



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

*Dipartimento di Agronomia Animali Alimenti Risorse Naturali e Ambiente*

Corso di Laurea Magistrale in Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e il Territorio

**EFFETTO DELLA FERTILIZZAZIONE MINERALE FOSFATICA IN UNA PROVA DI  
DUE ANNI: RELAZIONE TRA *SOIL TEST PHOSPHORUS* E P IN SOLUZIONE**

Relatrice: Prof.ssa Serenella Nardi  
Correlatore: Dott. Diego Pizzeghello

Laureanda: Laura Maretto  
Matricola 1106608

**ANNO ACCADEMICO 2016-2017**



Gli uomini discutono,  
la natura agisce.  
Voltaire



# INDICE

RIASSUNTO .....	7
ABSTRACT.....	9
1. INTRODUZIONE .....	11
1.1 Premessa.....	11
1.2 La fertilizzazione .....	12
1.3 Il fosforo .....	13
1.3.1 Il ciclo del fosforo.....	15
1.4 I concimi fosfatici.....	17
1.5 Problemi ambientali legati al fosforo.....	20
1.5.1 Eutrofizzazione dei corpi idrici superficiali.....	20
1.5.2 Esaurimento delle riserve di rocce fosfatiche .....	23
1.5.3 Recupero del fosforo dalle acque reflue urbane.....	25
2. SCOPO DELLA TESI .....	29
3. MATERIALI E METODI .....	31
3.1 La coltura .....	31
3.2 L'azienda sperimentale .....	32
3.3 Protocollo di sperimentazione .....	34
3.3.1 L'impianto .....	35
3.4 Campionamento.....	37
3.4.1 Prelievo dei campioni di suolo .....	37
3.4.2 Prelievo dei campioni di biomassa.....	38
3.5 Analisi del suolo .....	38
3.5.1 Estrazione del fosforo tramite metodo Mehlich-3 .....	39
3.5.2 Estrazione del fosforo tramite metodo Olsen .....	39
3.5.3 Estrazione del fosforo tramite acqua.....	39
3.6 Analisi della biomassa epigea .....	40
3.7 Determinazione colorimetrica del fosforo .....	41
3.8 Analisi statistica .....	42
4. RISULTATI E DISCUSSIONI.....	43
4.1 Effetti della prova sul contenuto di fosforo nel terreno .....	43

4.2	Effetti della prova sulla coltura .....	58
5.	CONCLUSIONI .....	77
6.	BIBLIOGRAFIA .....	79
	RINGRAZIAMENTI .....	89

## RIASSUNTO

La fertilizzazione, quando viene effettuata senza considerare le reali necessità nutrizionali della coltura, può causare rilevanti danni all'ambiente. Sono noti da anni, infatti, sia il fenomeno dell'eutrofizzazione dei corpi idrici superiori, che richiede numerosi sforzi di gestione per ripristinare le condizioni antecedenti all'evento stesso, sia le ripercussioni ambientali della sconosciuta estrazione di rocce fosfatiche, che sono attualmente la fonte maggioritaria di fertilizzanti fosfatici e che si stanno progressivamente esaurendo.

Con questa sperimentazione è stato studiato, tramite una prova di due anni, l'effetto di due diverse concimazioni minerali (Perfosfato Semplice – SSP e Fosfato Monoammonico – MAP), uno dei quali presentava tre livelli di copertura polimerica dei granuli di fertilizzante (non ricoperto, 25%, 50%), distribuite a dosaggi crescenti di fosforo (controllo, 50%, 100%) sul contenuto di fosforo (P) nel suolo e nella biomassa fogliare. Il fosforo nel suolo è stato valutato attraverso tre diversi metodi di estrazione (acqua, Olsen, Mehlich-3) aventi capacità estrattive crescenti. L'effetto della fertilizzazione sugli arbusti di *Hypericum x moserianum* André è stato quantificato attraverso la stima della concentrazione di P nella biomassa epigea, la produzione di biomassa (peso fresco, peso secco), e l'indice di copertura fogliare (*Living Ground Cover* – LGC). L'LGC è stato ricavato da foto zenitali degli arbusti opportunamente processate tramite software WinCAM (*Digital Image Analysis* – DIA).

I risultati hanno evidenziato che il MAP, nel lungo periodo, influenzava maggiormente il contenuto di P nel suolo rispetto all'SSP, la dose, come da aspettative, influenzava anch'essa positivamente il P nel suolo. La maggiore disponibilità di P si è riflessa positivamente sui parametri di crescita. La ricopertura, invece, influiva negativamente sul quantitativo di P nel suolo e nella soluzione circolante, rendendolo meno disponibile e quindi meno soggetto a perdite per lisciviazione o *runoff*, e, contemporaneamente, influiva positivamente sulla capacità produttiva della coltura.

Le buone correlazioni lineari tra peso fresco ed LGC ( $R^2=0.94$ ) e tra peso secco ed LGC ( $R^2=0.96$ ) evidenziano la possibilità di utilizzare le DIA come mezzo rapido e non distruttivo di valutazione della biomassa prodotta da una coltura.

I fertilizzanti a rilascio controllato sembrano, quindi, ridurre le perdite di P per lisciviazione nelle acque e, contemporaneamente, sembrano migliorare l'utilizzo dell'elemento da parte della coltura.



## ABSTRACT

Fertilization, when made without considering the real nutritional needs of the crop, can cause considerable damages to the environment. About that, both eutrophication of shallow water bodies, that requires a lot of management efforts to restore the conditions prior to the event itself, and the environmental repercussions of the ruthless extraction of phosphate rocks, which are currently the major source of phosphate fertilizers and are gradually exhausting, are well known.

In this thesis it has been studied, with a two-year long experiment, the effect of two different mineral fertilizers (Single Superphosphate - SSP and Monoammonium Phosphate - MAP), one of which had three levels of polymeric coating (uncoated, 25%, 50%), applied to the soil with increasing dose (control, 50%, 100%), on the phosphorus content (P) in soil and in biomass. Soil phosphorus was evaluated through three different extraction methods (water, Olsen, Mehlich-3) with increasing extractive capacity. The effect of fertilization on the shrubs of *Hypericum x moserianum* André was quantified by estimating the concentration of P in foliar biomass, biomass production (fresh weight, dry weight) and Living Ground Cover (LGC). The LGC was obtained from zenithal photographs of the shrubs, suitably processed using WinCAM (Digital Image Analysis - DIA) software.

The results showed that MAP, in long terms, had a greater influence on the P content of the soil than the SSP, and the dose, as expected, also positively influenced the P in soil. The greater availability of P had a positive effect on growth parameters. Polymer coating, however, has adversely affected the amount of P in soil and in circulating solution, making it less available and, therefore, less subject to losses due to leaching or runoff, and, at the same time, it positively influenced crop production.

The good correlations between fresh weight and LGC ( $R^2=0.94$ ) and between dry weight and LGC ( $R^2=0.96$ ) highlight the possibility of using DIAs as a quick and non-destructive method for the assessment of biomass production.

Polymer coated fertilizers seem, therefore, to reduce losses of P to leaching in water and, simultaneously, seem to improve the utilization of the element by the crop.



# 1. INTRODUZIONE

## 1.1 Premessa

Il suolo è la sede delle attività della maggior parte degli esseri viventi all'interno degli ecosistemi e costituisce l'interfaccia attraverso cui avvengono gli scambi di materia e di energia tra la litosfera e il resto della biosfera, rappresentando, così, un compartimento fondamentale per i cicli biogeochimici degli elementi.

Il suolo svolge, inoltre, numerose altre funzioni tra le quali la protezione delle acque sotterranee e la determinazione del quantitativo di anidride carbonica, CO<sub>2</sub>, in atmosfera, risultando essere, così, una risorsa insostituibile (<http://cartadeisuoli.provincia.padova.it/>).

La sua fertilità, che dipende dall'insieme delle caratteristiche chimiche, fisiche e biologiche, in riferimento alle piante coltivate e agli organismi viventi presenti, può essere intesa come la capacità di sostenere la produzione di nuova biomassa vegetale (Borin, 1999). Un terreno, pertanto, può essere definito fertile quando è in grado di produrre anche in condizioni di assenza di concimazioni e di interventi rilevanti da parte dell'agricoltore (Perelli, 2009).



Fig.1 Confronto tra un suolo morto (a sinistra) e un suolo fertile (a destra). La notevole differenza nella colorazione è dovuta al diverso quantitativo di sostanza organica presente (<http://losterzo.it/>).

Mantenere la fertilità di un suolo, quindi, non solo è indispensabile per assicurare una produttività delle colture tale da far fronte al crescente bisogno mondiale di cibo, ma è

anche un sistema per evitare fenomeni degenerativi che possono portare alla desertificazione.

Per soddisfare al meglio sia le esigenze economiche sia le esigenze di conservazione, in modo da assicurare una gestione sostenibile in grado di mantenere la produttività di tutti i suoli nel tempo, il Consiglio d'Europa ha redatto, nel 1972, la "Carta Europea del suolo" che fissa i 12 principi di base per un ottimale ed equilibrato rapporto uomo-ambiente (Giordano, 1999).

In tempi più recenti la Commissione Europea ha approvato, con la comunicazione 231/2006, la "Strategia Tematica per la protezione del Suolo" che stabilisce importanti principi tra cui il concetto di non rinnovabilità della risorsa suolo, i provvedimenti da attuare per limitare o attenuare i processi di degradazione che lo colpiscono, e l'individuazione di aree che richiedono una protezione speciale.

Questi sono alcuni esempi di quanto, negli ultimi anni, la questione ambientale sia diventata importante, al punto da trasformare l'agricoltura in una pratica per la conservazione dell'ambiente che non può più permettersi di fondare la propria gestione sulla sola resa produttiva (Reeves, 1997).

## 1.2 La fertilizzazione

L'impiego di tecniche per il mantenimento della fertilità di un suolo, in maniera più o meno consapevole, caratterizza l'agricoltura fin dalle sue origini. La più antica testimonianza di tali pratiche, all'interno della letteratura occidentale, risulta essere l'Odissea, il poema epico composto da Omero all'incirca nel VI° secolo a.C.

Tra queste tecniche, la fertilizzazione, che consiste nell'apporto al suolo di sostanze nutritive in grado di migliorarne la fertilità e la produttività, è sicuramente la più conosciuta ed è tra le più antiche (Borin, 1999).

Le sostanze apportate tramite fertilizzazione, che prendono il nome di fertilizzanti, vengono distinte in base al loro meccanismo. I concimi sono prodotti naturali o di sintesi, organici o minerali, la cui principale funzione è fornire alle colture gli elementi nutritivi (N, P, K, Ca, Mg, S, Na, B, Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, Co) essenziali per il completamento del ciclo biologico della pianta. Vengono distinti ulteriormente in semplici e composti in base al numero di nutrienti che contengono. Secondo il D.Lgs. 217/2006 si dividono, a seconda della provenienza, in concimi nazionali e concimi CE. Gli ammendanti sono

sostanze applicate al suolo per conservarne o migliorarne le proprietà fisico-meccaniche (*i.e.* porosità, permeabilità, tessitura, struttura). I correttivi, invece, sono materiali da applicare al suolo per modificarne e migliorarne le proprietà chimico-fisiche anomale (in particolare il pH). I prodotti ad azione specifica, infine, apportano ad un altro fertilizzante e/o al suolo e/o alla pianta delle sostanze che favoriscono o regolano l'assorbimento degli elementi nutritivi (ad esempio batteri simbiotici, funghi micorrizici), o correggono determinate anomalie di tipo fisiologico (Perelli, 2009).

### 1.3 Il fosforo

Il fosforo, P, è l'undicesimo elemento chimico più abbondante nella litosfera. Sotto forma di gruppo fosfato  $\text{PO}_4^{3-}$  si trova nei minerali inorganici, in particolare nel supergruppo dell'Apatite (Oelkers e Valsami-Jones, 2008). Con Apatite, nome generico introdotto nel 1786 dal geologo e mineralogista tedesco Abraham Gottlob Werner, si indicano dei calcio-fosfati aventi formula semplificata  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ , dove X può corrispondere a fluoro (F), cloro (Cl), gruppo ossidrilico (OH). Il supergruppo dell'Apatite è composto da cinque sottogruppi, il gruppo dell'Apatite, il gruppo della Belovite, il gruppo della Britholite, il gruppo dell'Hedyphane e il gruppo dell'Ellestadite (Pasero *et al.* 2010).

Il fosforo è anche uno dei componenti principali dei nucleotidi, che sono le unità ripetitive dell'acido desossiribonucleico (DNA) e dell'acido ribonucleico (RNA). Nelle cellule si trova sia all'interno dei fosfolipidi, molecole anfipatiche che costituiscono le membrane biologiche, sia all'interno dei composti adenilati (adenosintrifosfato - ATP, adenosindifosfato - ADP, adenosinmonofosfato - AMP), che rappresentano la riserva energetica cellulare.

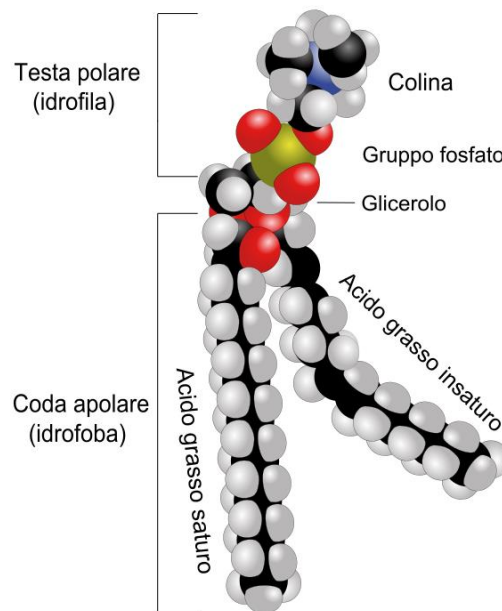


Fig.2 Struttura di un fosfolipide di membrana (Fosfatidilcolina), (<http://it.wikipedia.org/>).

Gli organismi procarioti accumulano fosforo all'interno della cellula in forma di polifosfati (Madigan *et al.* 2012 a).

Nei vertebrati è un elemento fondamentale per il mantenimento della funzionalità dell'apparato scheletrico, il fosfato di calcio,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , infatti, è un componente essenziale del tessuto osseo. In qualità di secondo minerale più abbondante nell'organismo, esso è fondamentale per i processi metabolici che coinvolgono lipidi, carboidrati e proteine, assicura la corretta trasmissione degli impulsi nervosi e garantisce la funzionalità renale (Hickman *et al.* 2009).

Quando disponibile nel terreno, il fosforo viene assorbito facilmente dalle piante e può essere accumulato nei tessuti senza che avvengano fenomeni di tossicità. Nei semi, ad esempio, è immagazzinato come fitina, un sale misto di calcio e magnesio dell'acido fitico che viene impiegato durante la germinazione. Il fosforo favorisce lo sviluppo dell'apparato radicale, l'accrescimento del germoglio, ha un ruolo notevole nella differenziazione delle gemme, nello sviluppo e nella maturazione dei frutti. La carenza di questo elemento comporta lo stentato accrescimento dell'apice vegetativo, la scarsa lignificazione con conseguente aumento della sensibilità alle intemperie, la colorazione verde-viola delle foglie più vecchie con successiva clorosi, la minore allegagione e la riduzione del titolo zuccherino dei frutti. L'eccesso, invece, causa la riduzione o l'interruzione dell'assorbimento di micronutrienti come ferro (Fe), zinco (Zn), rame (Cu), calcio (Ca) e boro (B) (Pimpini *et al.* 2001).

### 1.3.1 Il ciclo del fosforo

Il ciclo biogeochimico del fosforo, su scala globale, risulta, se confrontato con altri elementi (*i.e.* azoto), semplificato a causa della scarsità di input provenienti dall'atmosfera e della mancata formazione di gas, in condizioni di normale ossigenazione, che determinano quindi, l'assenza del comparto atmosferico (Stevenson, 1986; Manning 2008; Elser e Bennett 2011). Esiste, inoltre, un flusso annuale di fosforo dal terreno al mare che può essere considerato unidirezionale in quanto solo una piccola percentuale di materiale, nelle zone costiere, ritorna al suolo sotto forma di guano (Madigan *et al.* 2012 b).

A livello locale, il ciclo del fosforo nel suolo può essere descritto come l'interazione delle piante, attraverso la rizosfera, sia con i minerali fosfatici naturalmente presenti al suolo, sia con i minerali apportati artificialmente dall'uomo attraverso la fertilizzazione (Manning 2008).

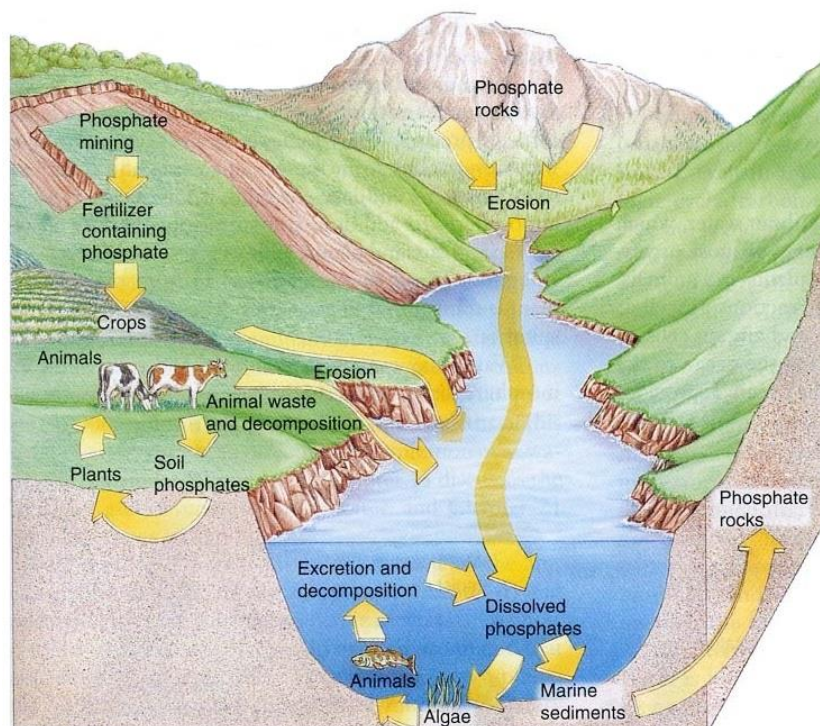


Fig.3 Circolazione del Fosforo su scala globale, (<http://bioap.wikispaces.com/>).

All'interno dell'ecosistema agrario il contenuto totale di fosforo nel suolo è compreso tra 0,02 e 0,15%, di cui una frazione variabile, compresa tra il 20% e l'80%, è composta da fosforo organico (Violante, 2005). In relazione alla nutrizione delle piante, è possibile

fare una distinzione tra i fosfati presenti nel suolo. I fosfati solubili rappresentano il fosforo in soluzione, derivante dalla mineralizzazione della sostanza organica. Sono presenti come forme anioniche (diidrogeno fosfato –  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ , idrogeno fosfato –  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) dell'acido ortofosforico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . I fosfati adsorbiti, (o *pool* labile), sono soggetti a fenomeni di adsorbimento su minerali argillosi con interposizione di un catione metallico di scambio. Rappresentano la frazione di fosforo estraibile tramite l'impiego di acidi diluiti. I fosfati fissati, (o *pool* non labile), sono soggetti a fenomeni di fissazione (retrogradazione) influenzati dal pH della matrice. In suoli acidi ( $\text{pH} < 5$ ) l'acido ortofosforico viene fissato sotto forma di fosfato di ferro,  $\text{FePO}_4$ , o fosfato di alluminio,  $\text{AlPO}_4$  (Tisdale e Nelson, 1975). In suoli alcalini ( $\text{pH} > 7$ ) e calcarei l' $\text{H}_3\text{PO}_4$  viene fissato come fosfato di calcio,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , che risulta essere utilizzabile in parte solamente da alcune colture come, ad esempio, le *Fabaceae* (Perelli, 2009). Rappresentano la frazione di fosforo non estraibile tramite acidi diluiti e che può essere rilasciata nel *pool* labile molto lentamente (Tisdale e Nelson, 1975).

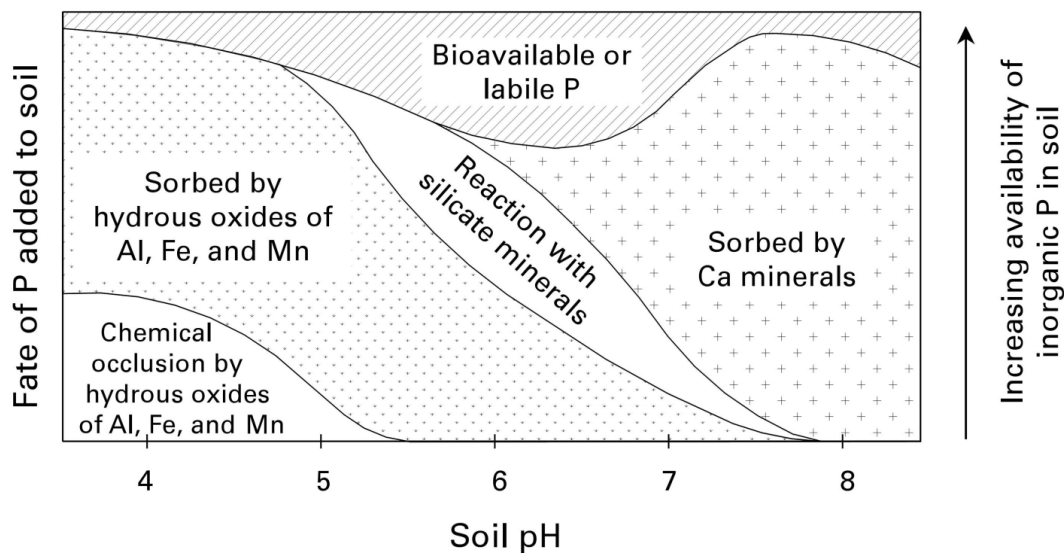


Fig.4 Relazioni tra il pH della matrice e le forme di fosforo presenti (Stevenson, 1986).

I fosfati solubili e i fosfati adsorbiti si trovano in equilibrio tra loro, di conseguenza i fosfati asportati dalle colture vengono compensati da quelli progressivamente desorbiti (Violante, 2005).

