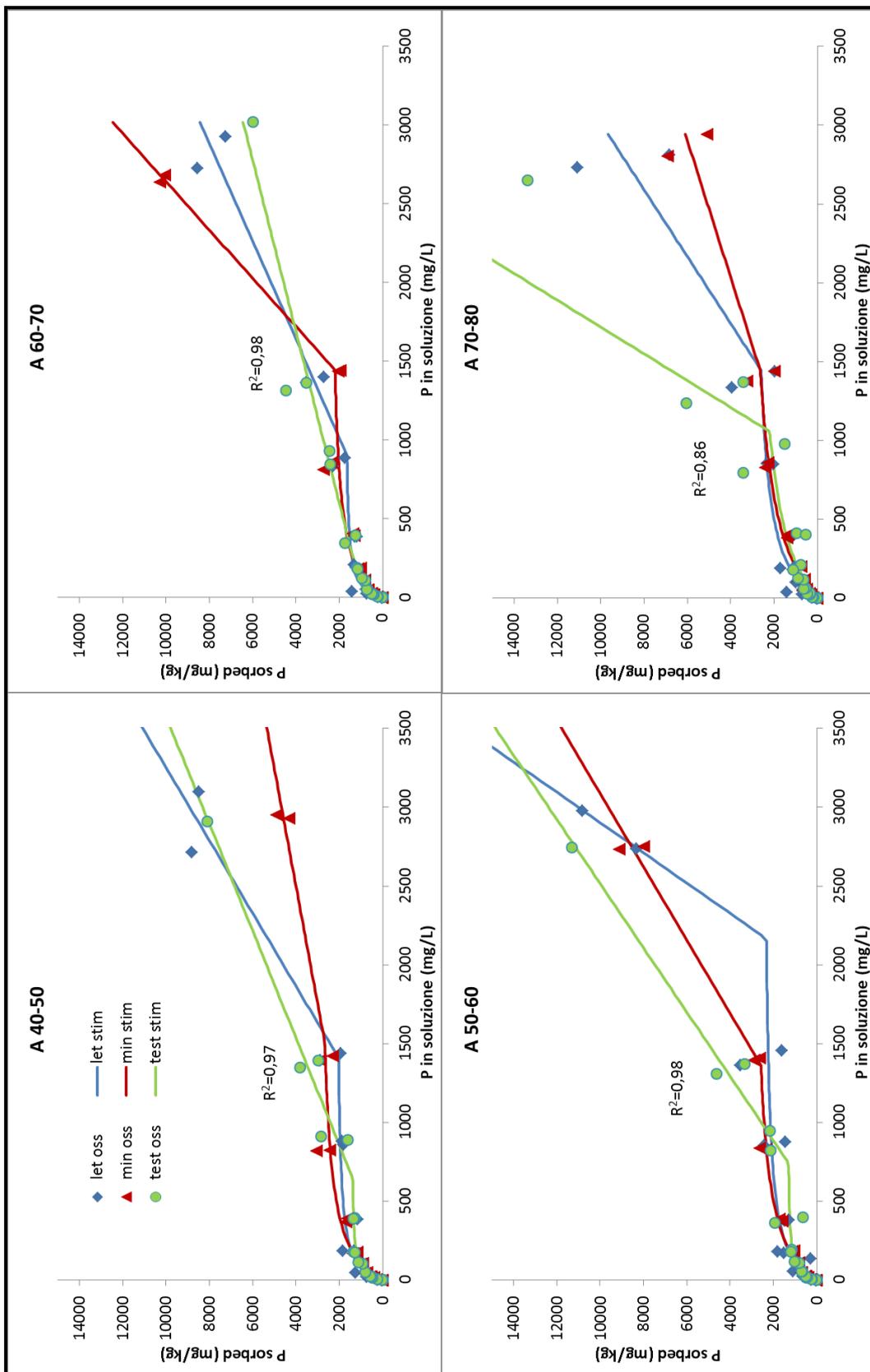


Figura 3 b: Curve di adsorbimento per il fosfato calcolate secondo l'isoterma di Langmuir per gli strati 40-80 cm del terreno argilloso.