Gli input di fosforo, all'interno dell'agroecosistema, derivano sia da fonti naturali, come la decomposizione di organismi animali e vegetali operata dai microrganismi e i processi di *weathering* ed erosione di rocce fosfatiche, sia da fonti antropiche, come la



fertilizzazione minerale e lo smaltimento dei reflui zootecnici. Come conseguenza dell'influenza del pH sulla solubilità del fosforo, la disponibilità maggiore per le piante si riscontra a valori di  $\text{pH} \approx 6,5$ . Le perdite di fosforo si possono attribuire alle asportazioni colturali (fenomeno maggioritario) e al *runoff* superficiale (Breeuwsma e Silva, 1993).

#### 1.4 I concimi fosfatici

I concimi fosfatici sono sostanze contenenti fosforo in una qualsiasi forma (Santoni, 1982), e il loro titolo esprime il quantitativo percentuale di anidride fosforica equivalente,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , sul prodotto tal quale, comprensivo, quindi, anche dell'umidità.

Il guano è miscela di deiezioni di uccelli marini accumulatasi in ambienti siccitosi durante un intervallo di tempo considerevole. Contiene ossalato di ammonio,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , urato di ammonio e fosforo organico, oltre ad azoto e potassio in basse concentrazioni, che gli conferiscono un elevato potere fertilizzante (Casalicchio e Graziano, 1980).

Il 66% del tessuto osseo è composto da carbonato di calcio,  $\text{CaCO}_3$ , fosfato di magnesio,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ , e fosfato tricalcico,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Le ossa vengono sottoposte a trattamenti industriali delipidizzanti tramite solventi e degelatinizzanti tramite idrolisi in acqua ad elevati valori di temperatura e pressione, che eliminano la parte organica e restituiscono un prodotto che, una volta macinato, prende il nome di farina d'ossa. Questa farina viene ulteriormente fatta reagire con acido solforico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , per ottenere il perfosfato d'ossa, un prodotto contenente fosfato monocalcico –  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , fosfato tricalcico –  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  e solfato di calcio (gesso) –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Casalicchio e Graziano, 1980).

Tra i fosfati minerali naturali il gruppo dell'apatite, comprendente idrossiapatiti,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , fluoroapatiti,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  e cloroapatiti,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ , è sicuramente il più rappresentativo. Questo gruppo di minerali entra come componente maggioritario nella struttura delle rocce sedimentarie fosfatiche. Tra queste rocce, la fosforite, con un titolo di fosforo variabile tra il 15% e il 20%, è quella più conosciuta (Casalicchio e Graziano, 1980).



Fig.5 Fosforite, roccia sedimentaria non clastica contenente fosfato in percentuale variabile tra il 15% e il 20% (<https://it.wikipedia.org/>).

Il perfosfato semplice è uno dei primi concimi chimici, prodotto tramite reazione con acido solforico, di origine industriale. Nonostante abbia un titolo in fosforo basso è tra i concimi più usati ed è considerato il concime fosfatico per eccellenza. Le sue caratteristiche dipendono dalla fosforite con cui è stato prodotto e dalle quantità di  $H_2SO_4$  impiegate (Perelli, 2009).



Fig.6 Perfosfato semplice impiegato in questo progetto sperimentale.

Il perfosfato triplo è un concime chimico industriale simile al perfosfato semplice, sia per caratteristiche, sia per processo produttivo. Il maggiore titolo in  $P_2O_5$  deriva dal trattamento con acido fosforico,  $H_3PO_4$ . La normativa italiana prevede anche l'esistenza

del perfosfato triplo umato, che viene ricoperto esternamente con sostanze umiche per facilitarne l'assorbimento da parte delle piante e per proteggere il fosforo da fenomeni di retrogradazione (Perelli, 2009).

L'acido fosforico,  $H_3PO_4$ , è l'unico concime fosfatico semplice fluido previsto dalla normativa sui fertilizzanti. Data la sua elevata capacità corrosiva, le azioni di circolazione, di stoccaggio e di manipolazione sono soggette a specifiche normative sui prodotti pericolosi. La produzione di acido fosforico può avvenire tramite processo per via umida (per reazione tra fosforiti e acido solforico o acido cloridrico) o tramite processo per via secca (processo che richiede elevate quantità di energia) (Perelli, 2009).

I concimi a rilascio controllato sono prodotti, impiegati a partire dal 1973, che si presentano prevalentemente in forma granulare (Tesi, 2004). Sono dotati di una ricopertura composta da polimeri biodegradabili, ad elevata solubilità in acqua e ad elevata densità di carica in grado di influenzare le reazioni chimiche che avvengono nel suolo e di rilasciare gli elementi nutritivi in relazione ai fabbisogni della coltura. I polimeri costituiscono una barriera in grado di lasciar penetrare l'acqua, sotto forma di vapore, progressivamente, in modo da solubilizzare e rendere mobile l'elemento contenuto (Shaviv, 2000). Nel caso del fosforo, la barriera è in grado di influenzare le reazioni con i cationi  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ , e  $Ca^{2+}$  e, quindi, di impedire i fenomeni di retrogradazione dei fosfati. Questi concimi hanno delle implicazioni positive sia per quanto riguarda l'ambiente, poiché limitano i quantitativi di fertilizzanti apportati e le possibili perdite, sia per quanto riguarda l'economia, poiché aumentano l'efficienza del fertilizzante apportato e quindi diminuiscono la spesa che l'utilizzatore deve sostenere (Sanders *et al.* 2011).



Fig.7 Fosfato monoammonico con diversi gradi di ricopertura. A sinistra il concime con longevità pari a 2 mesi (MAP2), a destra il concime con longevità pari a 4 mesi (MAP4).

## 1.5 Problemi ambientali legati al fosforo

L'argomento fosforo è complesso e ancora poco studiato. Sono riconosciuti, tuttavia, due problemi ambientali rilevanti: l'aumento dei nutrienti nei corpi idrici superficiali e il progressivo esaurimento delle riserve globali di rocce fosfatiche (Sangwon e Scott, 2011; Abelson, 1999).

### 1.5.1 Eutrofizzazione dei corpi idrici superficiali

I corpi idrici superficiali sono soggetti a diversi fenomeni di inquinamento. I fiumi, a causa della loro limitata capacità diluente, sono colpiti da fenomeni di inquinamento acuto a causa dell'elevata concentrazione di inquinanti nelle acque. I laghi, invece, come conseguenza dell'assenza di ricambio idrico, sono soggetti a fenomeni di inquinamento cronico determinati dal lento e progressivo aumento degli inquinanti in soluzione.

L'eutrofizzazione, ovvero l'elevata abbondanza di nutrienti, in particolare fosfati e nitrati, all'interno di un corpo idrico, è una tipica esternazione dell'inquinamento cronico che può interessare qualsiasi corpo idrico a limitato ricambio, anche fiumi e tratti di mare sufficientemente "chiusi" (Smil, 2000; Ryther e Dunstan, 1971; Carpenter *et al.* 1998).



Fig.8 Corpo idrico eutrofizzato con conseguente fioritura (*blooming*) algale  
(<http://scienze.studiareineuropa.eu/>).

In un corpo idrico non eutrofizzato, normalmente, le alghe (fitoplancton), che rappresentano gli organismi produttori (autotrofi) all'interno della rete trofica, costituiscono il nutrimento per lo zooplancton, che rappresenta i consumatori primari. Lo zooplancton, a sua volta, costituisce il nutrimento per i pesci (necton) che nella rete trofica acquatica rappresentano i consumatori secondari e terziari. Una volta esaurito il ciclo vitale il fitoplancton, lo zooplancton e il necton costituiscono il nutrimento per il bentos, ovvero l'insieme degli organismi che sono legati alla vita sul fondale e che, con la loro attività di biodegradazione, restituiscono all'ambiente i nutrienti necessari alla nutrizione del fitoplancton (Landers, 2008).

L'aumento di nutrienti e, in particolar modo, del fosforo che normalmente è il fattore limitante all'interno di un corpo idrico, causa una crescita anomala (fioritura o *blooming*) di microalghe come le *Diatomeae* e le *Dinophyceae* (Pasqua *et al.* 2010).



Fig.9 Immagine al microscopio elettronico a scansione di una specie di *Diatomea* marina presente nel Mar Mediterraneo. Le cellule (triangolari) raggiungono i 30  $\mu\text{m}$  (<http://www.alghe.org>).

In seguito alla conclusione del ciclo vitale di queste microalghe, si assiste alla deposizione sul fondale di enormi quantitativi di biomassa che vengono prontamente degradati dalle comunità batteriche bentoniche. La degradazione del materiale organico comporta un aumento del consumo biologico di ossigeno (*Biological Oxygen Demand*

– BOD) che, conseguentemente, causa delle situazioni di ipossia e, nei casi più gravi, di anossia.

La mancanza di ossigeno disciolto permette lo sviluppo di comunità batteriche anaerobiche che hanno come prodotti metabolici ammoniaca,  $\text{NH}_3$ , metano,  $\text{CH}_4$ , o acido solfidrico,  $\text{H}_2\text{S}$ .

Tali prodotti rendono inospitale l'habitat acquatico causando la morte di molti organismi e, nei casi più gravi, l'estinzione di alcune specie che comporta, quindi, una notevole perdita di biodiversità (Landers, 2008).

Gli apporti di fosforo alle acque superficiali derivano da carichi localizzati (associati alle acque reflue) e da carichi diffusi (determinati da fonti diffuse come i terreni e le piogge) (Cai *et al.* 2013).

Le fonti principali sono di origine urbana, industriale e agrozootecnica.

Gli scarichi civili, il cui apporto di fosfati è notevolmente diminuito in seguito al Decreto del Ministero della Sanità 413/1988 che limita la presenza di fosforo come coadiuvante dei tensioattivi nei detersivi all'1%, continuano a rappresentare la fonte maggioritaria di fosfati, provenienti sia dal metabolismo umano, sia da operazioni di lavaggio.

Gli scarichi industriali hanno una capacità inquinante che dipende dalla tipologia dell'industria. Risultano particolarmente inquinanti le attività industriali che producono reflui contenenti sostanza organica come le industrie agro-alimentari (zuccherifici, caseifici), le distillerie e le industrie metallurgiche.

Gli scarichi zootecnici apportano effettivamente all'ambiente un quantitativo di fosforo dipendente dal quantitativo di deiezioni smaltite tramite l'agricoltura e dall'efficienza dei sistemi di depurazione. La legislazione italiana fissa a 0,5 mg/L il limite di fosforo da deiezioni scaricabile direttamente o indirettamente nelle acque.

L'inquinamento di origine agricola, a causa delle concimazioni fosfatiche, interessa principalmente le acque superficiali. I fenomeni di inquinamento si verificano principalmente per *runoff* superficiale ma, in suoli saturi di  $\text{PO}_4^{3-}$ , possono provenire anche da lisciviazione. (Breeuwsma e Silva, 1993). Nel nord Italia i fenomeni di saturazione del suolo derivano da eccessive fertilizzazioni letamiche basate sulle necessità di azoto delle colture. Questa considerazione del solo titolo in azoto, protratta per un lungo periodo, ha portato ad un'importante accumulo di fosfati nel suolo che hanno portato verso una saturazione della capacità di adsorbimento dello stesso (Pizzeghello *et al.* 2011).

Wastewater category	Description	TN (mg/L)	TP (mg/L)	N/P
Municipal wastewater	Sewage	15-90	5-20	3.3
Animal wastewater	Dairy	185-2636	30-727	3.6-7.2
	Poultry	802-1825	50-446	4-16
	Swine	1110 <sup>a</sup> -3213	310-987	3.0-7.8
	Beef feedlot	63-4165	14-1195	2.0-4.5
Industrial wastewater	Textile	21-57 <sup>a</sup>	1.0-9.7 <sup>b</sup>	2.0-4.1
	Winery	110 <sup>a</sup>	52	2.1
	Tannery	273 <sup>a</sup>	21 <sup>b</sup>	13.0
	Paper mill	1.1-10.9	0.6-5.8	3.0-4.3
	Olive mill	532	182	2.9
Anaerobic digestion effluent	Dairy manure	125-3456	18-250	7.0-13.8
	Poultry manure	1380-1580	370-382	3.6-4.3
	Sewage sludge	427-467	134-321	–
	Food waste and dairy manure	1640-1885 <sup>a</sup>	296-302	–

<sup>a</sup> Total Kjeldahl nitrogen (TKN)

<sup>b</sup> Total orthophosphates (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)

Tab. 1 Contenuto totale di azoto (TN) e di fosforo (TP) in diverse acque di scarico (Cai *et al.* 2013).

La tecnica migliore per risanare un corpo idrico a debole ricambio è sicuramente la prevenzione, ovvero la limitazione e la rimozione dei carichi di nutrienti che arrivano al bacino stesso. In agricoltura questa pratica si traduce con una fertilizzazione effettuata all'inizio della stagione di crescita, tenendo conto del titolo di tutti gli elementi e apportando dosi che soddisfino il fabbisogno colturale. In caso di suolo saturo, invece, è consigliabile adottare la tecnica della non fertilizzazione, unita al miglioramento della capacità di drenaggio del suolo, e al trattamento dei liquami con materiali in grado di adsorbire i fosfati (ad esempio zeoliti).

Qualora il fenomeno di eutrofizzazione si sia già manifestato devono essere presi in considerazione molteplici e diversi processi di risanamento delle acque allo scopo di accelerare il ritorno all'equilibrio.

### 1.5.2 Esaurimento delle riserve di rocce fosfatice

Il ciclo biogeochimico del fosforo, a causa del processo di sedimentazione delle rocce, è misurabile in millenni. La durata del ciclo e l'alterazione dell'equilibrio consumo-rigenerazione rendono l'elemento una risorsa non rinnovabile.

Attualmente non esiste un sostituto sintetico del fosforo, è quindi necessario determinare quanto potranno ancora durare le riserve di fosforo attualmente esistenti. Tali riserve, intese come giacimenti di rocce fosfatice, sono relativamente limitate e i

maggiori giacimenti sono localizzati in pochi stati, in particolare Marocco, Sud Africa e Cina. In Europa, attualmente, esiste un'unica miniera operativa in Finlandia (Dawson e Hilton, 2011).

	Mine production USGS	IFDC	
	2015, Mt/year	Reserves <sup>a</sup> (PR production), Mt	Resource <sup>b</sup> (ore potential), Mt
Australia	2.50	82	3500
Brazil	6.10	400	2800
China	120.00	3700	16800
Egypt	5.50	51	3400
Israel	3.54	220	1600
Jordan	8.34	900	1800
Morocco	29.00	51000	170000 <sup>c</sup>
Russia	11.60	500	4300
Senegal	1.24	50	250
South Africa	1.98	230	7700
Syria	0.75	250	2000
Togo	1.10	34	1000
Tunisia	2.80	85	1200
United States	27.40	1800	49000
Others	19.27	600 <sup>d</sup>	22000 <sup>e</sup>
World total	241	60000	290000

<sup>a</sup> Reserves as a usable or marketable phosphate rock (PR) product

<sup>b</sup> Resources as unprocessed rock of varying quality

<sup>c</sup> Including hypothetical resources based on the area limits of the deposits

<sup>d</sup> Includes Algeria, Finland, Peru, Saudi Arabia

<sup>e</sup> Includes Algeria, Angola, Finland, Kazakhstan, Peru, Saudi Arabia

Tab. 2 Produzione mineraria mondiale di rocce fosfatice (PR) (United States Geological Survey, USGS, 2015), stima delle riserve e calcolo delle risorse (International Fertilizer Development Center, IFDC, 2010).

Fare una stima delle riserve e delle risorse di rocce fosfatice e quantificare la loro durata per il prossimo futuro è un processo estremamente complesso che dipende da numerosi fattori quali il rapporto costi-efficienza del processo di estrazione mineraria, e la tecnologia disponibile sia per l'estrazione mineraria sia per la ricerca di nuovi giacimenti. Negli ultimi anni, per far fronte alle crescenti richieste di fertilizzanti fosfatici, è stata osservata la tendenza, a livello globale, ad estrarre e sfruttare per fini agronomici rocce con un contenuto decrescente di fosforo. Si è passati dallo sfruttamento di rocce



con una percentuale peso di fosfato di calcio, *Bone Phosphate of Lime* (BPL), pari al 70%, allo sfruttamento con un BPL pari al 50% (Dawson e Hilton, 2011).

Nel 2010 l'*International Fertilizer Development Center* (IFDC) ha quantificato le riserve di fosforo e fatto una previsione ipotetica delle risorse esistenti. Le riserve totali, che ammontano a  $60 \times 10^9$  tonnellate di rocce fosfatiche, sono state confermate anche da Jasinski nel 2017 tramite lo *United States Geological Survey* (USGS). Le risorse, ovvero delle riserve che potrebbero diventare economicamente sfruttabili tramite una migliore tecnologia, teoricamente ammontano a  $290 \times 10^9$  tonnellate di rocce fosfatiche.



Fig. 10 Miniera di fosforo sull'isola di Nauru (Micronesia). L'estrazione sconsiderata del fosforo tramite attività mineraria superficiale, che ha interessato l'80% della superficie dell'isola, ha causato una catastrofe ambientale. I giacimenti di P si sono esauriti nel 2000 (<http://edition.cnn.com>).

Alla velocità attuale di estrazione mineraria, che corrisponde a  $158 \times 10^6$  tonnellate annue, e supponendo una crescita della richiesta di fosforo pari a zero, le riserve dovrebbero essere sufficienti per altri 300 anni circa, le risorse, invece, dovrebbero sopperire al fabbisogno di ulteriori 90 anni circa (Van Kauwenbergh, 2010).

### 1.5.3 Recupero del fosforo dalle acque reflue urbane

Nell'ottica di ridurre e prevenire l'inquinamento dei corpi idrici superficiali e di limitare lo spreco delle risorse minerarie, il fosforo può essere rimosso dalle acque reflue

attraverso la trasformazione dei fosfati solubili in fosfati solidi sedimentabili. I due meccanismi di rimozione principali sono la precipitazione chimica e la rimozione biologica. Entrambi i meccanismi riescono ad abbattere del 90% il carico di fosforo, fino ad ottenere concentrazioni di 1-2 mg P/L (Parson e Smith, 2008).

La precipitazione chimica, la cui diffusione su ampia scala risale al 1950, è il processo più utilizzato poiché può rimuovere fino al 90% del fosforo in soluzione, e necessita di un equipaggiamento limitato e di facile utilizzo (Thistleton *et al.* 2002). Questo procedimento è, in sostanza, un processo fisico-chimico che prevede l'aggiunta di un sale metallico all'acqua reflua in concentrazione tale da causare la precipitazione di fosfati metallici insolubili che possono essere rimossi facilmente tramite sedimentazione (Morse *et al.* 1998).

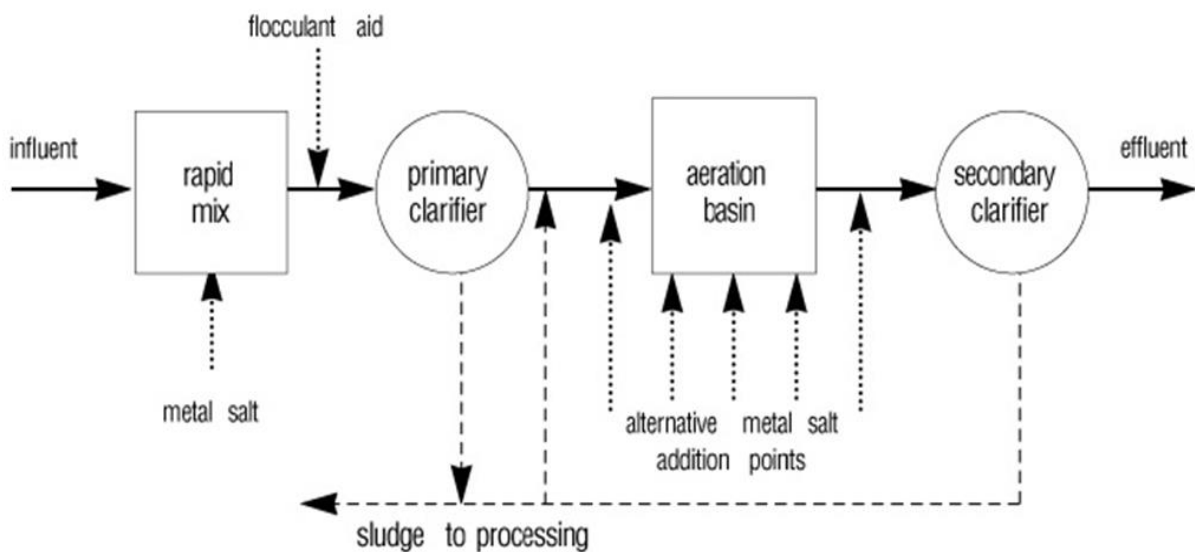
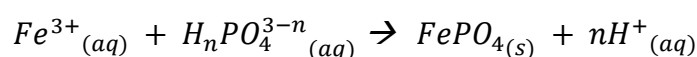
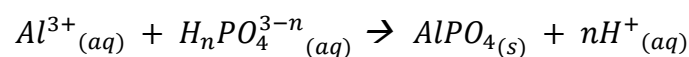


Fig. 11 Schema d'impianto per la precipitazione chimica del fosforo dalle acque reflue urbane (Bowker e Stensel, 1990).

I metalli più indicati per il processo sono alluminio (Al) e ferro (Fe), cloruri o solfati.



La dose di ioni metallici necessaria è dipendente dal fosforo in soluzione. Il processo di coagulazione, infatti, perde di efficienza al diminuire della concentrazione di fosforo nelle acque. Data la composizione media delle acque reflue urbane (Tabella 1), un'efficienza di rimozione dell'80-90% è raggiungibile con dosi di alluminio comprese tra 50-200

mg/L. A concentrazioni maggiori di 150 mg/L, tuttavia, l'alluminio può influenzare negativamente la popolazione microbica presente nei fanghi. L'impiego del ferro come reagente, invece, può comportare la presenza di composti di ferro nell'effluente, con conseguente colorazione residua (Tchobanoglous *et al.* 2003). A causa della limitata velocità di reazione, vengono aggiunti dei composti che facilitano la flocculazione (Parson e Smith, 2008).

La rimozione biologica intensificata (*Enhanced Biological Phosphorus Removal – EBPR*) prevede l'accumulo del fosforo in soluzione all'interno delle strutture cellulari di microorganismi accumulatori di fosforo (*Phosphorus Accumulating Organisms – PAOs*). I PAOs vengono utilizzati per la loro capacità di stoccare un quantitativo di composti di fosforo pari al 20-30% del loro peso secco (Tchobanoglous *et al.* 2003).

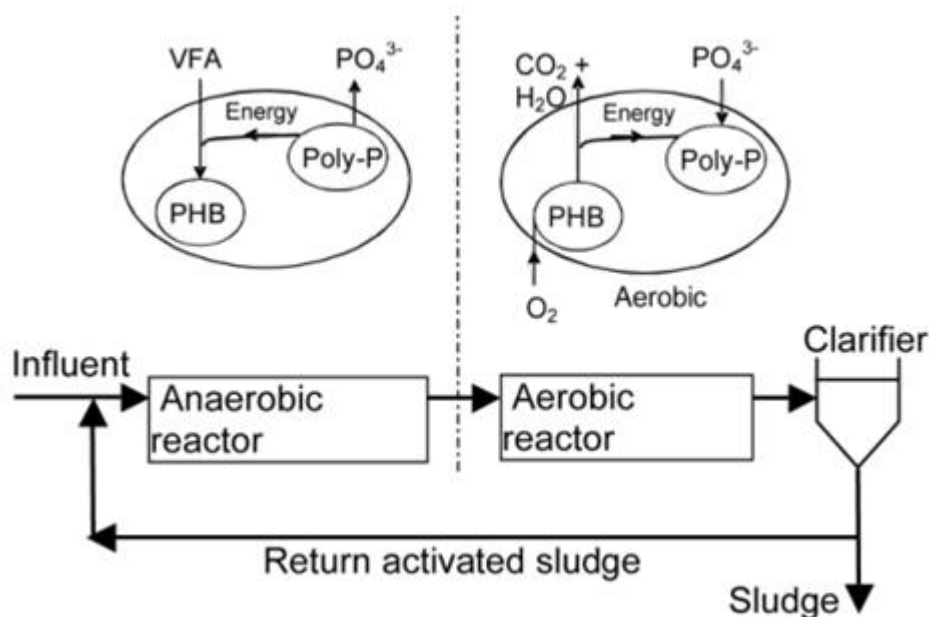


Fig. 12 Processo biologico e configurazione di un tipico reattore per la rimozione biologica del fosforo (Parson e Smith, 2008).

Durante la fase anaerobica i PAOs utilizzano i polifosfati (poly-p) stoccati all'interno della cellula e gli acidi grassi volatili (VFA) presenti nell'acqua reflua per la produzione intracellulare di poli-β-idrossibutirrato (PHB). Contemporaneamente l'ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) è rilasciato all'esterno della cellula. Successivamente, durante la fase aerobica, il PHB immagazzinato viene metabolizzato per ottenere carbonio per la crescita cellulare ed energia per la formazione di nuovi polifosfati. La produzione di nuovi polifosfati comporta la rimozione dell'ortofosfato in soluzione e il successivo stoccaggio all'interno della biomassa prodotta (Parson e Smith, 2008).

I fanghi ottenuti dai processi precedentemente descritti contengono una concentrazione di fosforo pari al 5% del peso secco (1-2% del peso umido). Per recuperare il fosforo i fanghi possono essere applicati tal quali al suolo, possono essere sottoposti a trattamento termo-chimico, oppure possono essere sottoposti ad un'ulteriore fase di sedimentazione per favorire la precipitazione della struvite (magnesio ammonio fosfato esaidrato –  $[(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$ ) (Yuan *et al*, 2012).

L'applicazione diretta al suolo dei biosolidi è un processo costoso in termini di trasporto a causa dell'elevato contenuto d'acqua. Il rapporto N:P, inoltre, è approssimativamente pari a 1, mentre il rapporto ottimale per la nutrizione delle piante oscilla tra 3 e 5, rendendo necessaria, così, l'aggiunta di azoto (Erdinçler e Seyhan, 2006).

L'incenerimento, pratica ampiamente usata data la non volatilità del fosforo, deve essere condotto a temperature inferiori ai 700 °C per preservare il fosforo in una forma biodisponibile per le piante (Thygesen *et al*, 2011). Il processo, tuttavia, comporta la volatilizzazione dell'azoto sotto forma di ossido di diazoto ( $\text{N}_2\text{O}$ ) che, per essere contenuta, necessita di temperature superiori ai 900 °C che risultano, quindi, incompatibili con il recupero del fosforo per usi agronomici (Gutierrez *et al*, 2005).

La struvite, grazie alla sua composizione in cui azoto, magnesio e fosforo sono presenti in uguali concentrazioni molari, è un prodotto potenzialmente interessante per l'industria dei fertilizzanti. La lenta velocità di solubilizzazione, inoltre, permette il rilascio dei nutrienti durante l'intera stagione di crescita (Parson e Smith, 2008). La precipitazione della struvite inizia spontaneamente quando N, Mg e P si trovano in soluzione in rapporto 1:1:1 (Le Corre *et al*, 2007). La crescita dei cristalli di struvite avviene per agglomerazione o per crescita su altri cristalli definiti *seed materials*. Durante la cristallizzazione, tuttavia, parte del materiale fine che si forma può essere dilavato nel refluo trattato, comportando così una perdita di parte del fosforo potenzialmente recuperabile (Le Corre *et al*, 2009). Il processo di precipitazione è sensibile alle variazioni del pH. I cristalli più puri di struvite precipitano ad un pH quasi neutrale ma la velocità di reazione è estremamente bassa. Come evidenziato da Hao *et al* (2013), l'incremento del pH, e quindi della velocità di reazione, comporta la precipitazione di cristalli meno puri di struvite e favorisce la formazione di altri composti come il fosfato di calcio,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , che è un fertilizzante meno efficace (Pratt *et al*, 2012; Yuan *et al*, 2012).

## 2. SCOPO DELLA TESI

Lo scopo di questa tesi è stato quello di valutare, tramite una prova di due anni, l'effetto di due diversi fertilizzanti minerali, il perfosfato semplice (SSP) e il fosfato monoammonico (MAP), quest'ultimo avente un diverso grado di ricopertura polimerica, somministrati a dosaggi di fosforo crescenti su un suolo coltivato a specie arbustiva ornamentale – *Hypericum x moserianum* André. Il quantitativo di fosforo nel suolo, monitorato durante tutto il periodo di svolgimento della prova, è stato determinato grazie a tre diverse soluzioni a capacità estrattiva crescente (acqua, Olsen, Mehlich-3). La crescita colturale è stata valutata mediante due campionamenti di biomassa abbinati a foto zenitali opportunamente processate tramite software. I risultati ottenuti sono stati interpretati sia in chiave agronomica sia in chiave ambientale.



### 3. MATERIALI E METODI

#### 3.1 La coltura

L' *Hypericum x moserianum* André è una pianta erbacea perenne. Ha un rizoma sotterraneo da cui si sviluppano numerosi fusti, lignificati alla base e ampiamente ramificati alla sommità. Le foglie sono sessili, opposte e lanceolate. I fiori sono composti da 5 sepali oblunghi e 5 petali riuniti in un'infiorescenza a corimbo di un caratteristico colore giallo brillante. L'ipericina, il principio attivo ampiamente studiato in ambito medico (Mandrone *et al.*, 2017; Ng *et al.*, 2017; Sytar *et al.*, 2016; Kasper *et al.*, 2010), si presenta sotto forma di granuli neri localizzati sul bordo delle foglie e sui petali. Il frutto, una capsula ovale deiscente, a maturità si apre in 3 parti per favorire la disseminazione anemocora dei semi (Pignatti, 1982).



Fig. 13 Infiorescenza di *H. x moserianum* André (<http://hypericum.myspecies.info/>).

È una specie cosmopolita, il suo areale di distribuzione, infatti, comprende tutti i continenti. Cresce spontaneamente nei terreni incolti, nei pascoli e lungo i bordi delle strade, dal livello del mare fino a 1600 metri di altitudine.

L' *H. moserianum* è una specie rustica che, nonostante abbia bisogno di disponibilità d'acqua e fertilizzanti durante il ciclo colturale e necessiti di un'appropriata esposizione al sole, ben si adatta a diverse tipologie di suolo (<http://www.pianteofficinali.org>).

In qualità di pianta tappezzante, ovvero di pianta dotata della caratteristica di svilupparsi più in larghezza che in altezza fino a coprire completamente la superficie del terreno, viene largamente impiegato in ambiente urbano. Il suo utilizzo comporta una serie di vantaggi notevoli per l'ambiente, l'atmosfera umida che si crea al di sotto della chioma non viene sostituita dall'aria inquinata e si mantiene, quindi, un buon microclima a livello del terreno, le erbe infestanti, inoltre, non ricevono la luce necessaria per lo sviluppo, l'effetto estetico conclusivo, infine, è quello di un tappeto verde continuo e compatto che innalza la qualità della vita in ambiente urbano (Maiorino *et al.* 1992).

La sensibilità di questo arbusto alle carenze di fosforo e la tolleranza a ripetuti prelievi di biomassa hanno determinato la scelta dell' *H. moserianum* come pianta modello per la sperimentazione.

### 3.2 L'azienda sperimentale

La sperimentazione è stata effettuata presso Landlab S.r.l., un'azienda sperimentale con sede a Quinto Vicentino (VI) (45°34' Nord, 11°37' Est).

L'attività sperimentale è incentrata sulle colture di pieno campo, coltivate sia con tecniche di agricoltura biologica sia con tecniche di agricoltura convenzionale, e sui tappeti erbosi. Vengono condotte sperimentazioni per lo sviluppo di prodotti e tecniche che portino ad una sensibile riduzione dell'impatto ambientale delle attività antropiche, sia in ambiente agrario sia in ambiente urbano, al fine di renderle più sostenibili da un punto di vista ecologico.

Oltre all'attività di ricerca, Landlab si occupa anche di gestione del territorio grazie a strumenti quali la pianificazione territoriale, la Valutazione di Impatto Ambientale (VIA) e la Valutazione Ambientale Strategica (VAS), e contribuisce alla riqualificazione ambientale attraverso progetti e interventi di ripristino delle aree verdi.



Dal 2013, inoltre, Landlab è anche un centro di saggio per la conduzione di prove di efficacia e selettività dei prodotti fitosanitari in ambito agricolo.



Fig. 14 Landlab S.r.l., vista esterna di uffici, dei laboratori e di parte dei campi prova.

Il clima locale è semi-continentale, con una piovosità media annua di circa 850 mm. Durante l'anno medio le precipitazioni sono maggiori in Giugno e Ottobre (100-90 mm) e raggiungono il minimo nei mesi invernali (50-60 mm). La temperatura aumenta da Gennaio, ( $-1.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a Giugno ( $27.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). L'evapotraspirazione di riferimento ( $ET_0$ ) è di 945 mm ed è superiore alle precipitazioni da Aprile a Settembre con un picco a Luglio ( $5\text{ mm}\cdot\text{giorno}^{-1}$ ).

Il sito è caratterizzato da una tavola d'acqua superficiale che varia tra 0.5 e 1.5 m nei mesi invernali e tra 1 e 2 m nei mesi estivi.

Il suolo presente nel sito sperimentale è un *Calcic Cambisol* (IUSS Working Group WRB, 2006). Le principali caratteristiche del terreno impiegato nella prova sperimentale sono riportate nella tabella 3.

Frazione > 2mm (scheletro sul totale)	20 g/kg s.s.
Frazione 2-0,05 mm (sabbia)	203 g/kg s.s.
Frazione 0,05-0,002 mm (limo)	640 g/kg s.s.
Frazione < 0,002 mm (argilla)	157 g/kg s.s.
pH H <sub>2</sub> O	8,1
pH CaCl <sub>2</sub>	7,6
Calcare totale (CaCO <sub>3</sub> )	380 g/kg s.s.
Calcare attivo	56 g/kg s.s.
Sostanza organica (da calcolo)	33 g/kg s.s.
Carbonio organico (Dumas)	19,20 g/kg s.s.
Azoto totale	1,40 g/kg s.s.
Rapporto carbonio/azoto (da calcolo)	13,7
Capacità di scambio cationico (CEC)	21,1 meq/100g s.s.
Calcio di scambio	19,52 meq/100g s.s.
Magnesio di scambio	2,78 meq/100g s.s.
Potassio di scambio	0,38 meq/100g s.s.
Sodio di scambio	0,03 meq/100g s.s.
Rapporto calcio/magnesio (da calcolo)	7
Rapporto magnesio/potassio (da calcolo)	7,3
ESP (da calcolo)	0,14%
Fosforo assimilabile	8,90 mg/kg s.s.

Tab. 3 Caratteristiche chimico-fisiche principali del suolo impiegato per la prova.

### 3.3 Protocollo di sperimentazione

La prova è il risultato della combinazione di 3 diversi fattori: fonte di fosforo, quantità di fosforo apportato tramite fertilizzazione e grado di ricopertura del fertilizzante. Sono stati confrontati due diversi fertilizzanti, il perfosfato semplice (SSP, titolo 0-19-0) e il fosfato monoammonico (MAP). I diversi livelli di fertilizzazione sono stati calcolati sulla base del livello medio standard di fosforo ricavato dai quantitativi totali di fertilizzanti N-P-K apportati alla coltura da numerosi florovivaisti che si occupano della coltivazione dell'iperico. Sono stati creati, quindi, tre livelli di fertilizzazione: un livello di controllo che prevede un apporto nullo di P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; un livello 50% che prevede un apporto di 0,7 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/pianta (23.08 kg·ha<sup>-1</sup>), corrispondenti alla metà della dose media applicata nel circuito florovivaistico; e un livello 100%, corrispondente alla dose media florovivaistica, che apporta 1,4 g/pianta di P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (46.15 kg·ha<sup>-1</sup>). Il grado di ricopertura polimerica, che concerne il solamente il MAP, è stato ottenuto miscelando fosfato monoammonico a pronto rilascio (MAP0, titolo 12-52-0) con fosfato monoammonico a rilascio controllato avente diversa longevità (MAP2, titolo 11-49-0 con longevità 2 mesi

e MAP4, titolo 10-48-0 con longevità 4 mesi). I livelli di ricopertura (non ricoperto, 25%, 50%), corrispondono alla quantità di fertilizzante ricoperto impiegato, espressa in % sul totale di MAP apportato.

La combinazione di tutte le variabili ha originato 9 tesi diverse, ciascuna ripetuta in 5 repliche che sono state randomizzate, per un totale di 45 parcelle. Ogni parcella, con dimensioni di 1.3 m x 2.1 m, conteneva 9 piante di *H. moserianum*, per un totale di 405 piante in prova.

Al fine di fornire alle piante i giusti apporti nutritivi, alle combinazioni di concimi fosfatici sono stati aggiunti 3 g/pianta di azoto ( $98.90 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ ) e 3g/pianta di potassio ( $98.90 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ ).

Per l'approvvigionamento idrico è stato creato un impianto a goccia con livelli di irrigazione tropicali. I fabbisogni irrigui della coltura sono stati previsti stimando l'evapotraspirazione calcolata tramite la stazione meteo presente in azienda.

Durante l'intero periodo di sperimentazione è stata monitorata anche la temperatura del suolo attraverso un data logger posizionato all'interno di 3 parcelle.

### 3.3.1 L'impianto

Per preparare il campo prova, il terreno è stato sottoposto ad un intervento di aratura e due di erpicatura, eseguiti a distanza di un mese l'uno dall'altro, e successivamente ad un'operazione di pareggiamento. Al di sopra del campo prova è stato steso un telo pacciamante in modo da limitare l'evapotraspirazione e, per quanto possibile, la crescita di piante estranee alla sperimentazione ed indesiderate.

La fertilizzazione, data la scarsa mobilità del fosforo, è stata eseguita prima dell'operazione di trapianto degli arbusti in modo da distribuire il fosforo su tutto lo strato di terreno successivamente occupato dalla rizosfera. Il quantitativo di concime per ogni pianta è stato distribuito a mano (figura 15). Manualmente è avvenuta anche la successiva messa a dimora delle singole piante. In seguito al trapianto, alla fine, è stato realizzato l'impianto irriguo (figura 16).



Fig. 15 Particolare di una parcella. Sono visibili la copertura pacciamante e la miscela di fertilizzanti distribuita al suolo.



Fig. 16 Vista del campo prova in seguito al trapianto degli arbusti e alla realizzazione dell'impianto di irrigazione.

### 3.4 Campionamento

Durante lo svolgimento della prova, con una frequenza maggiore rispetto alla frequenza di campionamento, sono state effettuate delle valutazioni dello stato di sviluppo e salute della pianta attraverso il monitoraggio della parte epigea (misurazione di altezza e diametro della pianta) e della qualità generale dell'arbusto (colore delle foglie, danni fogliari legati a stress idrici o all'attacco di organismi fitofagi). Con cadenza mensile sono state scattate delle foto zenitali (*Digital Image Analysis*, DIA) a tutte le piante in prova. Le DIA venivano scattate all'interno di un box chiuso e dotato di una sorgente di luce artificiale in modo da ottenere delle immagini uniformi, non inficiate dalla variabilità delle condizioni ambientali (quantità di luce, intensità luminosa, grado di riflessione della luce). Tali foto sono state processate con il software WinCAM (Regent Instruments, Quebec, Canada), che permette di determinare il grado di copertura vegetale (*Living Ground Cover*, LGC), espresso in percentuale sull'area totale della foto bidimensionale, attraverso la differenza tra ciò che è vegetale (foglie, fusti, fiori) e il background (suolo e pareti del box).

#### 3.4.1 Prelievo dei campioni di suolo

Per valutare la situazione di partenza ed avere un livello di riferimento, prima dell'inizio della sperimentazione sono stati prelevati dei campioni di suolo tramite un campionamento casuale semplice.

Sono stati eseguiti quattro diversi campionamenti sistematici di suolo da sottoporre ad analisi per valutare l'evoluzione del quantitativo di fosforo disponibile per le piante. I primi tre campionamenti sono stati effettuati durante il compimento del ciclo colturale, rispettivamente all'inizio, a metà e alla fine. L'ultimo prelievo di suolo è avvenuto al momento della ripresa vegetativa dell'iperico, successiva al periodo di dormienza invernale.

Il terreno è stato prelevato mediante l'uso di un carotatore, ad una profondità di circa 10 centimetri. Ogni campione di suolo è il risultato della miscela di tre sub-campioni provenienti da tre differenti piante all'interno di ogni parcella. Il campione totale era costituito da 50-60 g di suolo secco.

### 3.4.2 Prelievo dei campioni di biomassa

A metà e, successivamente, alla fine del ciclo colturale sono stati effettuati due campionamenti di biomassa. Adottando un'altezza di taglio di 10 centimetri, è stata campionata l'intera parte epigea degli arbusti.

Sono stati campionati tutti gli arbusti in prova, al fine di valutare l'accrescimento degli stessi attraverso la quantità di biomassa fresca prodotta. Per ogni parcella, inoltre, è stata scelta una pianta rappresentativa da sottoporre ad analisi del quantitativo di fosforo.

### 3.5 Analisi del suolo

Prima di effettuare un qualsiasi tipo di analisi, i campioni sono stati opportunamente preparati. Il suolo, innanzitutto, è stato fatto essiccare all'aria, successivamente è stato setacciato e ridotto in particelle con diametro minore o uguale ai 2 millimetri.



Fig.17 Campione di terreno prima e dopo le operazioni preliminari di preparazione alle analisi.

Per determinare il fosforo labile presente nel suolo prima e dopo l'intervento di fertilizzazione, e durante lo svolgimento del ciclo colturale, sono stati adottati tre differenti metodi di analisi.

### 3.5.1 Estrazione del fosforo tramite metodo Mehlich-3

Il metodo Mehlich-3 è stato sviluppato da A. Mehlich come procedimento di estrazione multielemento per effettuare la determinazione di fosforo, potassio, calcio, manganese, rame, ferro e zinco in un'unica operazione (Mehlich, 1984).

La soluzione estraente è una combinazione di acidi (acetico,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , e nitrico,  $\text{HNO}_3$ ), di sali (fluoruro d'ammonio,  $\text{NH}_4\text{F}$ , e ammonio nitrate,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) e di un agente chelante (EDTA,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ ) ed è considerata essere appropriata sia per suoli acidi sia per suoli calcarei (Mehlich, 1984; Ige *et al*, 2005).

Con tale metodo, che possiede la capacità estrattiva massima tra i metodi impiegati in questo progetto sperimentale, è possibile estrarre il fosforo disponibile per la pianta.

Il P Mehlich-3 (PM3) è stato estratto mettendo ad agitare 1 g di suolo in 10 mL di soluzione Mehlich-3. L'estratto è stato filtrato su carta Whatman No. 42 e il P in soluzione è stato determinato allo spettrofotometro mediante reazione colorimetrica al verde di malachite (Martin *et al*, 1999).

### 3.5.2 Estrazione del fosforo tramite metodo Olsen

Questo metodo, che utilizza come estraente una soluzione di sodio bicarbonato a pH 8.5, è applicabile sia ai suoli acidi, sia ai suoli alcalini, sia ai suoli neutri (Olsen *et al*, 1954). La presenza di ioni carbonato all'interno della soluzione limita l'attività dei cationi  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  e, di conseguenza, incrementa la solubilità del fosforo.

Nei suoli calcarei l'aggiunta di ioni carbonato fa precipitare il  $\text{Ca}^{2+}$  sotto forma di  $\text{CaCO}_3$  e, quindi, la solubilità del fosfato di calcio aumenta. Nei suoli acidi o neutri la solubilità dei fosfati di calcio e alluminio aumenta all'aumentare del pH, poiché avviene la precipitazione dei cationi  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  in forma di ossidi.

Il P Olsen (POIs) è stato estratto mettendo ad agitare 1 g di suolo in 10 mL di soluzione estraente Olsen. L'estratto è stato filtrato su carta Whatman No. 42 e il P in soluzione è stato quindi determinato per spettrofotometria.