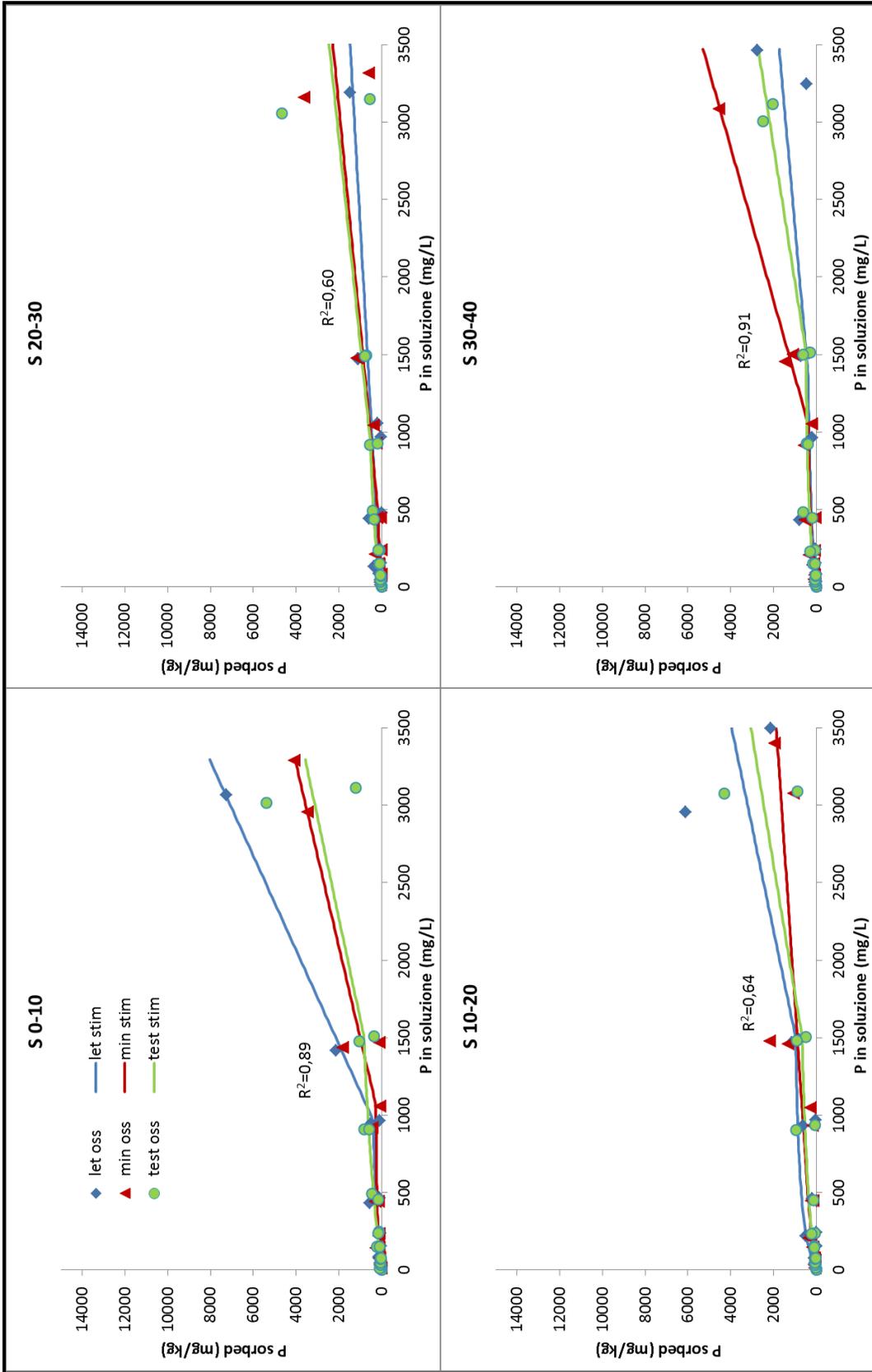


Figura 4 a: Curve di adsorbimento per il fosfato calcolate secondo l'isoterma di Langmuir per gli strati 0-40 cm del terreno sabbioso.

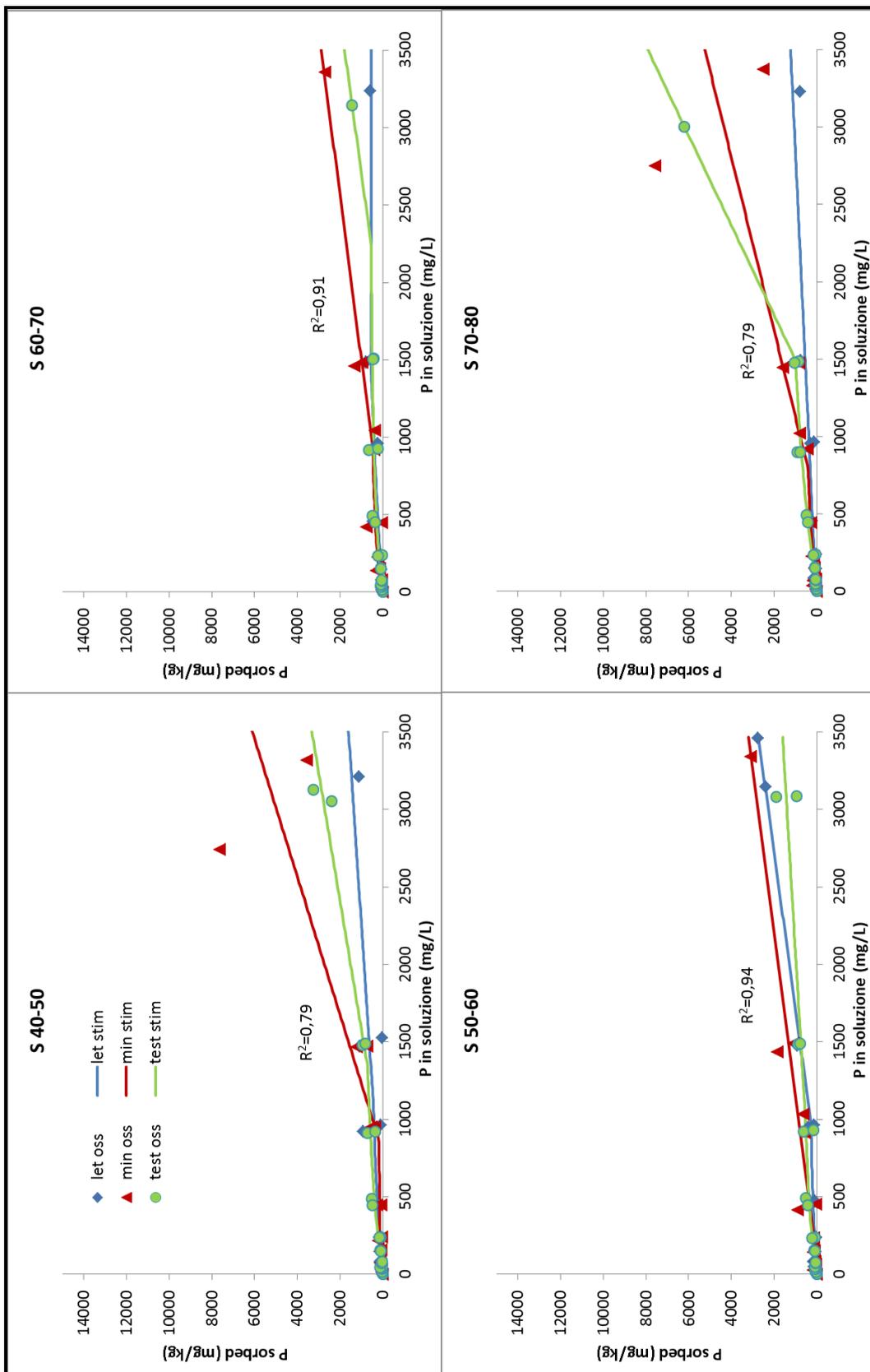


Figura 4 b: Curve di adsorbimento per il fosfato calcolate secondo l'isoterma di Langmuir per gli strati 40-80 cm del terreno sabbioso.