### 3.5.3 Estrazione del fosforo tramite acqua

Tale procedura permette di estrarre il fosforo dal suolo mediante l'uso di acqua distillata o di una soluzione salina molto diluita (Börlling *et al.*, 2004). L'impiego di questo metodo

è stato oggetto di ricerche in ambito ambientale poiché, imitando le condizioni che in campo portano alla solubilizzazione del fosforo, permette di quantificare le perdite di P dai suoli agricoli.

Il P in acqua (PW) è stato estratto mediante agitazione di campioni di suolo in acqua distillata (rapporto peso/volume 1:10). Alla filtrazione su carta Whatman No. 42, è seguita la determinazione attraverso spettrofotometria UV-VIS.

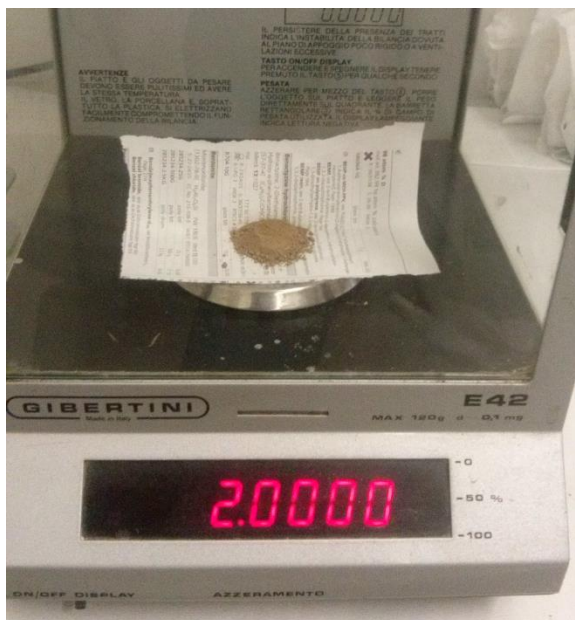


Fig. 18 Misurazione di 2g di campione tramite bilancia analitica per l'estrazione del fosforo tramite acqua.

### 3.6 Analisi della biomassa epigea

La biomassa campionata è stata sottoposta ad essiccazione in stufa a 50 °C per 60 ore, al fine di eliminare l'acqua presente nei campioni. Successivamente la biomassa secca è stata muffolata per 150 minuti a 550 °C in modo da ottenere un campione di ceneri. Le ceneri di ogni singolo campione sono state sciolte in Acido Cloridrico (HCl, 0.1 N). Il campione finale è stato diluito 1:10 ed, infine, sottoposto ad analisi spettrofotometrica per determinare il fosforo presente in soluzione.



### 3.7 Determinazione colorimetrica del fosforo

Il metodo colorimetrico al verde di malachite viene utilizzato per determinare la quantità di ortofosfato presente nelle soluzioni estratte con le procedure sopraccitate.

La soluzione da sottoporre a spettrofotometria è composta dall'estratto ottenuto dai campioni di suolo o di biomassa vegetale, da acqua milli-Q, e da altri due reagenti, R1 ed R2, da immettere a distanza di 10 minuti l'uno dall'altro (Martin *et al.*, 1999). Il reagente R1 è composto da molibdato d'ammonio,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , in acido solforico, il reagente R2 è costituito da polivinil alcool,  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ , e verde di malachite,  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$ . A causa della fotosensibilità del reagente R2, i campioni devono essere conservati al buio fino al momento dell'analisi tramite spettrofotometro. La lettura del valore di assorbanza viene effettuata a  $\lambda = 600 \text{ nm}$ .

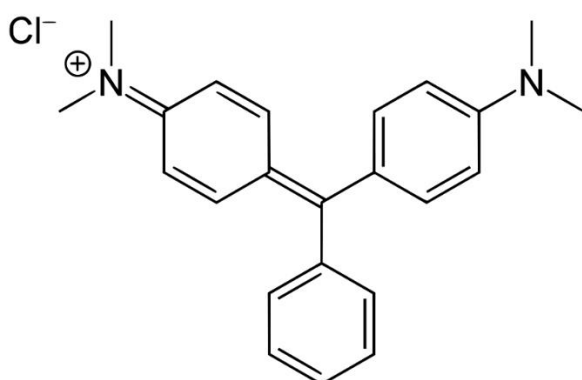


Fig. 19 Formula di struttura del verde di malachite (a sinistra, <http://it.wikipedia.org/>), verde di malachite in polvere (a destra).

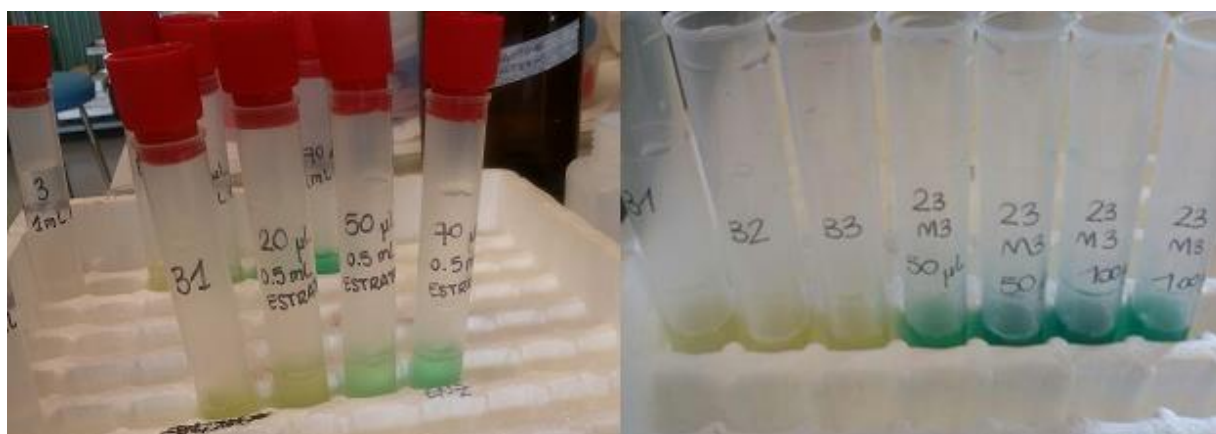


Fig. 20 Campioni provenienti da biomassa vegetale (a sinistra) e dal suolo (a destra) da sottoporre a spettrofotometria. La differente colorazione è determinata dalla differente quantità di estratto in soluzione.

### 3.8 Analisi statistica

Tutti i dati sono stati testati per la normalità e l'omoschedasticità. Per testare l'omogeneità della varianza è stato applicato il test di Barlett. I dati ottenuti sono stati sottoposti ad analisi della varianza (ANOVA) per valutare gli effetti dei trattamenti e delle loro interazioni. Le medie sono state confrontate tramite il Test di Student-Newman-Keuls ( $p \leq 0.05$ ) e il Test di Duncan ( $p \leq 0.05$ ) per evidenziare le differenze significative.

La statistica è stata effettuata utilizzando il software SPSS (SPSS, Chicago, IL).

## 4. RISULTATI E DISCUSSIONI

### 4.1 Effetti della prova sul contenuto di fosforo nel terreno

Il fosforo estraibile dal suolo presentava degli ampi intervalli di variazione per tutti e tre i metodi estrattivi, in particolare 7.08 – 101.30 mg·kg<sup>-1</sup> per il P Mehlich-3, 4.49 – 49.83 mg·kg<sup>-1</sup> per il P Olsen e 1.30-19.43 mg·kg<sup>-1</sup> per il P in acqua. Una forte relazione lineare (figura 21) è emersa tra il PM3 e il POIs ( $R^2= 0.7893$ ,  $p\leq 0.001$ ), mentre coefficienti più bassi sono stati calcolati tra il PM3 e il PW ( $R^2= 0.7065$ ,  $p\leq 0.001$ ) e tra il POIs e il PW ( $R^2= 0.5869$ ,  $p\leq 0.001$ ). Queste relazioni migliorano considerando separatamente i campioni privi di ricopertura polimerica dai campioni provvisti della stessa. In presenza di ricopertura (figura 22) le correlazioni lineari aumentano in tutti e tre i casi, rispettivamente  $R^2= 0.8037$  ( $p\leq 0.001$ ) tra PM3 e POIs,  $R^2= 0.7137$  ( $p\leq 0.001$ ) tra PM3 e PW e  $R^2= 0.6190$  ( $p\leq 0.001$ ) tra POIs e PW. In assenza di ricopertura (figura 23), infine, i coefficienti di determinazione migliorano ulteriormente ( $R^2= 0.8592$   $p\leq 0.001$  tra PM3 e POIs,  $R^2= 0.7537$   $p\leq 0.001$  tra PM3 e PW,  $R^2= 0.6222$   $p\leq 0.001$  tra POIs e PW).

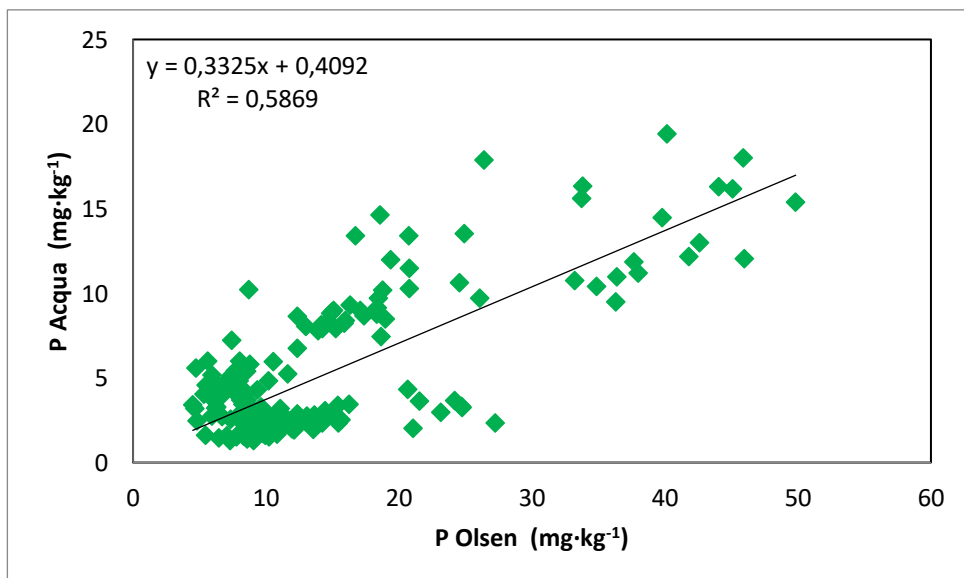
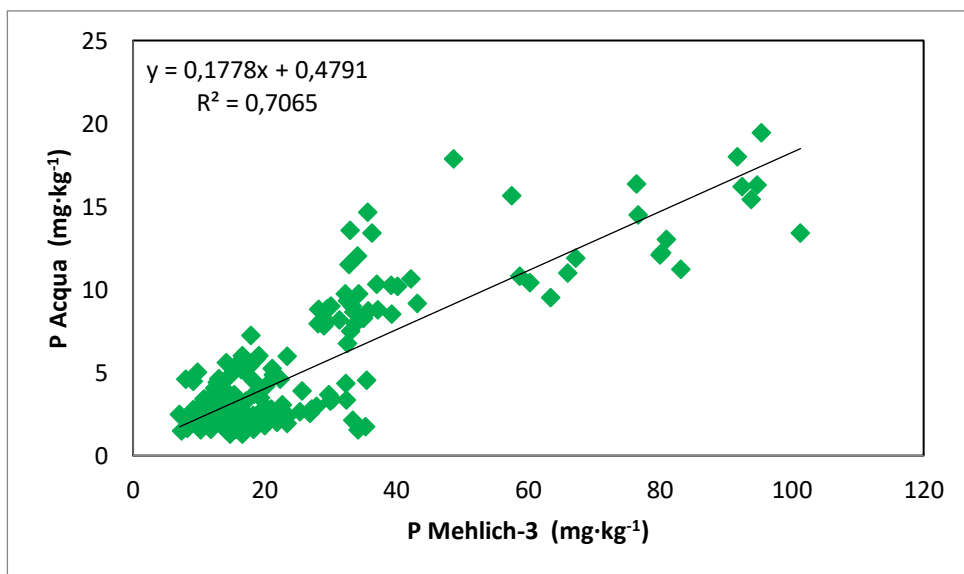
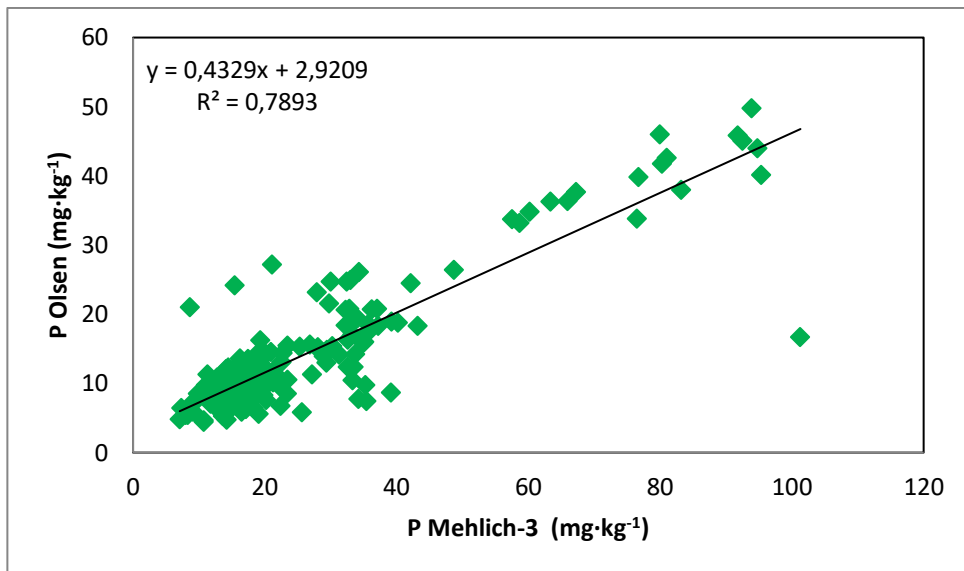


Fig. 21 Correlazioni lineari tra le forme di fosforo nel suolo. Sono presi in considerazione tutti i campioni analizzati.

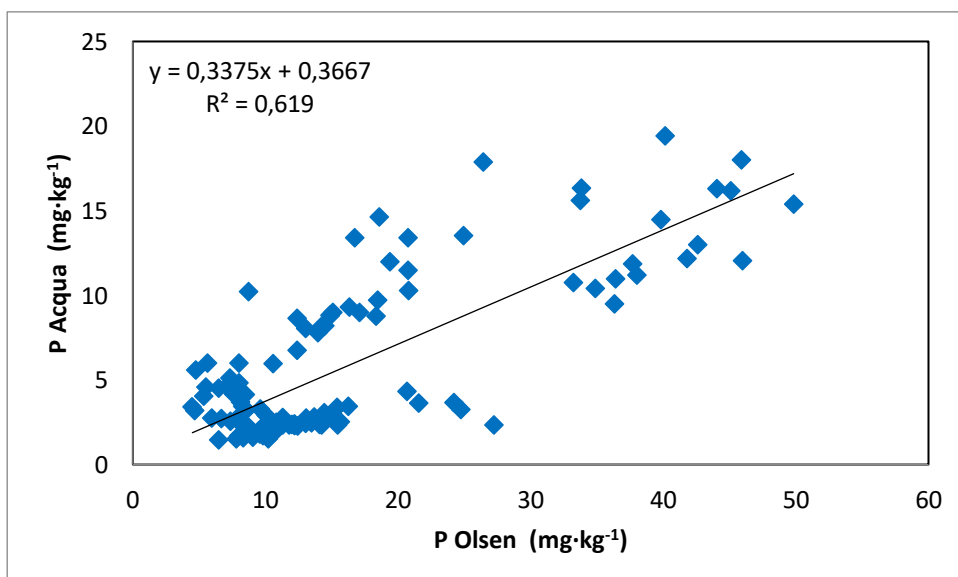
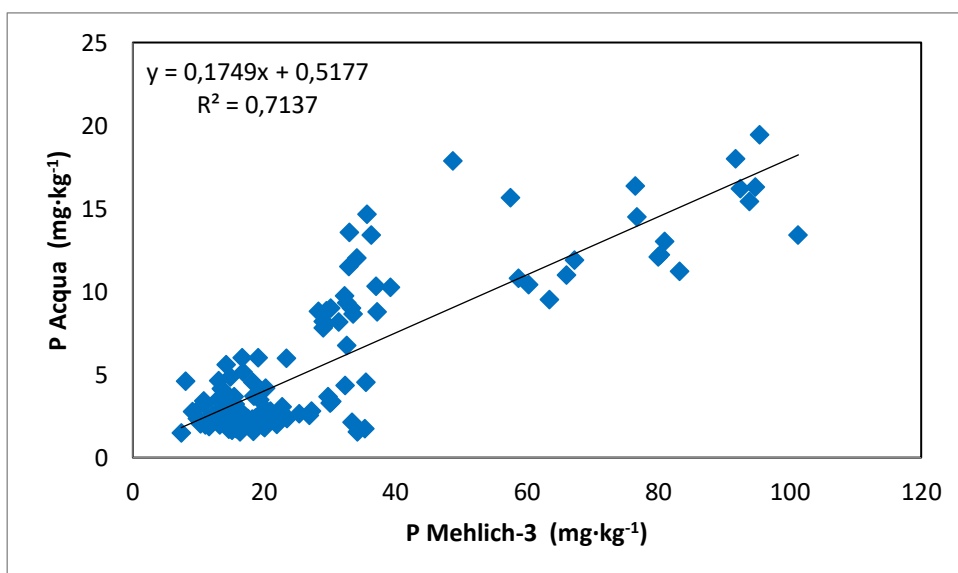
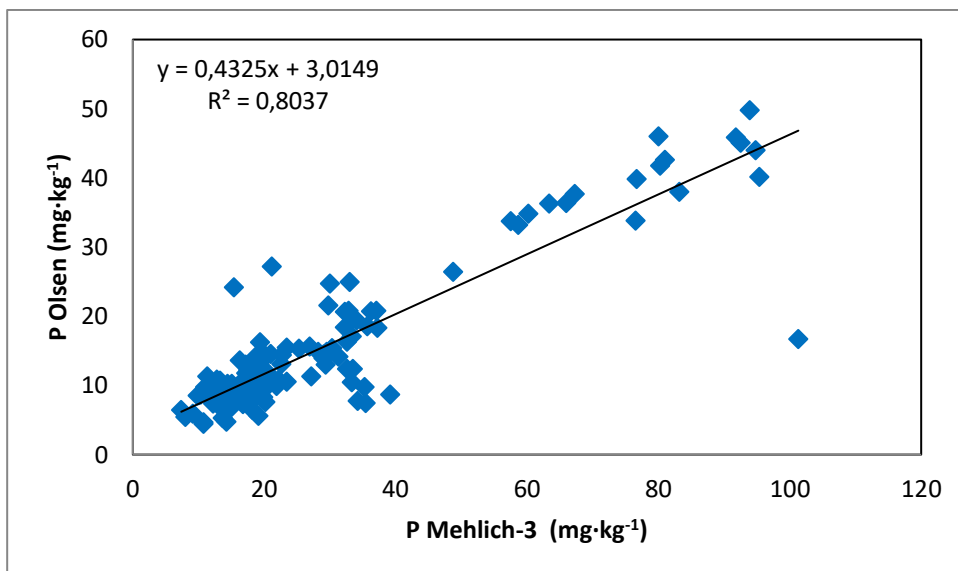


Fig. 22 Correlazioni lineari tra le forme di fosforo nel suolo. Sono presi in considerazione solo i campioni che presentano un grado di ricopertura.

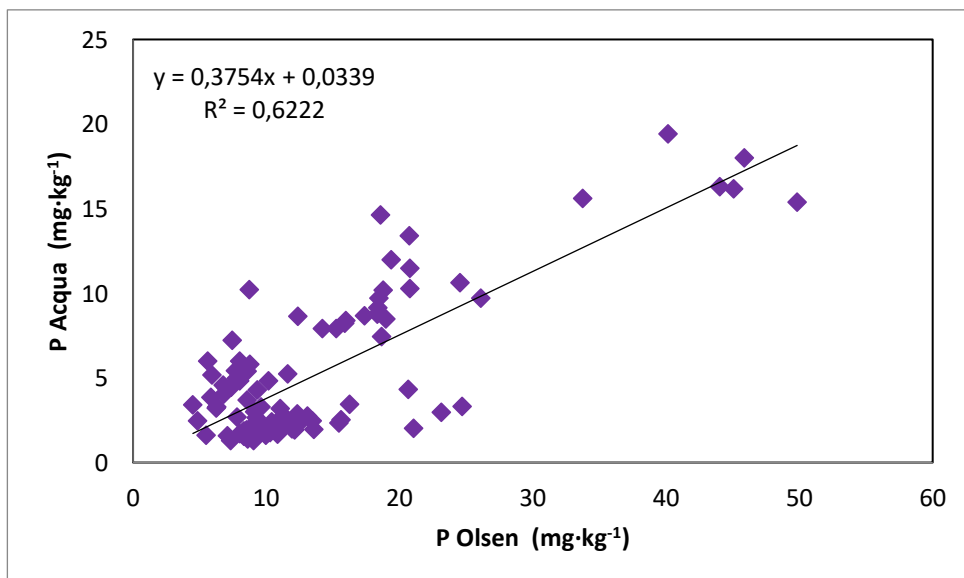
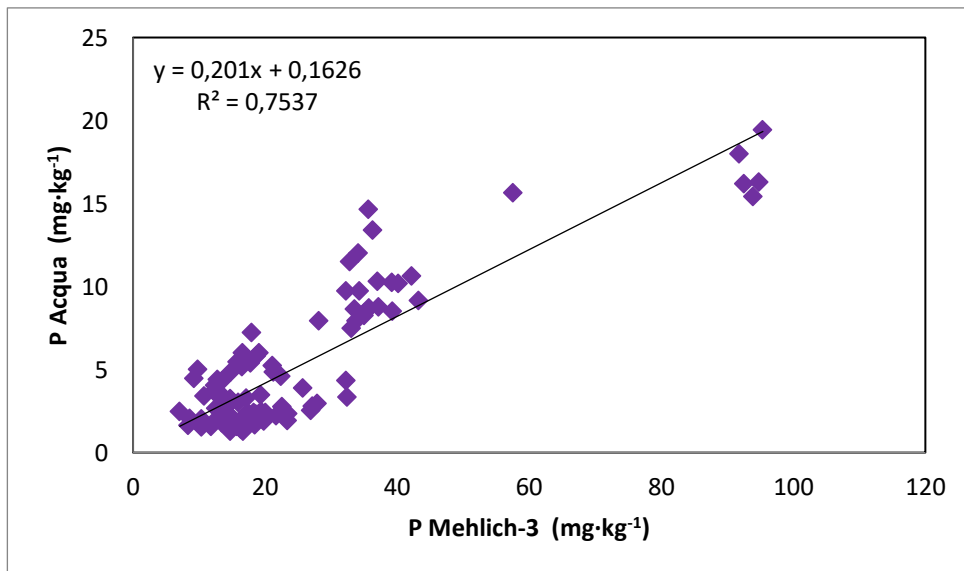
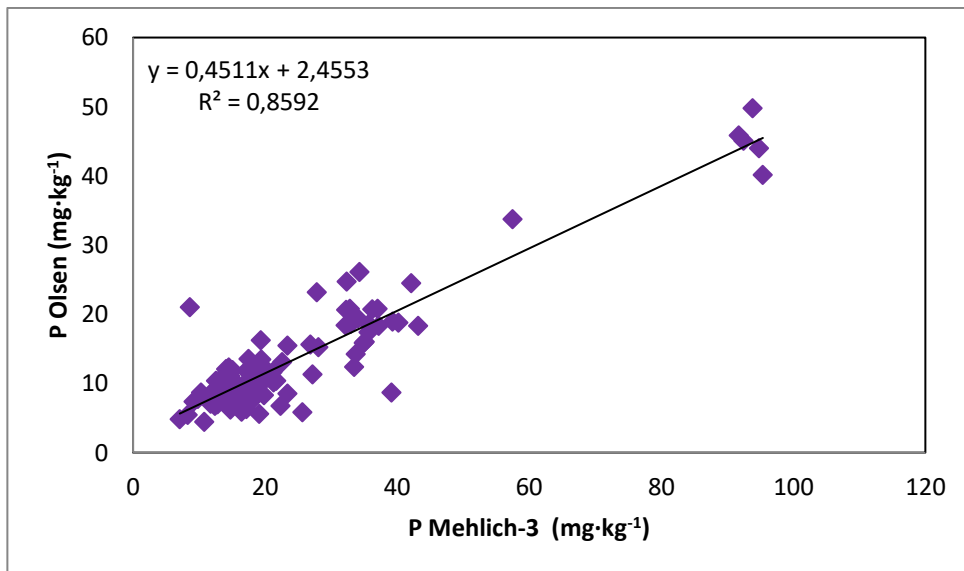


Fig. 23 Correlazioni lineari tra le forme di fosforo nel suolo. Sono presi in considerazione solo i campioni che non presentano ricopertura.