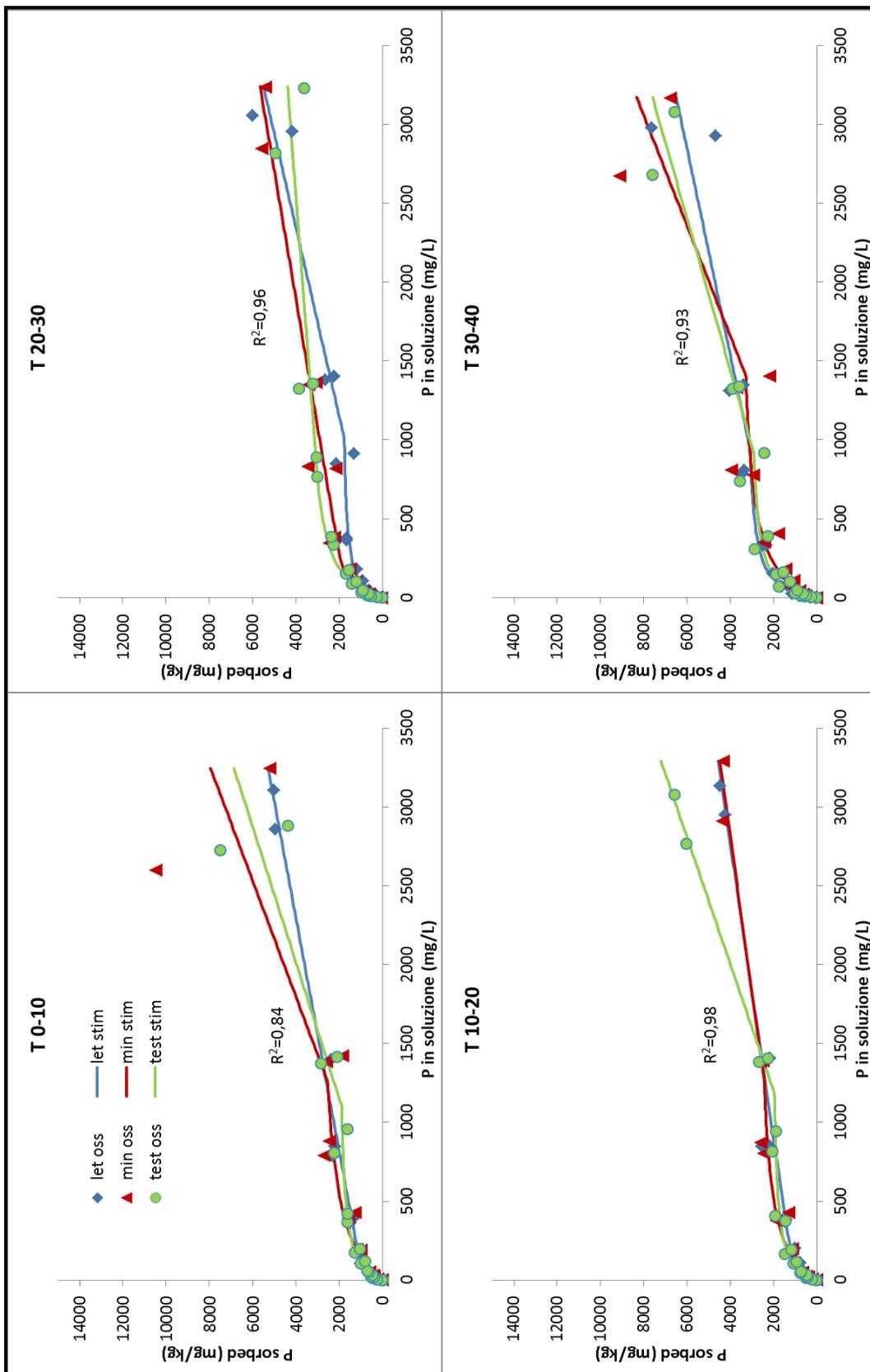


Figura 5 a: Curve di adsorbimento per il fosfato calcolate secondo l'isoterma di Langmuir per gli strati 0-40 cm del terreno torboso.