Il contenuto in fosforo del suolo è stato significativamente influenzato dal fattore tempo ( $p \leq 0.001$ ), dalla tipologia di fertilizzante ( $p \leq 0.001$ ), dalla dose apportata ( $p \leq 0.05$ ) e dalla presenza di ricopertura polimerica del fertilizzante ( $p \leq 0.05$ ).

Durante lo svolgimento della prova il quantitativo di fosforo al suolo è diminuito fortemente dal primo al secondo punto, per poi mantenersi pressoché costante. In assenza di ricopertura polimerica (figura 24), il primo punto di campionamento si è dimostrato significativamente differente e più elevato rispetto ai tre successivi in tutte e tre le forme di fosforo ( $43.86 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  PM3,  $21.99 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  POIs,  $10.56 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  PW). Il terzo e il quarto punto di campionamento hanno messo in luce una diminuzione statistica della quantità di fosforo in soluzione (PW) rispetto ai due punti precedenti.

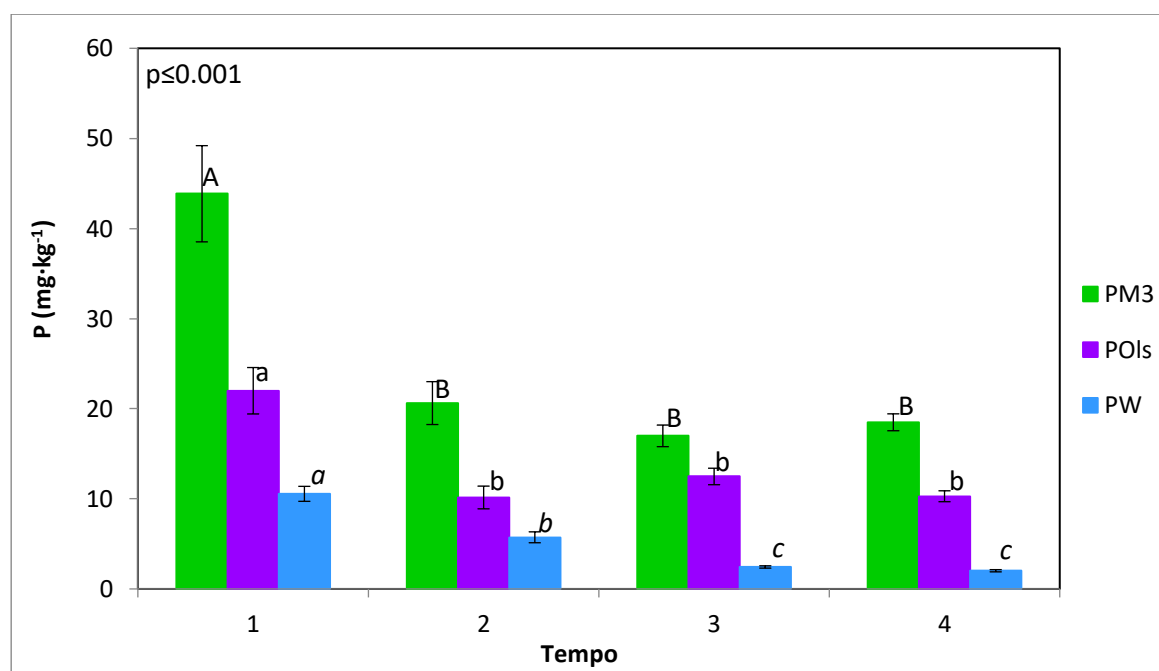


Fig. 24 Effetto del fattore tempo sul contenuto di fosforo del suolo. I campioni considerati non presentano ricopertura polimerica del fertilizzante.

In presenza di ricopertura polimerica (figura 25) il primo punto di campionamento ha mostrato dei valori di fosforo significativamente più alti in tutte e tre le forme ( $55.53 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  PM3,  $28.88 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  POIs,  $11.74 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  PW). Il fosforo in soluzione si dimostra statisticamente più basso nel terzo e quarto punto di campionamento in relazione al punto precedente ( $6.64 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  al secondo campionamento,  $2.49 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  al terzo campionamento e  $2.19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  al quarto campionamento).

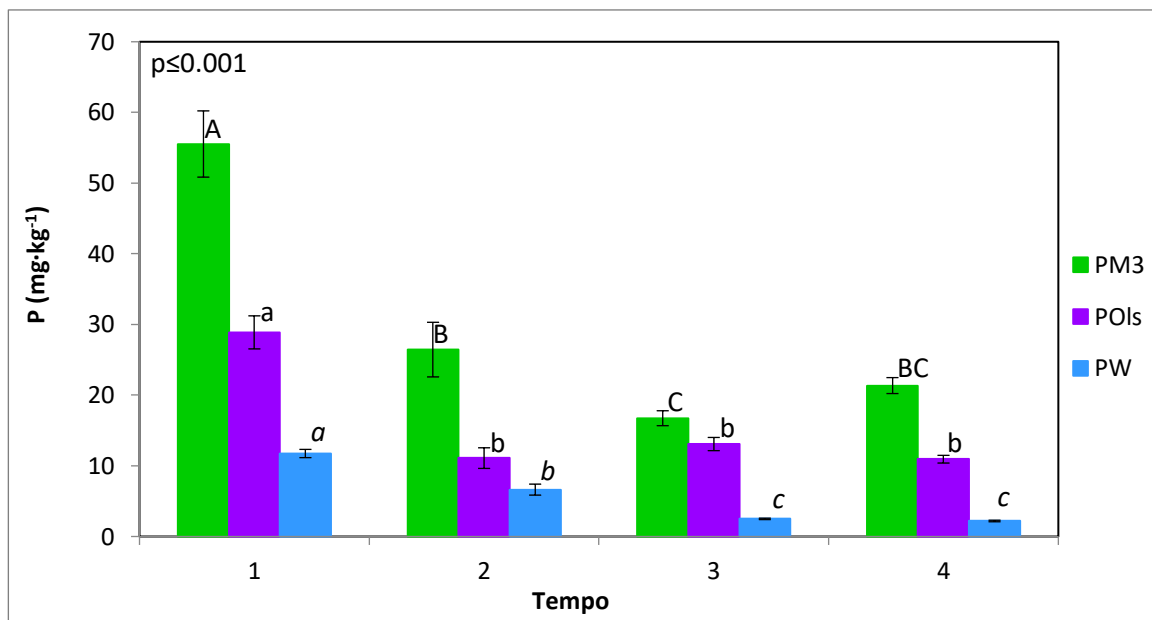


Fig. 25 Effetto del fattore tempo sul contenuto di fosforo del suolo. I campioni considerati sono dotati di ricopertura polimerica.

In generale, i range di variazione delle tre forme di fosforo risultavano leggermente più alti in presenza di ricopertura polimerica. Nello specifico, per il PM3 i range erano 16.99 – 43.86 mg·kg<sup>-1</sup> in assenza di ricopertura e 21.35 – 55.53 mg·kg<sup>-1</sup> in presenza di ricopertura, per il POIs 10.15 – 21.99 mg·kg<sup>-1</sup> senza di ricopertura e 10.94 – 28.88 mg·kg<sup>-1</sup> con ricopertura, e per il PW 2.02 – 10.56 mg·kg<sup>-1</sup> in assenza di ricopertura e 2.19 – 11.74 mg·kg<sup>-1</sup> in presenza di ricopertura.

La tipologia di fertilizzante (figura 26) ha influenzato statisticamente il quantitativo di fosforo presente nel suolo, sono state osservate, infatti, differenze significative tra le parcelle trattate con MAP e le parcelle trattate con SSP e tra le parcelle trattate con uno di due fertilizzanti e le parcelle non trattate impiegate come controllo (ctrl). In particolare, le parcelle trattate con il MAP hanno mostrato i valori più elevati (32.60 mg·kg<sup>-1</sup> PM3, 17.26 mg·kg<sup>-1</sup> POIs e 6.79 mg·kg<sup>-1</sup> PW), le parcelle trattate con SSP hanno mostrato dei valori intermedi (22.61 mg·kg<sup>-1</sup> PM3, 12.62 mg·kg<sup>-1</sup> POIs e 4.57 mg·kg<sup>-1</sup> PW) e i controlli, come da aspettative, hanno mostrato i valori di fosforo più bassi (14.54 mg·kg<sup>-1</sup> PM3, 8.90 mg·kg<sup>-1</sup> POIs, 3.21 mg·kg<sup>-1</sup> PW).



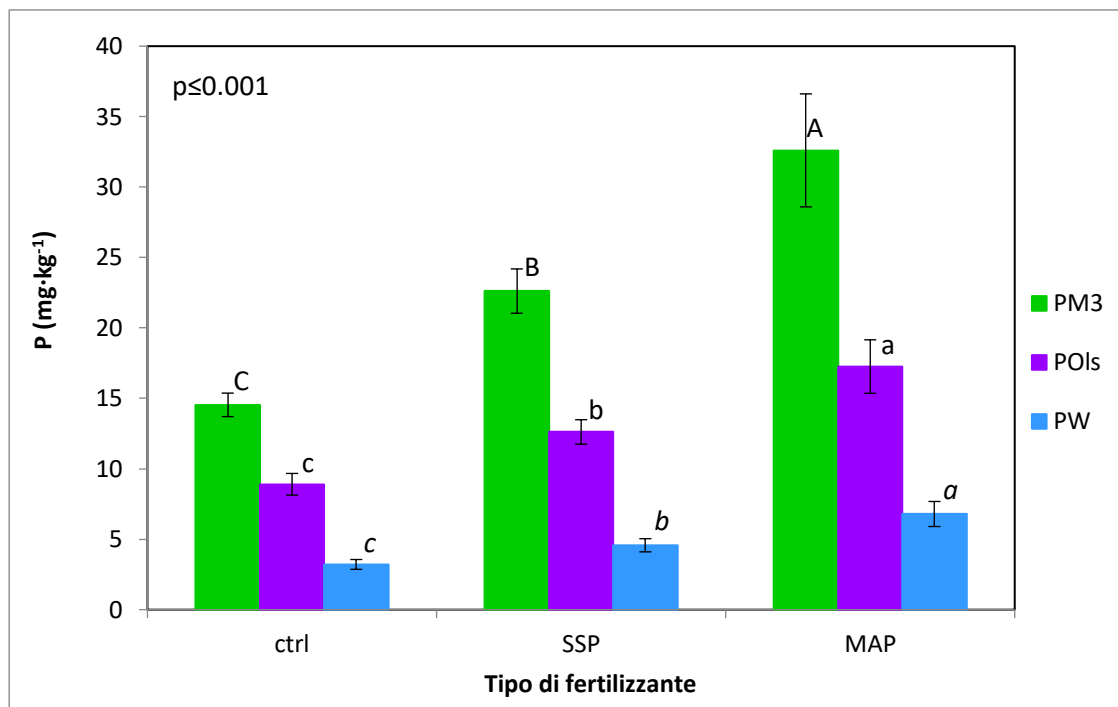


Fig. 26 Effetto del tipo di fertilizzante sulla disponibilità di fosforo al suolo. Per il confronto sono state considerate le parcelle di MAP prive di ricopertura polimerica.

La quantità di fertilizzante apportata (dose, figura 27), ha influenzato, come da aspettative, tutte e tre le forme di fosforo considerate in modo simile. La dose 100% è risultata essere circa doppia rispetto al valore del controllo sia nel PM3, sia nel POIs, sia nel PW (rispettivamente 32.42 mg·kg<sup>-1</sup> per il PM3, 17.55 mg·kg<sup>-1</sup> per il POIs e 6.16 mg·kg<sup>-1</sup> per il PW le dosi 100% e 14.54 mg·kg<sup>-1</sup> per il PM3, 8.90 mg·kg<sup>-1</sup> per il POIs e 3.21 mg·kg<sup>-1</sup> per il PW i valori dei controlli). La dose 50%, differenziandosi statisticamente in tutte le forme, ha mostrato dei valori intermedi tra la dose massima e il controllo (22.79 mg·kg<sup>-1</sup> per PM3, 12.32 mg·kg<sup>-1</sup> per il POIs e 5.21 mg·kg<sup>-1</sup> per il PW).

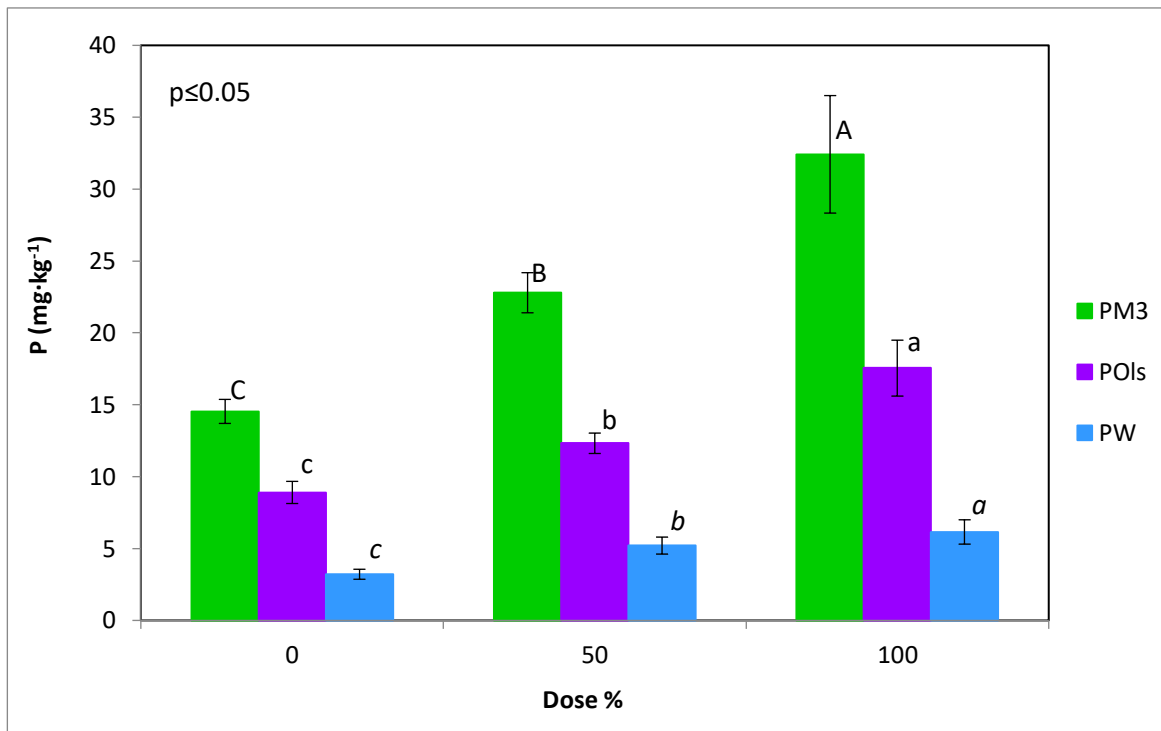


Fig. 27 Effetto della dose apportata sul quantitativo di fosforo del suolo. La dose 0% corrisponde ad un quantitativo di 0 g/pianta di  $P_2O_5$ , la dose 50% corrisponde ad un quantitativo di 0.7 g/pianta di  $P_2O_5$ , la dose 100% corrisponde ad un quantitativo di 1.4 g/pianta di  $P_2O_5$ . La dose 100% corrisponde ad un livello medio di fosforo ricavato dai quantitativi apportati alla coltura in ambito florovivaistico.

La ricopertura polimerica del fertilizzante, infine, ha influenzato statisticamente tutte le forme di fosforo considerate. Per tutte e tre le forme si evince che l'assenza di ricopertura (0%) ha portato dei valori di fosforo nel suolo statisticamente più elevati (15 – 29%) rispetto a quelli osservati in presenza di ricopertura al 50% (figura 28). La ricopertura al 25%, invece, presentava una situazione differente a seconda della forma di fosforo considerata. Il PM3 non è stato influenzato dalla presenza di ricopertura, il POIs ha presentato una situazione intermedia tra l'assenza di ricopertura e la ricopertura massima, il PW, invece, non ha mostrato differenze statistiche con il valore massimo di ricopertura. Nello specifico i valori trovati in assenza di ricopertura sono 32.60 mg·kg<sup>-1</sup> per il PM3, 17.2580 mg·kg<sup>-1</sup> per il POIs e 6.79 mg·kg<sup>-1</sup> per il PW. In presenza di ricopertura al 25% e al 50% sono stati osservati, rispettivamente, dei valori di 32.16 mg·kg<sup>-1</sup> e 25.29 mg·kg<sup>-1</sup> per il PM3, 16.02 mg·kg<sup>-1</sup> e 14.72 mg·kg<sup>-1</sup> per il POIs, 5.70 mg·kg<sup>-1</sup> e 4.81 mg·kg<sup>-1</sup> per il PW.

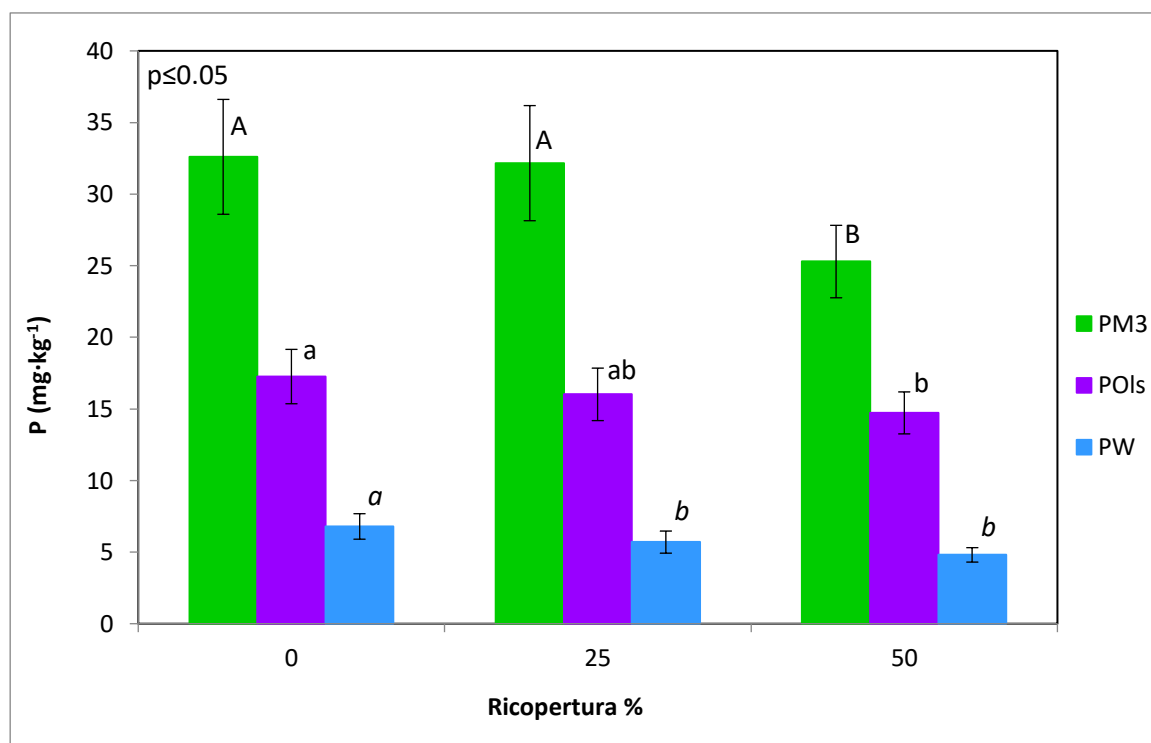


Fig. 28 Effetto della ricopertura polimerica sul contenuto di fosforo nel suolo. La percentuale di ricopertura corrisponde ai quantitativi percentuali totali di concimi MAP(2) e MAP(4) che hanno composto la miscela fertilizzante apportata alla coltura.