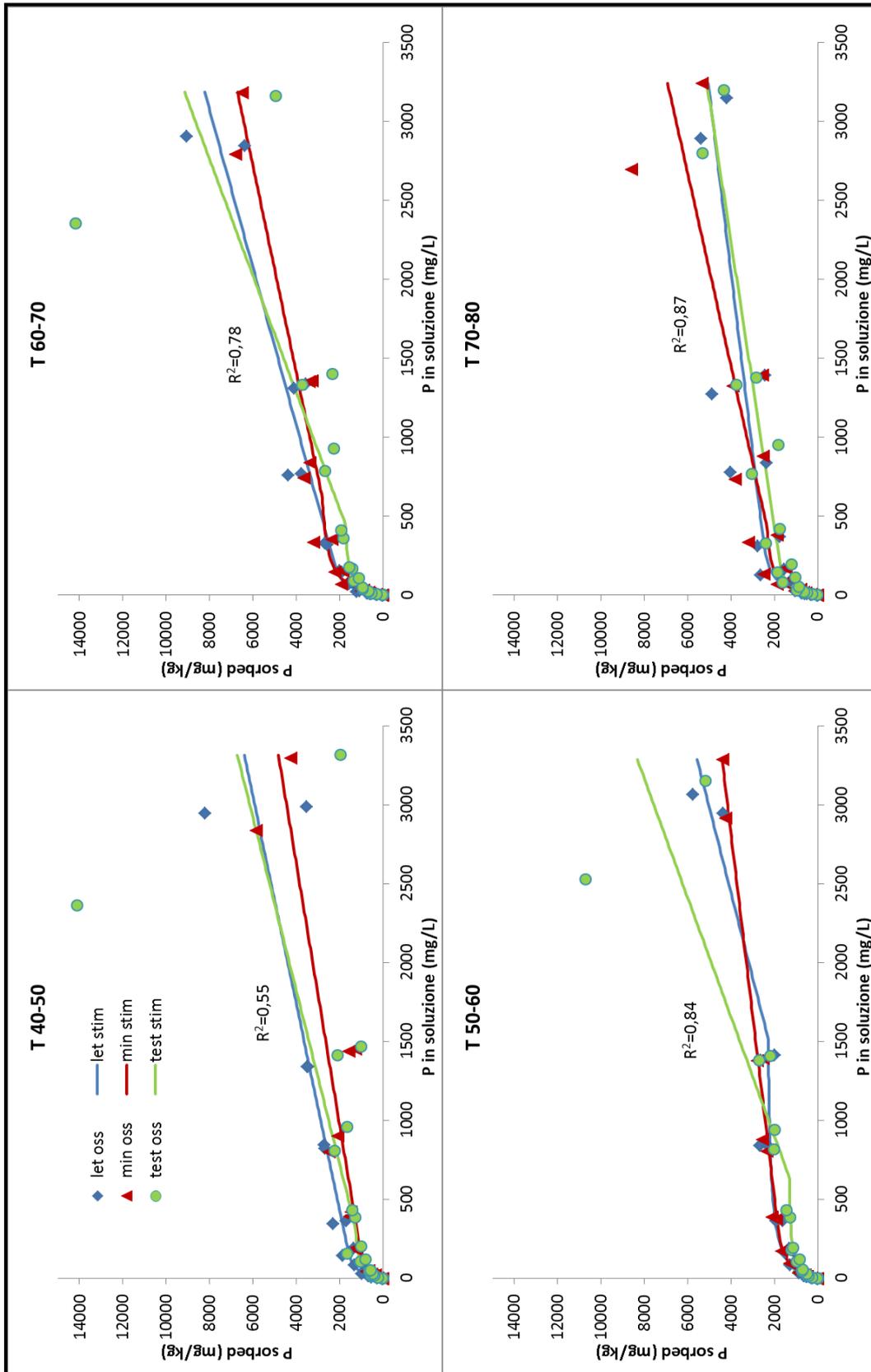


Figura 5 b: Curve di adsorbimento per il fosfato calcolate secondo l'isoterma di Langmuir per gli strati 40-80 cm del terreno torboso.

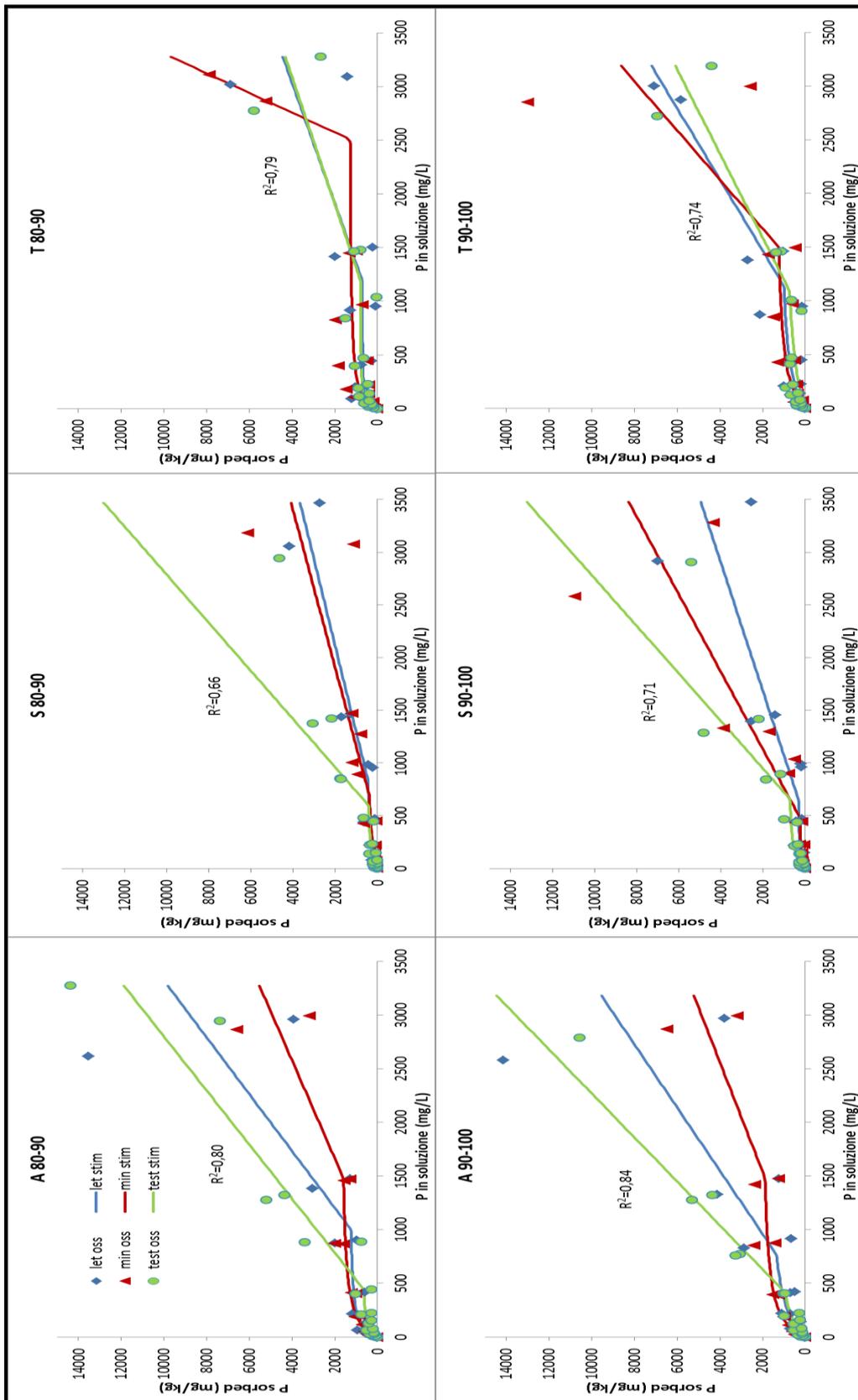


Figura 6: Curve di adsorbimento per il fosfato calcola secondo l'isoterma di Langmuir per gli strati 80-100 cm dei tre terreni studiati (argiloso, sabbioso, torboso).