Anche le interazioni tra fattori sono risultate significative, in particolare è interessante osservare le interazioni tempo × ricopertura ( $p \leq 0.001$ ), dose × ricopertura ( $p \leq 0.001$ ) e tempo × dose × ricopertura ( $p \leq 0.001$ ).

L'interazione tempo × ricopertura (figura 29) evidenzia come all'interno del primo intervento di campionamento l'aumentare del grado di ricopertura abbia influenzato il quantitativo di fosforo Mehlich-3 presente nel suolo ( $64.44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  senza ricopertura,  $55.83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  con ricopertura al 25%,  $46.33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  con ricopertura al 50%), e di fosforo in soluzione ( $14.72 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  in assenza di ricopertura,  $10.95 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  con ricopertura al 25%,  $9.56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  con ricopertura al 50%). Con il progredire temporale della sperimentazione, dal terzo punto in poi, la presenza di ricopertura non ha modificato significativamente il quantitativo di fosforo presente.

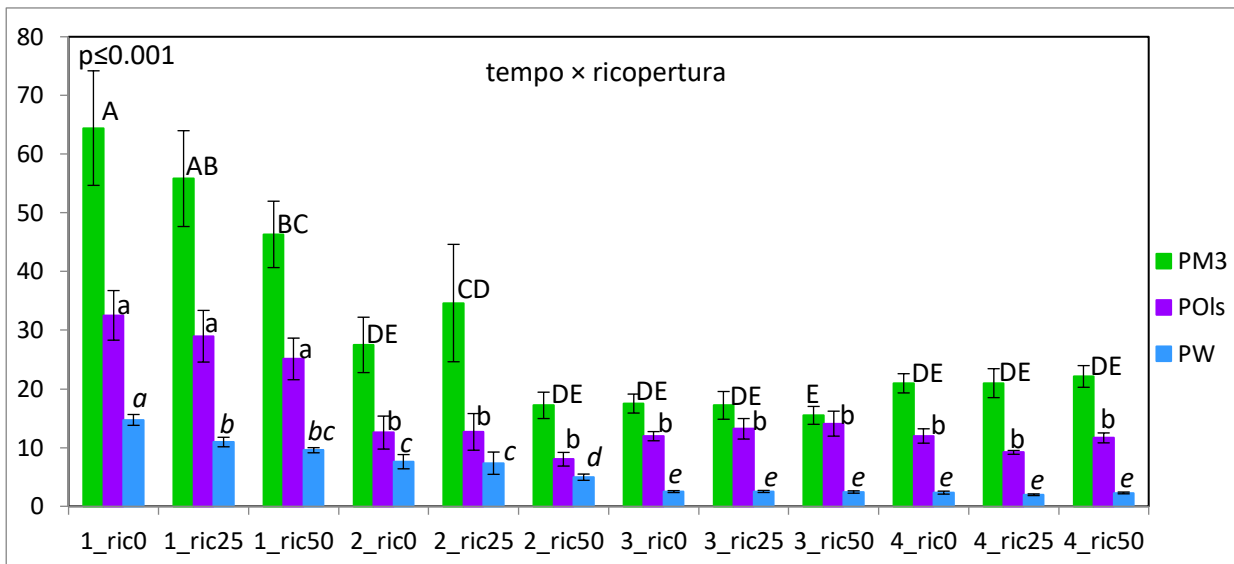


Fig. 29 Effetto dell'interazione tempo × ricopertura sul contenuto di fosforo (in  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) del suolo.

L'interazione dose × ricopertura (figura 30) evidenzia come l'effetto dose sia marcato, sono infatti significative le differenze tra i quantitativi di fosforo estratti dalle parcelle trattate con la dose 100% (range 29.88 – 41.84  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  per il PM3, range 17.21 – 21.04  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  per il POIs, range 5.14 – 7.67  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  per il PW) e i quantitativi di fosforo estratti dalle parcelle trattate con la dose 50% (range 20.69 – 23.37  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  per il PM3, range 12.23 – 13.48  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  per il POIs, range 4.48 – 5.92  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  per il PW). L'aumentare del grado di ricopertura, all'interno di uno stesso quantitativo di dose apportata, invece, non ha influenzato il contenuto di fosforo del suolo.

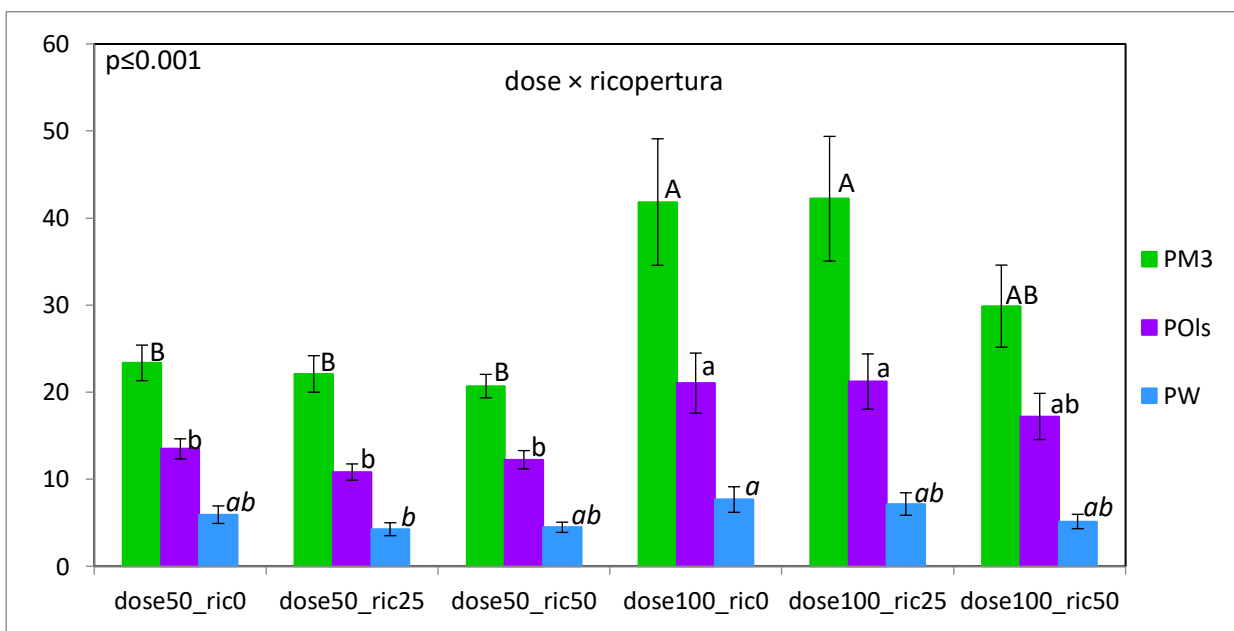


Fig. 30 Effetto dell'interazione dose × ricopertura sul contenuto di fosforo (in  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) del suolo.

L'interazione tempo × dose × ricopertura (figura 31, tabella 4) mostra come, durante il primo intervento di campionamento, sia l'effetto dose sia l'effetto ricopertura abbiano influenzato tutte le forme di fosforo. In particolare il fosforo Mehlich-3 ha mostrato alla dose 50% valori di 35.20 mg·kg<sup>-1</sup> con ricopertura 0%, 31.42 mg·kg<sup>-1</sup> con ricopertura 25%, e 29.54 mg·kg<sup>-1</sup> con ricopertura 50%, mentre alla dose 100% ha mostrato valori di 93.58 mg·kg<sup>-1</sup> con ricopertura 0%, 80.25 mg·kg<sup>-1</sup> con ricopertura 25% e 63.12 mg·kg<sup>-1</sup> con ricopertura 50%. Il fosforo Olsen alla dose 50% ha evidenziato valori di 20.06 mg·kg<sup>-1</sup>, 16.32 mg·kg<sup>-1</sup> e 14.52 mg·kg<sup>-1</sup> con ricopertura 0%, 25% e 50%, mentre alla dose 100% ha mostrato valori di 45.01 mg·kg<sup>-1</sup>, 41.64 mg·kg<sup>-1</sup> e 35.70 mg·kg<sup>-1</sup> con ricopertura 0%, 25% e 50%. Il fosforo in acqua ha mostrato i valori minori, alla dose 50% il contenuto di fosforo in soluzione era di 12.37 mg·kg<sup>-1</sup> con ricopertura 0%, 9.30 mg·kg<sup>-1</sup> con ricopertura 25% e 8.39 mg·kg<sup>-1</sup> con ricopertura 50%. Alla dose 100%, invece, i valori di fosforo in soluzione erano pari a 17.07 mg·kg<sup>-1</sup>, 12.59 mg·kg<sup>-1</sup> e 10.72 mg·kg<sup>-1</sup> rispettivamente in assenza di ricopertura, con ricopertura al 25% e con ricopertura al 50%. L'effetto dose, sebbene più blando, è ancora visibile al secondo punto di campionamento mentre nel terzo e quarto punto di campionamento i valori delle forme di fosforo tendono a non mostrare più differenze significative.

Tempo	Dose%	Ricopertura%	Sigla	PM mg·kg <sup>-1</sup>	es		Pols mg·kg <sup>-1</sup>	es		Pw mg·kg <sup>-1</sup>	es	
1	50	0	150	35,20	0,76	E	20,06	0,45	c	12,37	0,76	<i>b</i>
1	50	25	152	31,42	0,81	EF	16,32	2,26	cde	9,30	1,15	<i>cd</i>
1	50	50	155	29,54	0,54	EFG	14,52	0,21	cdefg	8,39	0,22	<i>cd</i>
1	100	0	110	93,68	0,68	A	45,01	1,56	a	17,07	0,73	<i>a</i>
1	100	25	112	80,25	1,04	B	41,64	1,35	ab	12,59	0,56	<i>b</i>
1	100	50	115	63,12	1,63	C	35,70	0,76	b	10,72	0,39	<i>bc</i>
2	50	0	250	23,82	4,60	EFGH	11,65	2,79	defg	6,64	1,23	<i>de</i>
2	50	25	252	19,38	4,22	FGH	7,71	0,32	g	3,81	0,32	<i>efg</i>
2	50	50	255	16,64	1,81	FGH	7,67	0,95	g	4,91	0,48	<i>ef</i>
2	100	0	210	31,18	8,51	EF	13,48	5,23	cdefg	8,56	2,16	<i>cd</i>
2	100	25	212	49,88	17,78	D	17,66	5,60	cd	10,89	3,14	<i>bc</i>
2	100	50	215	17,76	4,39	FGH	8,38	2,26	fg	5,01	1,03	<i>ef</i>
3	50	0	350	15,85	1,45	FGH	11,99	1,27	defg	2,65	0,31	<i>fg</i>
3	50	25	352	13,48	1,40	GH	10,12	0,45	defg	2,23	0,10	<i>fg</i>
3	50	50	355	18,26	1,92	FGH	15,52	3,10	cdef	2,42	0,19	<i>fg</i>
3	100	0	310	19,17	2,89	FGH	11,91	1,08	defg	2,38	0,13	<i>fg</i>
3	100	25	312	20,92	4,03	EFGH	16,30	2,96	cde	2,84	0,29	<i>fg</i>
3	100	50	315	12,73	1,71	H	12,65	3,12	cdefg	2,45	0,37	<i>fg</i>
4	50	0	450	18,58	0,77	FGH	10,22	0,93	defg	2,02	0,14	<i>fg</i>
4	50	25	452	24,10	4,45	EFGH	9,13	0,47	efg	1,67	0,05	<i>g</i>
4	50	50	455	18,34	0,92	FGH	11,22	1,06	defg	2,18	0,10	<i>fg</i>
4	100	0	410	23,33	2,95	EFGH	13,74	2,07	cdefg	2,66	0,47	<i>fg</i>
4	100	25	412	17,86	1,65	FGH	9,25	0,51	efg	2,26	0,20	<i>fg</i>
4	100	50	415	25,92	2,71	EFGH	12,08	1,41	defg	2,38	0,30	<i>fg</i>

Tab. 4 Effetto dell'interazione tempo × dose × ricopertura sulle tre forme di fosforo prese in considerazione in questo studio.

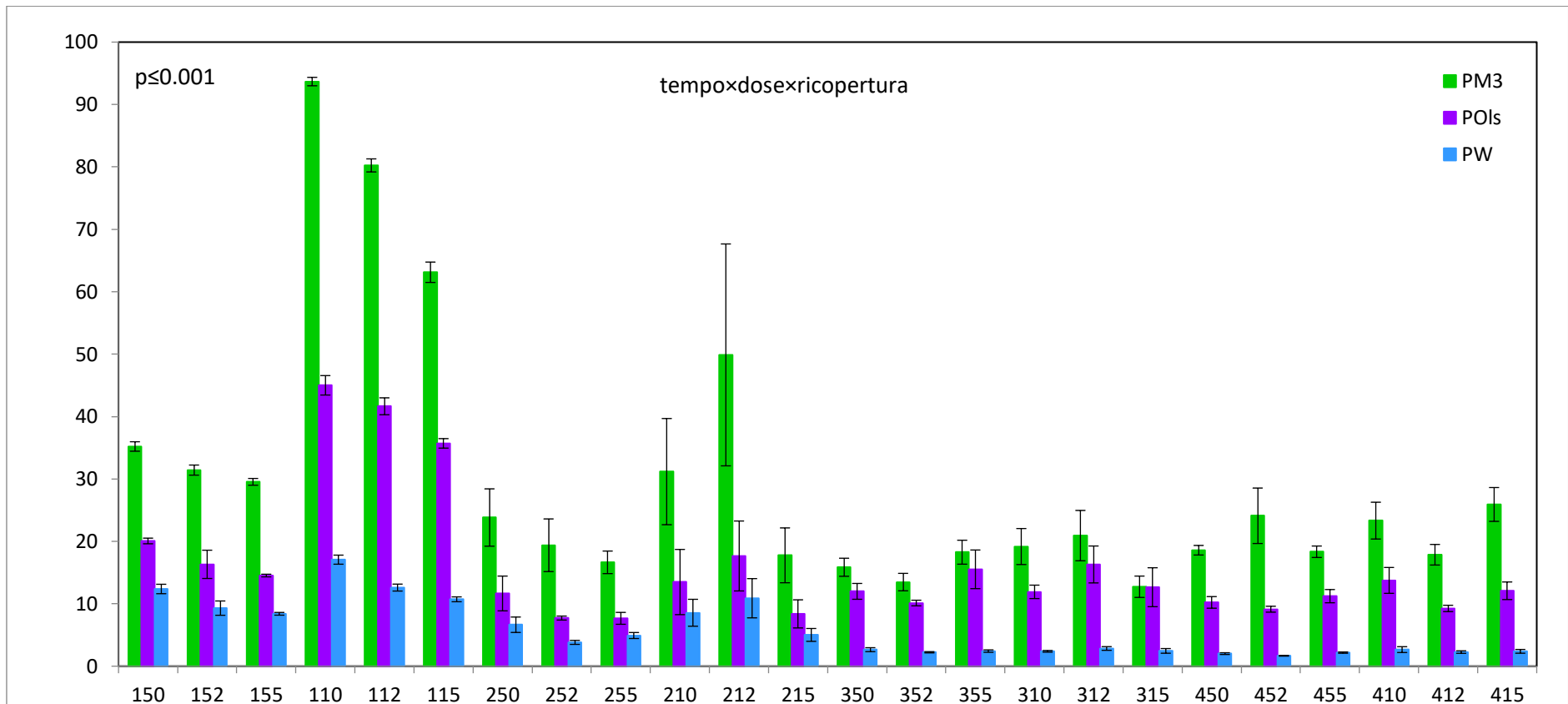


Fig. 31 Effetto dell'interazione tempo × dose × ricopertura sul contenuto di P nel suolo (in  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). \*Per le differenze statistiche vedere tabella 4. \*\*Per il significato delle sigle (asse x) vedere tabella 4.

I grafici precedenti (da figura 24 a figura 31), inoltre, evidenziano come in questo studio il fosforo estratto abbia seguito l'ordine Mehlich-3 > Olsen > acqua, in accordo con le diverse capacità estraenti dei metodi impiegati (Ige *et al.*, 2006). Tra i differenti metodi di estrazione, infatti, l'acqua è in grado di solubilizzare la minor quantità di fosforo, mentre il Mehlich-3, la quantità più elevata. Il metodo Olsen ha una capacità estrattiva inferiore rispetto agli estraenti acidi (Sims *et al.*, 2002) poiché la quantità di P associato al Ca che si dissolve in soluzione aumenta al diminuire del pH della soluzione estraente. La significativa relazione lineare tra il PM3 e il POIs ( $R^2=0.7893$  considerando l'intero pool dei dati,  $R^2=0.8037$  considerando solo i campioni che presentano ricopertura polimerica e  $R^2=0.8592$  considerando solo i campioni che non presentano ricopertura) conferma che questi due metodi estraggono approssimativamente lo stesso pool di P labile con un'intensità paragonabile (Mallarino e Atia, 2005), e i risultati ottenuti con un test possono essere convertiti nell'altro (Pizzeghello *et al.*, 2011).

I valori di fosforo ottenuti sono in linea con quelli trovati da altri autori in suoli della stessa regione (Pizzeghello *et al.*, 2011), tuttavia, per valutare al meglio i risultati ottenuti, è necessario prendere in considerazione sia gli aspetti agronomici, sia gli aspetti ambientali. In Italia, attualmente, per l'agronomia viene impiegato il fosforo Olsen come soil test P. Con questo metodo i valori di P superiori a  $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  sono considerati elevati (Sims, 2000a). L'*optimum* colturale, per quanto riguarda il contenuto di fosforo Mehlich-3, è stimato attorno ai  $45\text{-}50 \text{ mgP}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Sims, 2000a,b). I risultati ottenuti con questa sperimentazione variano da bassi ad eccessivamente elevati, sia per il POIs sia per il PM3. La soglia ambientale limite, per quanto riguarda il fosforo in acqua, è stata stimata dalla *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) attorno a  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (USEPA, 2000). Il range di valori di PW ottenuto in questo studio corrisponde a  $0.26\text{-}1.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , nettamente superiore alla soglia limite ambientale.

In particolare, il contenuto di PM3 nel tempo varia da sufficiente per la crescita ottimale della coltura ( $43.86 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) al primo punto di campionamento ad eccessivamente basso ( $16.99 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , solo il 36% del fabbisogno di fosforo teorico) al quarto punto di campionamento in assenza di ricopertura, mentre in presenza di ricopertura varia da un valore eccedente l'*optimum* agronomico ( $55.53 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) ad un valore che copre solamente il 45% del fabbisogno di P ( $21.35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Il contenuto di POIs, invece, in assenza di ricopertura varia da un valore circa doppio rispetto all'*optimum* agronomico ( $21.99 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) ad un valore ottimale per la crescita colturale ( $10.15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ); mentre in presenza di ricopertura varia da un valore che eccede quasi del 200% il quantitativo



ottimale di P ( $28.88 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) ad un valore eccedente di circa il 10% quello ottimale ( $10.94 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Dal punto di vista ambientale, invece, la soglia di guardia è fissata a  $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  di POIs (Sims *et al.*, 2002). In questo studio valori eccedenti la soglia limite sono stati riscontrati solamente durante il primo punto di campionamento ( $21.99 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  in assenza di ricopertura e  $28.88 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  in presenza di ricopertura).

In questo studio la fonte di fosforo (tipo) ha influenzato il P estraibile nell'ordine  $\text{MAP} > \text{SSP} > \text{ctrl}$ . Quantitativi differenti di fosforo estraibile in relazione a diverse fonti di P applicato al suolo sono stati osservati in precedenza da diversi autori (Haden *et al.*, 2007; Jiao *et al.*, 2007; Pizzeghello *et al.*, 2011, 2014). È importante ricordare che il quantitativo di fosforo disponibile aumenta all'aumentare del fosforo disponibile al suolo (AlKhader e Rayyan, 2015). Il MAP, in relazione all'SSP, aumenta il quantitativo di fosforo disponibile al suolo nel tempo, aumentando così, non solo il P disponibile per le piante, ma anche il rischio di perdite per lisciviazione e *runoff* superficiale a causa del suo più facile rilascio nella soluzione circolante nel terreno grazie all'elevata solubilità in acqua (85%) e in citrato (100%) (Chien *et al.*, 2011).

Studiare i fertilizzanti a rilascio controllato e ottenere informazioni sulle caratteristiche del meccanismo di rilascio da parte della ricopertura polimerica può portare benefici sia all'agronomia sia all'ambiente. Nella letteratura scientifica le informazioni relative a fertilizzanti ricoperti a base di azoto sono diverse (Shaviv *et al.*, 2003; Du *et al.*, 2006; McLaughlin *et al.*, 2011), mentre sono limitate le informazioni riguardanti i fertilizzanti fosfatici a rilascio controllato. Da questo studio è emerso che tutte le combinazioni di fattori considerate (dose  $\times$  ricopertura) eccedono l'*optimum* per quanto riguarda il POIs. I valori di POIs trovati in corrispondenza della dose massima, tuttavia, superano la soglia limite ambientale in assenza di ricopertura e con ricopertura al 25% (rispettivamente  $21.04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  e  $21.21 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) e si discostano di circa un 14% in presenza di ricopertura al 50% ( $17.21 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Alla dose 50%, invece, i valori di POIs sono inferiori alla soglia ambientale di circa il 50% sia in assenza di ricopertura sia in presenza della stessa. Questo evidenzia come la presenza di ricopertura polimerica non solo non vada ad influenzare negativamente la quantità di fosforo disponibile per la pianta, ma, anzi, consenta, contemporaneamente, di sopperire al fabbisogno colturale di fosforo nel tempo e di evitare efficacemente sovradosaggi che causerebbero perdite ambientali con conseguente inquinamento di falde e corpi idrici superficiali.

## 4.2 Effetti della prova sulla coltura

Il range di valori del fosforo presente nella biomassa epigea analizzata variava considerevolmente tra  $40.37 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  e  $674.08 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Questi valori sono stati influenzati statisticamente dal fattore tempo ( $p \leq 0.001$ ), dal tipo di fertilizzante applicato ( $p \leq 0.05$ ) e dalla dose di fosforo apportata ( $p \leq 0.05$ ).