Osservando i valori medi dei parametri k e Q_{max} nei tre terreni (figura 7 e 8), si nota come i valori di k siano inferiori nel terreno sabbioso, intermedi in quello argilloso e più elevati nel torboso. Ciò riflette la disponibilità di siti di adsorbimento, legata a sua volta alla differente quantità di colloidi minerali ed organici dei suoli studiati. Nell'argilloso e nel torboso, inoltre, i valori di questo parametro nel testimone non concimato sono nettamente superiori a quelli delle tesi concimate, e ciò indica che il testimone è meno saturato in P.

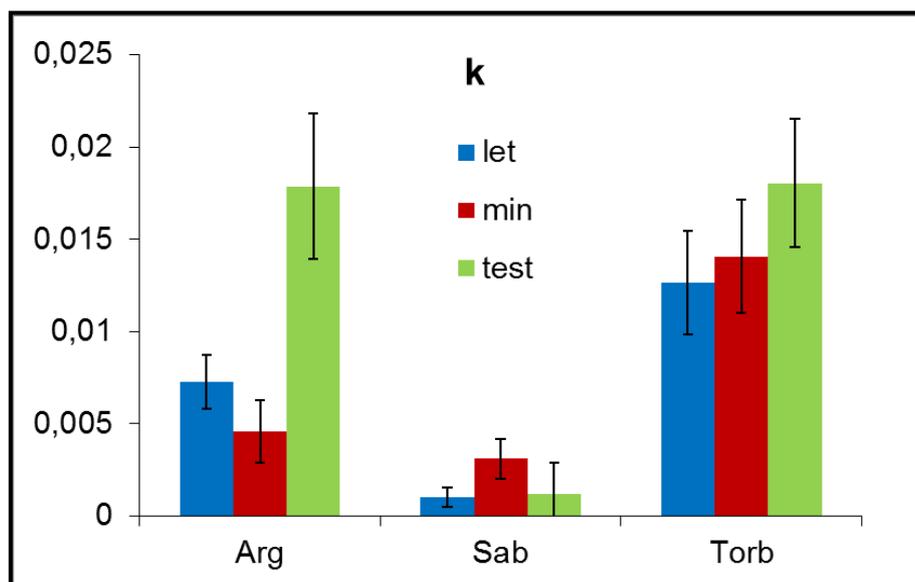


Figura 7: Valore mediano di k nello strato 0-80 cm.

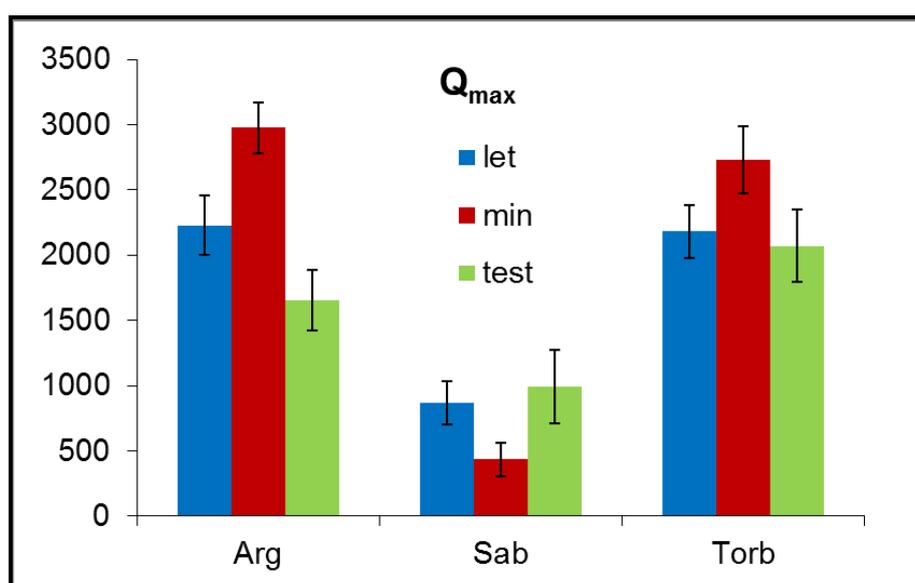


Figura 8: Valore mediano di Q_{max} nello strato 0-80 cm.

I valori di Q_{\max} sono bassi nel sabbioso e più elevati negli altri due terreni, confermando la variazione della capacità di adsorbimento massimo di P in relazione al tenore di argilla e sostanza organica.

Analizzando i singoli strati, si osserva che la tangente all'origine della curva esprime il tasso di adsorbimento iniziale in fosforo (k) e varia tra un minimo di $0.0003 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a un massimo di $0.0397 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (tabelle 11, 12 e 13); con valori mediamente più bassi nella sabbia, intermedi nell'argilla e massimi nella torba. Sia nell'argilla che nella torba la concimazione ha portato ad una diminuzione di k passando da 0.0247 nel testimone della torba a 0.0127 e 0.0113 rispettivamente nel letame e nel minerale e da 0.0150 nel testimone dell'argilla a 0.0073 e 0.0048 rispettivamente nel letame e nel minerale. Considerando l'intero profilo è possibile osservare nell'argilla la presenza di un gradiente per k con valori crescenti da 0-10 fino ad un massimo tra 30-40 e 40-50 cm per poi diminuire fino ad un minimo a 90-100 cm. Nella torba, nei primi 40 cm di profondità non sembrano evidenziarsi differenze tra testimone e letame, al contrario invece per il confronto tra testimone e minerale, in cui il minerale tende ad abbassare il valori di k . Dai 40-50 cm fino ai 70-80 invece, in generale il valore di k è aumentato fino ad assumere valori pari a oltre il doppio rispetto a quelli degli strati superficiali. Nella sabbia k ha assunto generalmente valori molto bassi e non si sono evidenziate differenze in seguito alle diverse concimazioni.