Durante la progressione della sperimentazione la concentrazione P nella parte epigea è aumentata significativamente sia in assenza di ricopertura polimerica, sia in presenza di ricopertura. In entrambi i casi la concentrazione di P ha avuto un aumento di circa il 300% passando da un valore medio di  $59.43 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  ad un valore medio di  $244.24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  in assenza di ricopertura, e passando da un valore medio di  $72.57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  ad un valore medio di  $295.57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  in presenza di ricopertura polimerica.

Il tipo di fertilizzante impiegato (figura 32) ha influenzato statisticamente il P nella biomassa. Sebbene non siano state riscontrate differenze significative tra il MAP e l'SSP, entrambi i fertilizzanti sono risultati statisticamente diversi dal controllo. Il MAP aumenta di circa 1.90 volte rispetto al controllo (rispettivamente  $174.67 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  e  $91.80 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), mentre l'SSP, con un valore di  $159.02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , aumenta di circa 1.73 volte rispetto al controllo.

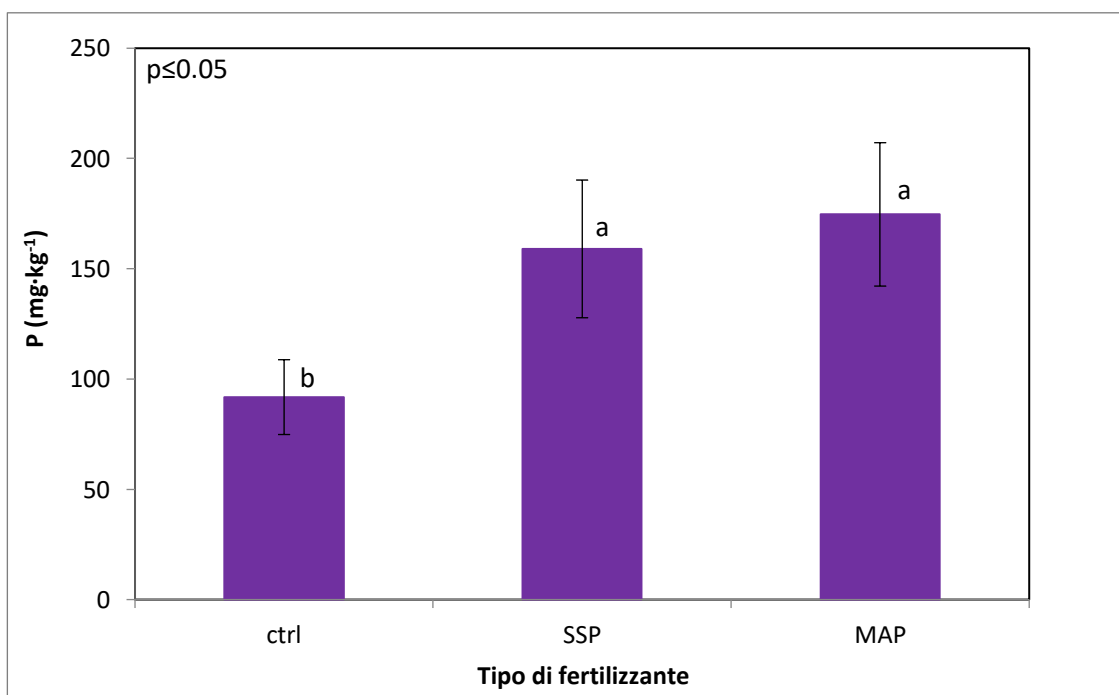


Fig. 32 Effetto del tipo di fertilizzante sul quantitativo di fosforo della biomassa epigea.

In assenza di ricopertura, la quantità di fertilizzante apportata (dose, figura 33), ha prevedibilmente influenzato la concentrazione di fosforo nella parte aerea della coltura. In particolare la dose 100% è circa doppia rispetto al valore del controllo (201.53 mgP·kg<sup>-1</sup> nelle parcelle trattate con la dose 100% e 91.80 mgP·kg<sup>-1</sup> nei controlli). La dose 50%, sebbene non statisticamente diversa dal controllo, con un valore di 132.16 mg·kg<sup>-1</sup> mostra un trend di crescita.

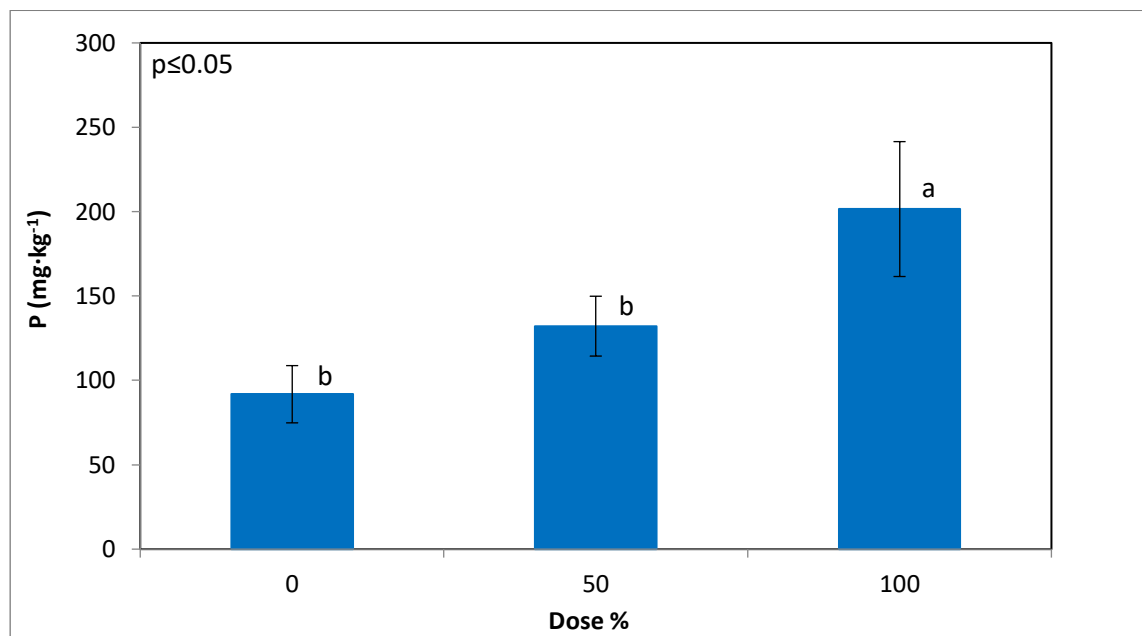


Fig. 33 Effetto della dose sulla concentrazione di P nella biomassa. Ai fini del confronto sono stati esclusi i dati provenienti da campioni trattati con MAP ricoperto.

Anche in presenza di ricopertura la dose è risultata significativa, in particolare la dose 100% (216.93 mgP·kg<sup>-1</sup>) aumenta del 43% rispetto alla dose 50% (151.21 mgP·kg<sup>-1</sup>). La ricopertura, invece, non ha influenzato statisticamente il quantitativo di P nella biomassa epigea.

Anche le interazioni tra i fattori sono risultate significative, le più interessanti sono risultate tempo × dose (p≤0.001 in assenza di ricopertura e p≤0.05 in presenza di ricopertura), tempo × tipo × dose (p≤0.001), tempo × ricopertura (p≤0.05) e tempo × dose × ricopertura (p≤0.05).

L'interazione tempo × dose (figura 34), evidenzia come, in assenza di ricopertura, all'epoca del primo intervento di campionamento la dose apportata non abbia influenzato statisticamente la concentrazione di P nella biomassa, mentre all'epoca del secondo prelievo la concentrazione fosse significativamente aumentata in funzione

della dose crescente. In particolare, durante il secondo campionamento, la dose 100% ( $335.37 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) aumenta di circa 1.63 volte rispetto alla dose 50% ( $205.77 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

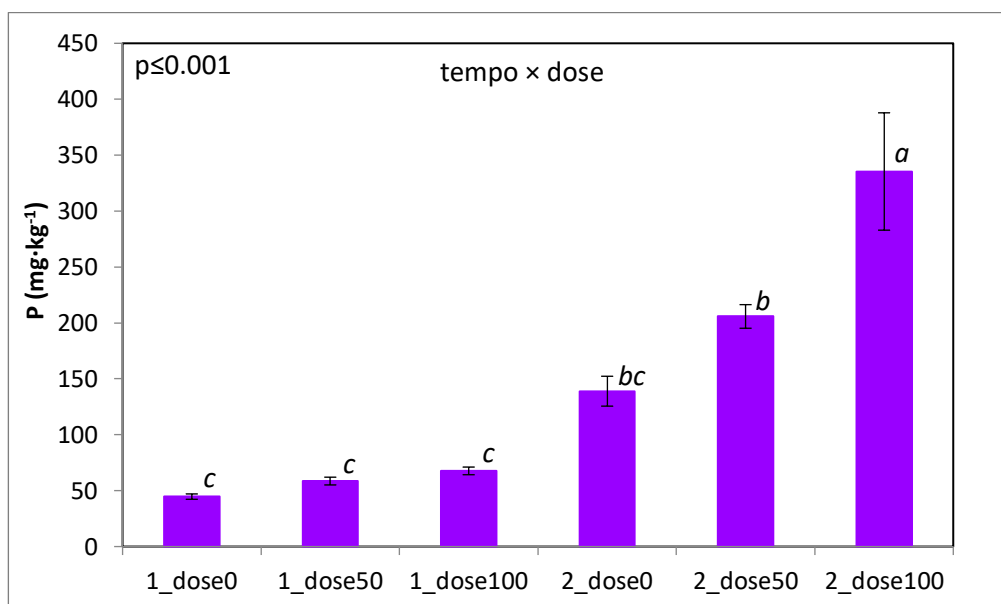


Fig. 34 Interazione tempo x dose. Sono esclusi i valori che presentano un qualche grado di ricopertura polimerica.

Anche in presenza di ricopertura l'interazione tempo x dose (figura 35) sottolinea l'assenza dell'effetto dose durante il primo campionamento e, il palesarsi dello stesso durante il secondo campionamento in cui sono stati osservati dei valori di  $236.72 \text{ mgP}\cdot\text{kg}^{-1}$  alla dose 50% e dei valori di  $354.43 \text{ mgP}\cdot\text{kg}^{-1}$  alla dose 100%.

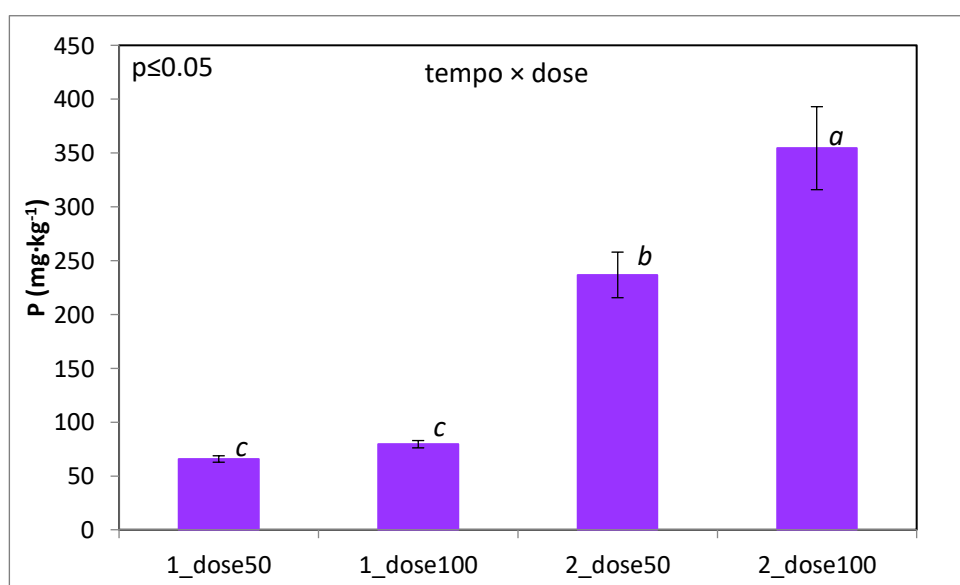


Fig. 35 Interazione tempo x dose. Sono presi in considerazione solo i valori presentanti ricopertura.

L'interazione tempo × ricopertura (figura 36) mostra come il tempo abbia influito sul quantitativo di P della biomassa, mentre la ricopertura non abbia causato delle variazioni significative all'interno di uno stesso campionamento. In particolare, i quantitativi di P al secondo campionamento (281.10 mgP·kg<sup>-1</sup> 0% di ricopertura, 321.54 mgP·kg<sup>-1</sup> 25% di ricopertura, 284.08 mgP·kg<sup>-1</sup> 50% di ricopertura) sono risultati superiori di circa il 300% ai quantitativi trovati durante il primo campionamento.

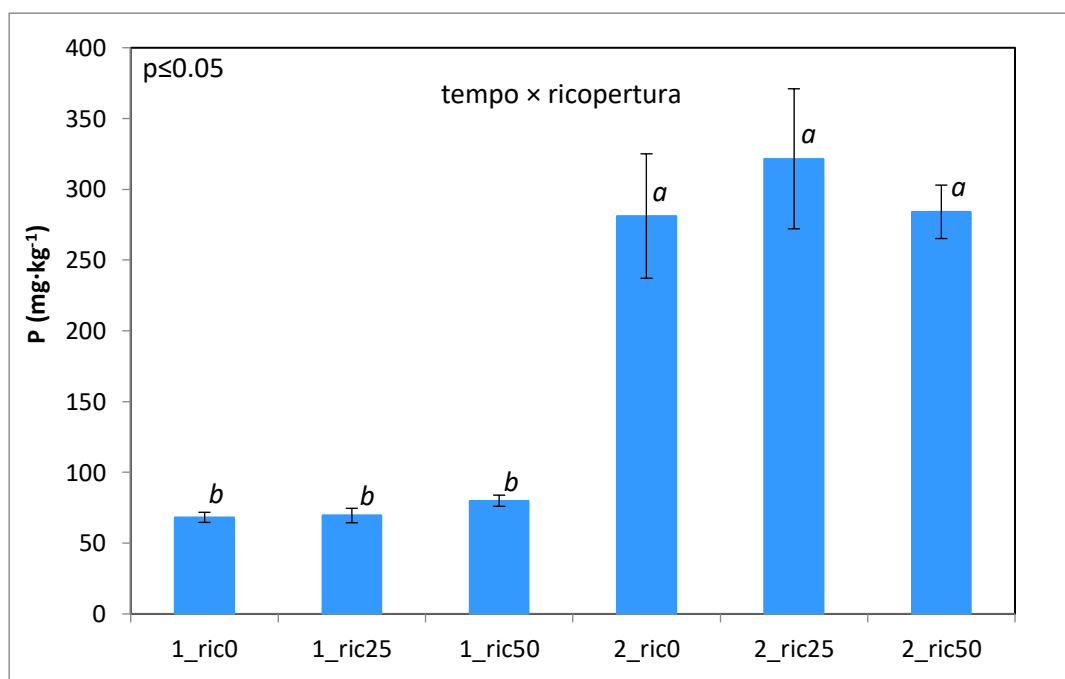


Fig. 36 interazione tempo × ricopertura.

L'interazione tempo × tipo × dose (figura 37) sottolinea l'assenza di effetti da parte di tipo e dose durante il primo campionamento, mentre, durante il secondo campionamento, evidenzia l'assenza di effetto da parte del tipo di fertilizzante applicato ma mostra l'effetto della dose 100% (326.15 mgP·kg<sup>-1</sup> da SSP, 344.60 mgP·kg<sup>-1</sup> da MAP) che si differenzia statisticamente sia dalla dose 50% sia dal controllo.

L'interazione tempo × dose × ricopertura (figura 38), infine, mostra ancora una volta come la ricopertura non influenzi significativamente il quantitativo di fosforo presente nella biomassa e come l'effetto dose sia apprezzabile durante la seconda epoca di campionamento. La dose 100% presenta dei valori (344.60 mgP·kg<sup>-1</sup> in assenza di ricopertura, 365.59 mgP·kg<sup>-1</sup> con ricopertura 25% e 353.10 mgP·kg<sup>-1</sup> con ricopertura 50%) statisticamente più elevati rispetto alla dose 50% (217.61 mgP·kg<sup>-1</sup> 0% di ricopertura, 277.49 mgP·kg<sup>-1</sup> 25% di ricopertura e 215.06 mgP·kg<sup>-1</sup> 50% di ricopertura).

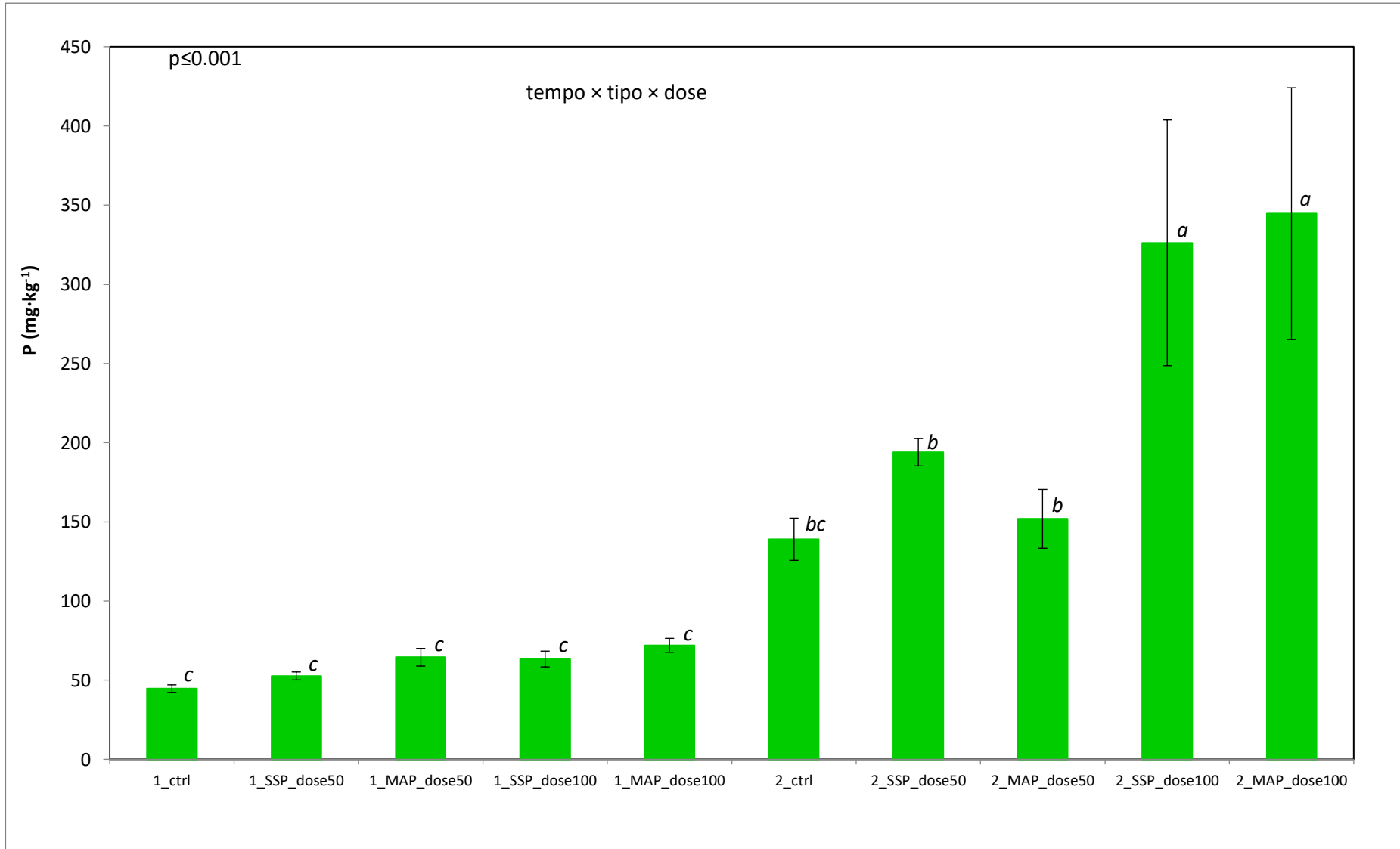


Fig. 37 Istogramma dell'interazione tempo × tipo × dose.

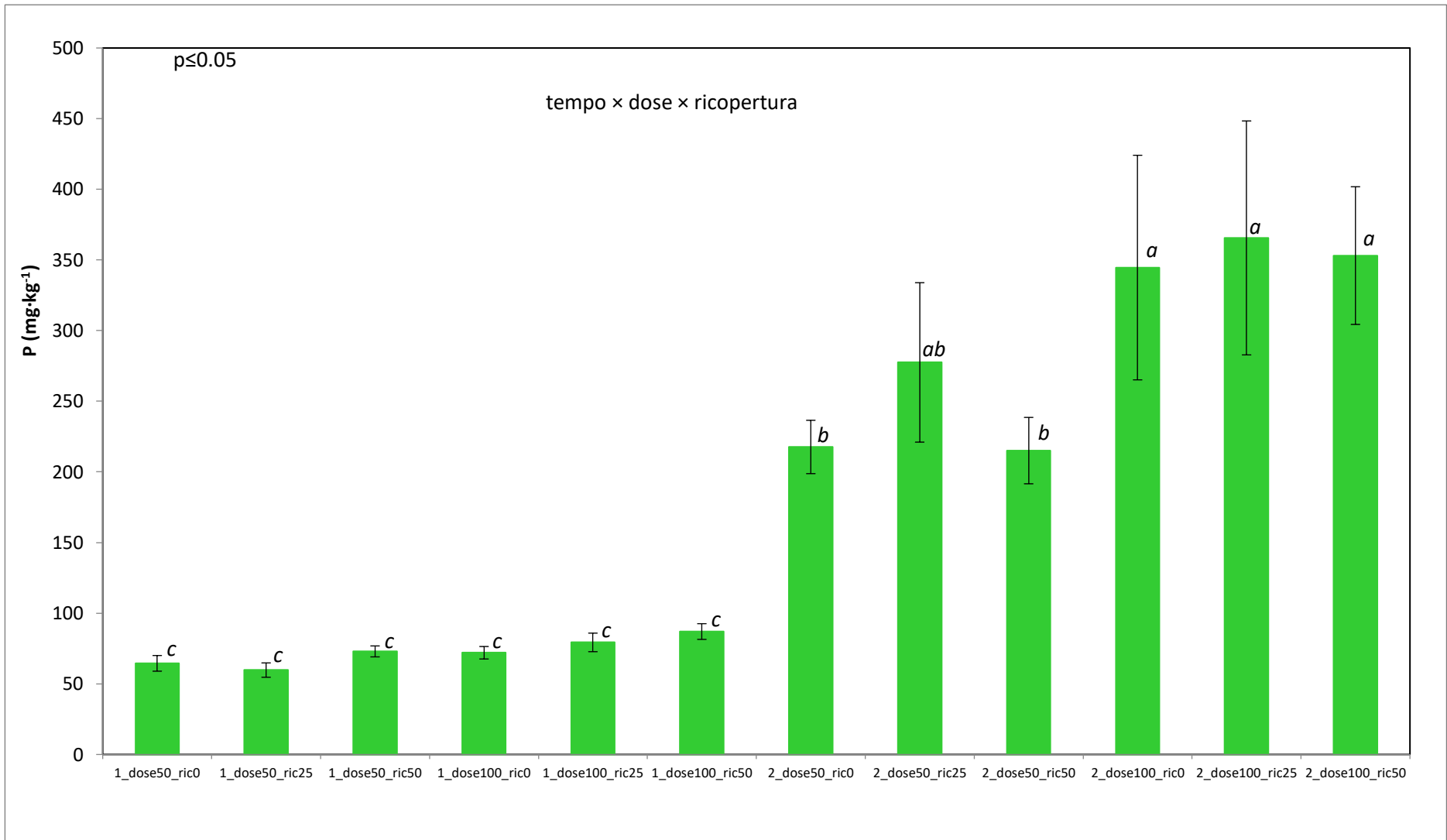


Fig. 38 Istogramma dell'interazione tempo × dose × ricopertura.