L'asintoto dell'isoterma esprime in ordinata il massimo adsorbimento in P da parte del terreno (Q_{\max}). I valori di Q_{\max} sono risultati essere compresi tra un minimo di 47 e un massimo di $3728 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ con valori più bassi nella sabbia e più alti nell'argilla e nella torba. Sia la letamazione che la concimazione minerale hanno portato ad un sostanziale abbassamento del valore medio della Q_{\max} nella sabbia rispetto al testimone. La concimazione minerale ha causato un innalzamento della Q_{\max} sia in argilla che nella torba, mentre la letamazione ha determinato un incremento di Q_{\max} solo nel terreno argilloso. Osservando l'andamento lungo il profilo si può notare in quest'ultimo terreno una diminuzione della Q_{\max} con l'aumentare della profondità nel testimone, passando da un valore di 2525 a $1674 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Tabella 11: Parametri di interpolazione calcolati dall'isoterma di Langmuir per il terreno argilloso in funzione della concimazione (let, letame; min, minerale; test, testimone).

		Strato									
		0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-100
let	k	0,0043	0,0070	0,0094	0,0076	0,0109	0,0059	0,0164	0,0037	0,0126	0,0031
	Q_{max}	3453	1788	1678	2296	2164	2505	1762	3078	1327	1925
	lim	51	800	1276	1059	1408	2164	904	1442	998	768
	c	1,49	1,81	2,63	2,40	4,33	10,41	3,21	4,71	3,78	3,40
min	k	0,0041	0,0045	0,0150	0,0134	0,0047	0,0036	0,0050	0,0021	0,0067	0,0058
	Q_{max}	3051	2911	1911	2066	3045	3097	2506	3524	1748	2106
	lim	1434	709	245	301	1502	1360	1442	1441	1475	1477
	c	1,04	0,75	1,31	1,09	1,34	4,31	6,52	2,31	2,19	1,96
test	k	0,0061	0,0200	0,0141	0,0329	0,0310	0,0252	0,0157	0,0020	0,0142	0,0033
	Q_{max}	2525	1635	1987	1428	1445	1366	1674	3258	738	1652
	lim	1242	181	276	211	642	741	180	1055	440	411
	c	5,80	1,45	1,17	2,15	2,94	4,91	1,84	11,76	3,97	4,88
	RSS	4511161	15511563	4077558	10506054	6552214	8356422	7012220	157731603	94820236	98212886
	R^2	0,980	0,903	0,972	0,955	0,972	0,979	0,978	0,857	0,799	0,835

Tabella 12: Parametri di interpolazione calcolati dall'isoterma di Langmuir per il terreno sabbioso in funzione della concimazione (let, letame; min, minerale; test, testimone).

		Strato									
		0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-100
let	k	0,0011	0,0029	0,0047	0,0012	0,0008	0,0010	0,0003	0,0004	0,0037	0,0150
	Q_{max}	782	1187	300	610	954	557	1746	1241	594	352
	lim	968	1500	239	1368	1100	966	1457	958	831	643
	c	3,29	1,50	0,40	0,64	0,49	0,99	0,00	0,34	1,22	1,64
min	k	0,0039	0,0010	0,0065	0,0022	0,0075	0,0090	0,0023	0,0012	0,0028	0,0071
	Q_{max}	328	1187	201	545	189	208	674	829	586	345
	lim	1062	500	451	1054	857	236	923	792	690	483
	c	1,70	0,49	0,70	2,03	2,25	0,94	0,94	1,79	1,34	2,72
test	k	0,0005	0,0010	0,0147	0,0020	0,0008	0,0014	0,0016	0,0004	0,0079	0,0081
	Q_{max}	2005	1100	47	640	1387	892	690	2527	491	872
	lim	1510	1500	2	1514	1339	930	2239	1496	592	658
	c	1,54	1,20	0,75	1,14	1,21	0,43	0,99	3,45	4,38	4,44
RSS		11767081	23106187	15651960	3540620	17668210	1692615	1049131	20960033	122638050	135052051
R^2		0,890	0,645	0,598	0,906	0,792	0,941	0,915	0,787	0,663	0,707

Tabella 13: Parametri di interpolazione calcolati dall'isoterma di Langmuir per il terreno torboso in funzione della concimazione (let, letame; min, minerale; test, testimone).

	Strato										
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-100	
let	k	0,0108	0,0079	0,0117	0,0130	0,0288	0,0123	0,0278	0,0196	0,0397	0,0029
	Q_{\max}	1710	1950	1927	3348	1946	2416	2656	2900	724	1311
	lim	250	354	1008	934	178	1513	182	360	1188	1135
	c	1,35	1,07	1,67	1,52	1,52	1,85	2,00	0,88	1,78	3,02
min	k	0,0032	0,0046	0,0130	0,0054	0,0269	0,0151	0,0163	0,0226	0,0095	0,0038
	Q_{\max}	3169	2857	2573	3728	1284	2227	3086	2604	1326	1459
	lim	1254	1243	324	1407	126	346	614	431	2507	1496
	c	2,72	1,01	1,23	2,86	1,20	0,87	1,52	1,63	10,89	4,37
test	k	0,0090	0,0111	0,0067	0,0118	0,0242	0,0252	0,0308	0,0291	0,0313	0,0016
	Q_{\max}	2086	2111	3600	3193	1440	1403	1855	2059	812	1172
	lim	1102	1178	830	916	321	637	440	218	1189	1093
	c	2,32	2,48	0,56	2,07	1,82	2,65	2,71	1,11	1,69	2,55
	RSS	35427999	2100055	6101165	20711181	132267497	31197228	83751925	26760598	31992292	77790193
	R^2	0,840	0,985	0,959	0,926	0,555	0,843	0,783	0,866	0,793	0,731

Le tesi concimate in generale hanno mostrato valori di Q_{\max} superiori al testimone nei terreni più ricchi di colloidali, con valori massimi nello strato 0-10, un forte decremento fino a circa 20-30 e 30-40 e una risalita fino allo strato 70-80. Nel terreno torboso la concimazione minerale ha aumentato il valore della Q_{\max} negli strati più superficiali, mentre la letamazione ha incrementato Q_{\max} negli strati più profondi.

Il valore di ascissa del passaggio dall'isoterma di Langmuir ad un andamento lineare (*lim*, *limite*) esprime invece la quantità massima di P che un terreno può avere in soluzione. Il *limite* varia da un minimo di 51 ad un massimo di 2507 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ con valori mediamente più bassi nel terreno torboso rispetto al sabbioso e all'argilloso. Sia la letamazione che la concimazione minerale hanno portato ad un innalzamento del valore del *limite* nell'argilloso, mentre non hanno determinato un particolare effetto nel torboso. Nella sabbia si è osservata una riduzione del *limite* con la concimazione minerale.

Lungo il profilo il testimone ha mostrato un valore elevato nello strato 0-10 cm, valori minimi da 10 a 40 per poi tendenzialmente risalire negli strati più profondi. La letamazione ha evidenziato un valore basso nello strato 0-10 seguito da un incremento negli strati sottostanti, per assestarsi intorno ad un valore di 1000. La concimazione minerale ha portato ad un valore elevato in superficie, un minimo nello strato 10-40 per poi risalire ad un valore costante in profondità. Nel terreno sabbioso il testimone è pressoché stabile su valori di 1500; entrambi i trattamenti danno valori uguali o inferiori al testimone e che tendono a diminuire all'aumentare della profondità. Nel torboso il testimone ha valori intorno a 1000 nello strato 0-40 per poi scendere tra 300 e 200 nello strato 40-80; mentre sia la letamazione che la concimazione minerale non sembrano mostrare un chiaro andamento.

4 CONCLUSIONI

La dinamica di adsorbimento del fosforo è risultata influenzata sia dalle caratteristiche del terreno che dalla tecnica di concimazione. Il tasso di adsorbimento iniziale (k) è generalmente influenzato dalla presenza di colloidali del suolo, con valori molto ridotti nella sabbia e crescenti rispettivamente nel terreno argilloso e torboso. Nel terreno sabbioso, la scarsità di colloidali minerali e di sostanza organica lungo tutto il profilo porta a valori di k sostanzialmente costanti; negli altri due terreni si notano invece degli andamenti differenziati nel profilo, legati, almeno in parte, alla tecnica colturale. Nel terreno argilloso, in particolare, l'incremento del tasso di adsorbimento iniziale nei primi strati di suolo e il decremento di k al di sotto dei 40 cm di profondità possono essere messi in relazione alla maggior presenza di residui degli apparati radicali negli strati più superficiali e l'interramento dei fertilizzanti organici nei primi 25-30 cm, nonché all'effetto degli essudati radicali delle colture, che paiono avere un notevole ruolo nell'adsorbimento di P (Marschner, 1995).

Tra i tipi di concimazione, la letamazione ha determinato incrementi di k nei terreni argillosi e torbosi, mentre non ha portato a variazioni nel sabbioso. Ciò è da porre in relazione con l'elevata mineralizzazione degli apporti organici nel terreno più sciolto, e quindi alla permanenza nel terreno delle sole frazioni organiche più recalcitranti e meno attive, mentre negli altri due terreni la presenza di materiali organici a vario grado di trasformazione ha probabilmente svolto un ruolo chiave nell'incremento del tasso di adsorbimento iniziale di P.

I valori di Q_{\max} confermano le osservazioni precedenti sui tipi di terreno studiati ed evidenziano chiaramente l'effetto della fertilizzazione sulla capacità adsorbente del terreno. Il terreno sabbioso ha presentato infatti valori di Q_{\max} inferiori agli altri, in relazione alla sua minore reattività; nell'argilloso e nel torboso, invece, i valori di questo parametro sono stati incrementati dalla concimazione, e quindi dall'apporto di materiali organici sia con la fertilizzazione stessa che tramite la maggiore produzione di residui vegetali nelle tesi concimate.

Osservando i valori dei parametri k ed Q_{\max} nello strato più profondo (80 - 90 cm), dove è ancora presente il terreno originario del sito senza differenziazione tra le tesi, si

possono trarre delle indicazioni sulla capacità protettiva dei diversi suoli per quanto riguarda le perdite profonde di P. In figura 9 sono riportati i valori di k per questo strato per le diverse tesi, mentre in figura 10 sono riportati i corrispondenti valori di Q_{max} .

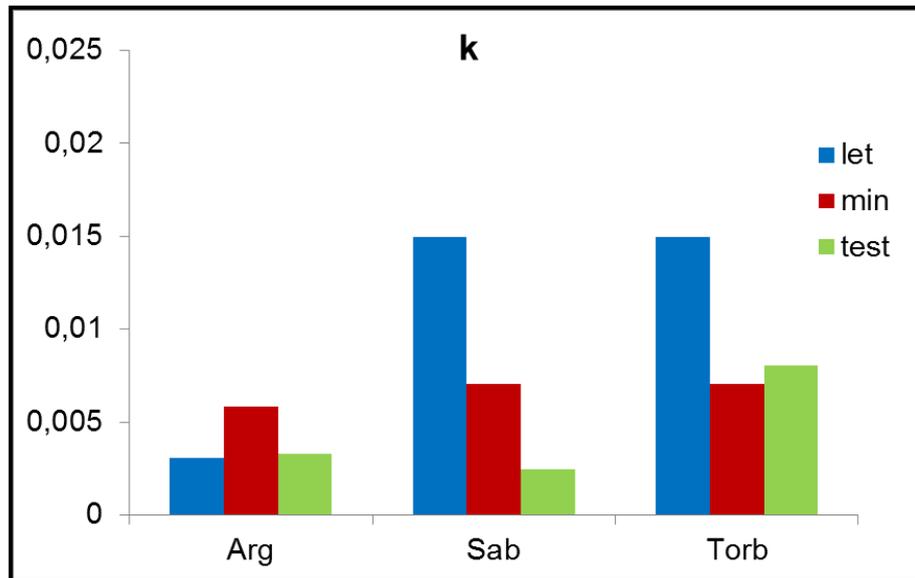


Figura 9: Valori di k nello strato 80-100 cm.

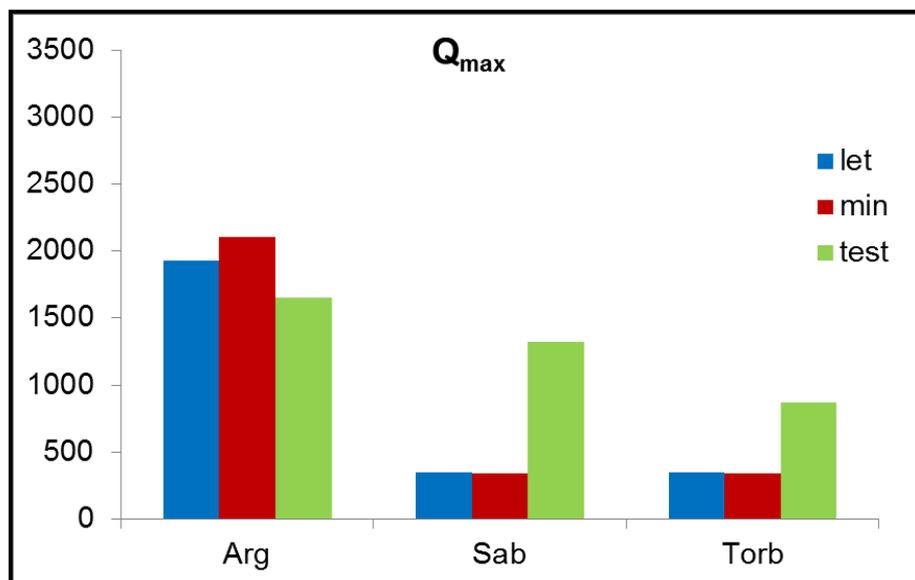


Figura 10: Valori di Q_{max} nello strato 80-100 cm.

Si può notare che al di sotto del terreno argilloso i valori di k sono relativamente bassi, mentre al di sotto degli altri due terreni si osserva un innalzamento soprattutto nelle tesi

letamate. Ciò potrebbe essere spiegato da una lisciviazione di frazioni organiche solubili che, depositandosi in questo strato, hanno innalzato la disponibilità di siti adsorbenti per il P. I valori di Q_{\max} sono invece nettamente più elevati sotto il terreno argilloso mentre sono sostanzialmente equivalenti sotto gli altri due terreni. Ciò indica che al di sotto del terreno argilloso il suolo è ben lontano dalla saturazione in P e si può di conseguenza supporre che in questa condizione non siano avvenute apprezzabili percolazioni di P.

Dal punto di vista del rischio di perdite di P in forma solubile, il terreno sabbioso appare come il più vulnerabile per la sua bassa capacità intrinseca di adsorbimento. Il terreno argilloso determina rischi più limitati soprattutto grazie all'elevata capacità di adsorbimento degli orizzonti superficiali, anche se il calo di k ed Q_{\max} in profondità potrebbero favorire il movimento di P in presenza di carichi superficiali particolarmente elevati. Nel terreno torboso, infine, il rischio di lisciviazione profonda appare molto limitato per l'elevato valore medio dei parametri dell'isoterma di Langmuir e per la tendenza al loro incremento negli strati più profondi, i quali possono quindi costituire uno strato protettivo per le falde sottostanti.

5 BIBLIOGRAFIA

- 1999 Regolamento (CE) 17.05.1999 n. 1257. Regolamento del Consiglio sul sostegno allo sviluppo rurale da parte del Fondo europeo agricolo di orientamento e di garanzia (FEAOG) e che modifica ed abroga taluni regolamenti. Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europea, 26 giugno.
- 2006 Decreto Legislativo 29.04.2006 n. 217. Revisione della disciplina in materia di fertilizzanti. Gazzetta Ufficiale n. 141, supplemento ordinario n. 152, 20 giugno.
- Arduino E., Barberis E.. 2000. Fosforo. In: Sequi P. (Ed). Metodi di analisi chimica del suolo. Milano: FrancoAngeli.
- Borin M.. 1999. Introduzione all'ecologia del sistema agricoltura. Padova: Cleup editrice.
- Giardini L.. 2004. Potenzialità Produttività e Sostenibilità dei Sistemi Colturali. Bologna: Pàtron Editore.
- Gilbert N.. 2009. The disappearing nutrient. Nature, 461: 716-718.
- Giordano A.. 1999. Pedologia. Bologna: UTET.
- Marschner H.. 1995. Mineral nutrition of higher plants, 2nd edn. London: Academic Press.
- Martin M., Celi L., Barberis E.. 1999. Determination of low concentrations of organic phosphorus in soil solution. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 30 (13&14): 1909-1917.
- Milanese V.. 2004. In: Giardini L. (Ed.). Potenzialità Produttività e Sostenibilità dei Sistemi Colturali. Bologna: Pàtron Editore.
- Ohno T., Zibilske L.M.. 1991. Determination of low concentrations of phosphorus in soil extracts using malachite green. Soil Sci. Soc. Am. J. 55: 892 - 895.
- Reeves D.W.. 1997. The role of soil organic matter in maintaining soil quality in continuous cropping systems. Soil & tillage Research 43: 131-167.

- Schröder J.J., Cordell D., Smit A.L., Rosemarin A.. 2010. Sustainable use of phosphorus (European Union tender project ENV.B.1/ETU/2009/0025). Report 357, Plant Research International, Wageningen University and Research Centre, Wageningen, Olanda, 122 pp.
- Sharpley A.N.. 2000. Phosphorus Availability. In: Handbook of Soil Science. M.E. NY: Sumner Ed. CRC Press.
- Sparks D.L.. 1995. Sorption phenomena on soils. Environmental Soil Chemistry, pp. 99-139. San Diego, CA, U.S.A: Academic Press.
- Torrent J., Barberis E., Gil-Sotres F.. 2007. Agriculture as a source of phosphorus for eutrophication in southern Europe. Soil Use and Management 23 (Suppl. 1): 25-35.
- Violante P.. 2002. Chimica del suolo e della nutrizione delle piante. Bologna: Edizioni Edagricole.