I tre parametri impiegati per valutare l'accrescimento colturale hanno mostrato ampi intervalli di variazione. Nello specifico, il range di variazione del peso fresco era 42.41 – 490.42 g, il range del peso secco era 20.11 – 194.22 g, mentre quello dell'indice di copertura fogliare (*Living Ground Cover* – LGC) era 12.43 – 87.02%.

I coefficienti di determinazione tra il quantitativo di biomassa epigea e l'indice di copertura fogliare si sono rivelati elevati in entrambi i casi, in particolare  $R^2=0.94$  tra peso fresco ed LGC e  $R^2=0.96$  tra peso secco ed LGC.

Per quanto riguarda il peso fresco, tutte le variabili considerate hanno influito significativamente (tempo  $p\leq 0.001$ , tipo  $p\leq 0.001$ , dose  $p\leq 0.001$ , ricopertura  $p\leq 0.001$ ). Il due fertilizzanti impiegati (figura 39) si sono differenziati significativamente dal controllo, il MAP, con 196.64 g, ha provocato un aumento del 17% della biomassa prodotta rispetto al controllo, mentre l'SSP con 179.59 g ha causato un aumento dell'8%.

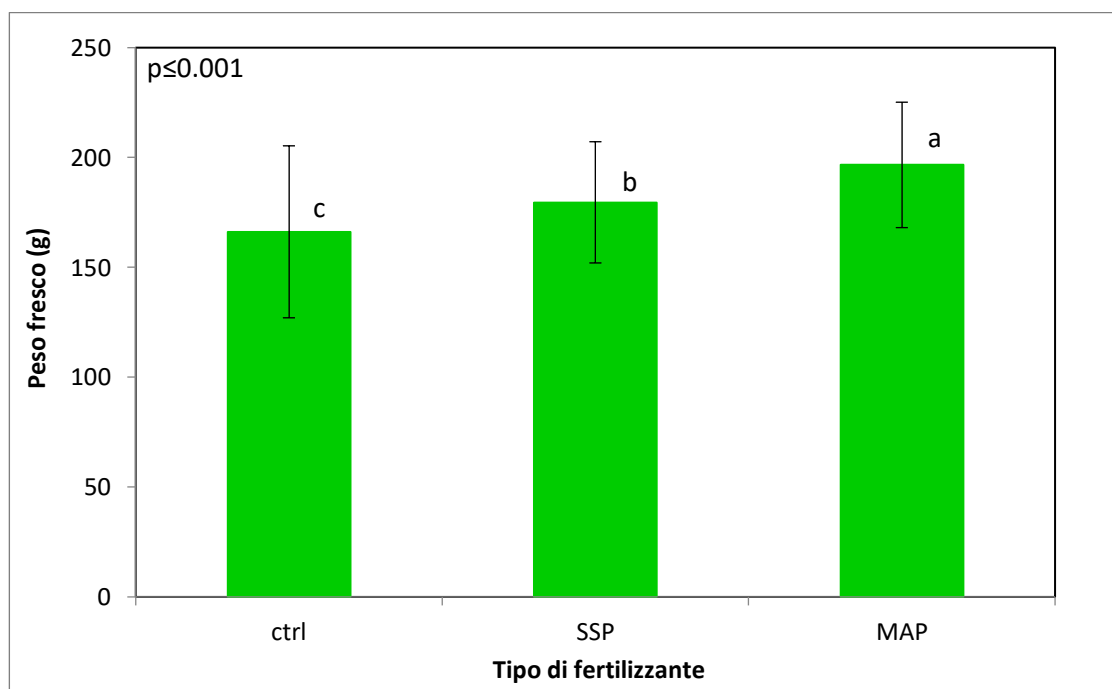


Fig. 39 Effetto del tipo di fertilizzante sulla biomassa epigea fresca.

Anche la dose applicata (figura 40) ha influenzato statisticamente la produttività della coltura. La dose 50% (177.33 g) ha consentito un aumento del 7% della produzione di biomassa rispetto al controllo (166.18 g), la dose 100% (198.90 g) ha comportato un aumento del 20% rispetto al controllo.



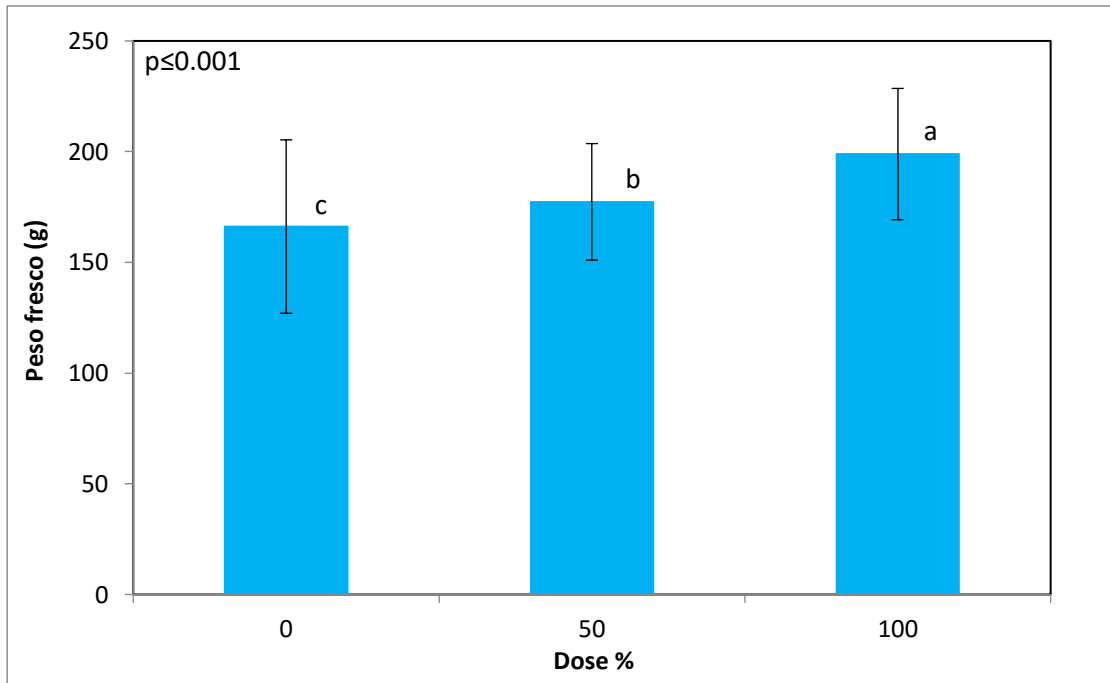


Fig. 40 Effetto della dose sulla produzione di biomassa fresca.

La presenza di ricopertura (figura 41), ha influito positivamente sulla produzione di biomassa epigea, comportando un aumento del 5% (266.44 g) e del 12% (283.25 g), in relazione al valore del controllo (252.74 g), rispettivamente della ricopertura al 25% e al 50%.

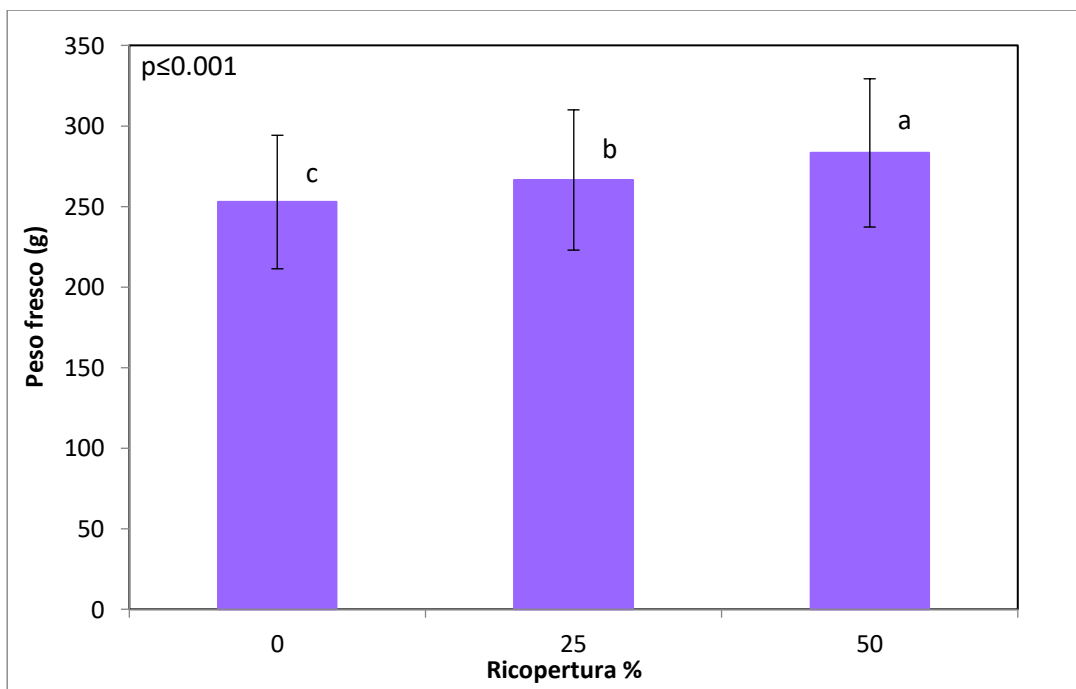


Fig. 41 Effetto della ricopertura sul peso fresco prodotto.

Le interazioni più interessanti si sono rivelate tempo × tipo ( $p \leq 0.05$ ) e tempo × dose × ricopertura ( $p \leq 0.001$ ). L'interazione tempo × tipo (figura 42) mostra come, sia durante il primo campionamento sia durante il secondo, solo il MAP (74.27 g al tempo 1 e 319.01 g al tempo 2) si sia differenziato significativamente sia dal controllo (49.82 g al tempo 1 e 282.54 g al tempo 2), sia dall'SSP (59.87 g al tempo 1 e 299.31 g al tempo 2).

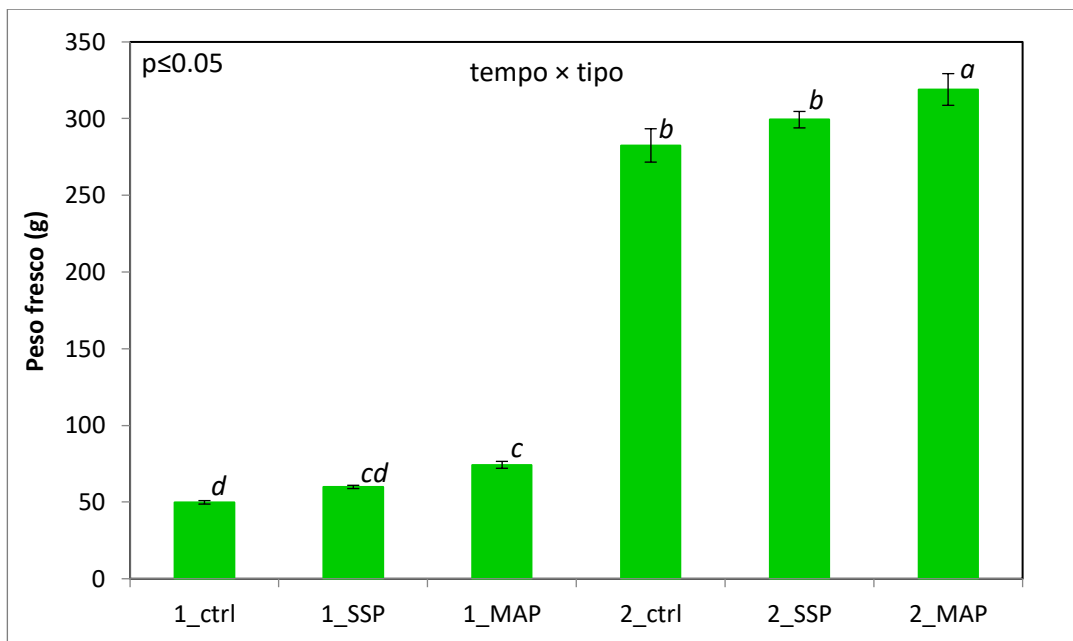


Fig. 42 Istogramma dell'interazione in relazione al peso fresco.

L'interazione tempo × dose × ricopertura (figura 43) mostra come, durante il primo prelievo (tempo 1), la biomassa fresca misurata alla dose 100% in assenza di ricopertura (80.08 g) non sia statisticamente diversa da quella prodotta dalle parcelle trattate con dose 100% e ricopertura 25% (83.78 g) e da quella prodotta da parcelle trattate con dose 50% e ricopertura 50% (75.23 g). Analogamente, al tempo 2, la biomassa prodotta in presenza di dose 100% e ricopertura 0% (448.16 g) non è statisticamente diversa da quella prodotta con dose 50% e ricopertura 25% (446.14 g), mentre la biomassa prodotta con ricopertura massima non è statisticamente diversa tra la dose 50% (482.64 g) e la dose 100% (484.63 g).

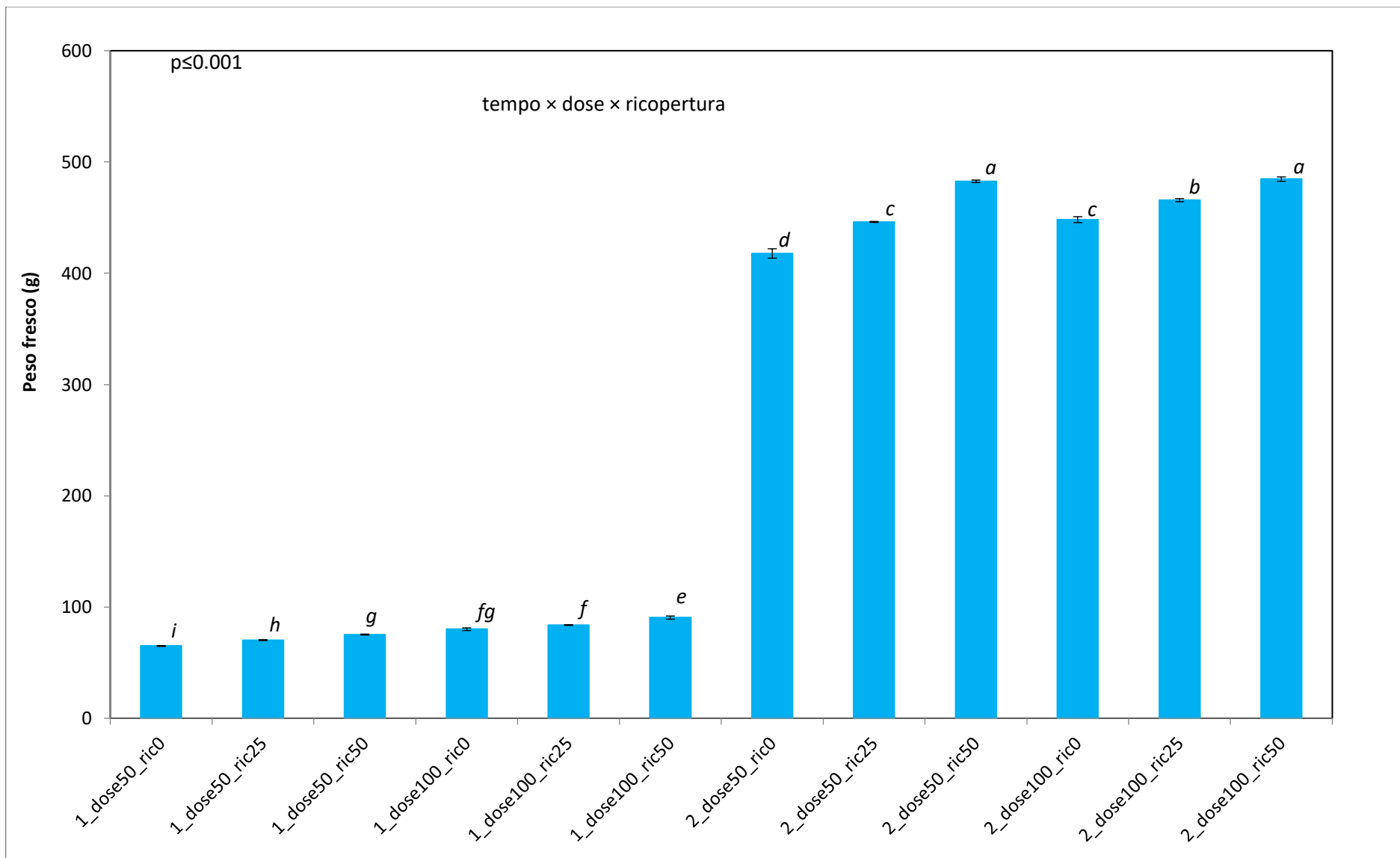


Fig. 43 Istogramma dell'interazione tempo x dose x ricopertura.

Anche la biomassa secca è stata influenzata significativamente da tutte le variabili prese in esame in questa tesi (tempo  $p \leq 0.001$ , tipo  $p \leq 0.001$ , dose  $p \leq 0.001$ , ricopertura  $p \leq 0.001$ ). Come per il peso fresco, anche per la biomassa secca l'influenza del tipo di fertilizzante ha seguito l'ordine MAP > SSP > controllo (figura 44). Il MAP, infatti, ha comportato un incremento del 56% rispetto al controllo, mentre l'SSP ha causato un aumento del 43%. I valori riscontrati sono stati 94.85 g per il MAP, 87.15 g per l'SSP e 60.84 g per il controllo.

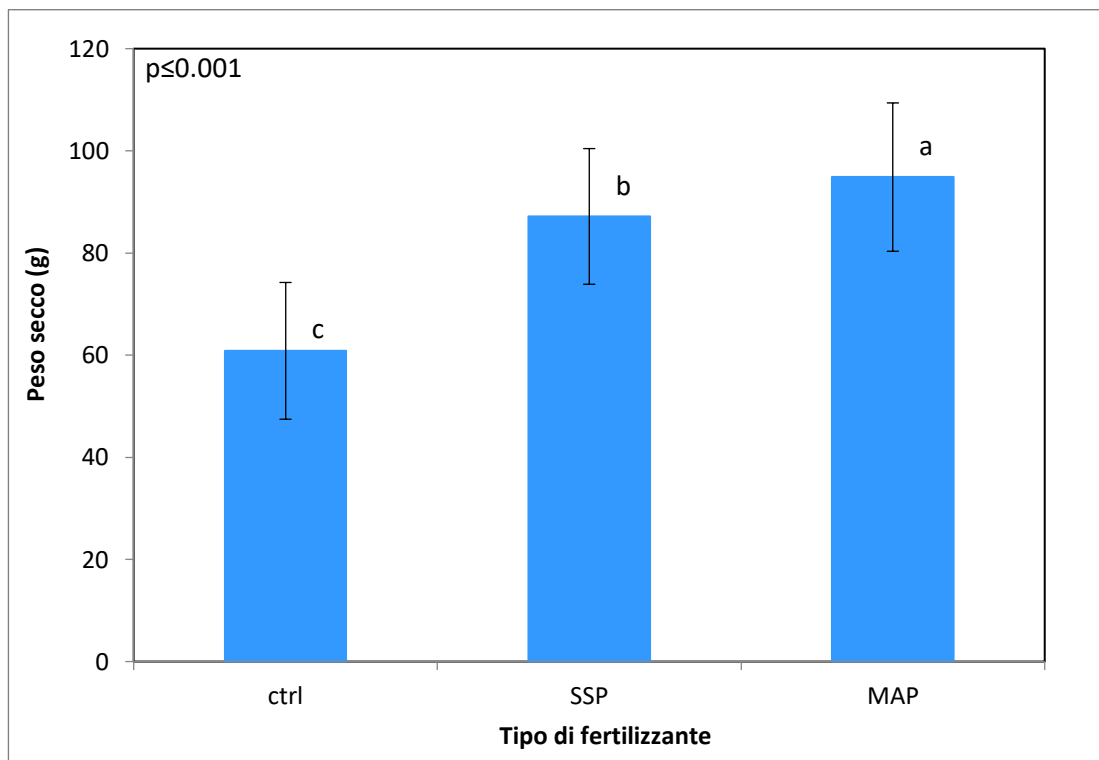


Fig. 44 Istogramma che riporta l'effetto del tipo di fertilizzante sul quantitativo di biomassa secca.

L'effetto dose sul peso secco (figura 45) si è rivelato coerente con le aspettative. La dose 50% (83.62 g) ha causato un aumento del 37% della biomassa rispetto al valore del controllo, la dose 100% (98.38 g), invece, ha comportato un aumento del 62%.

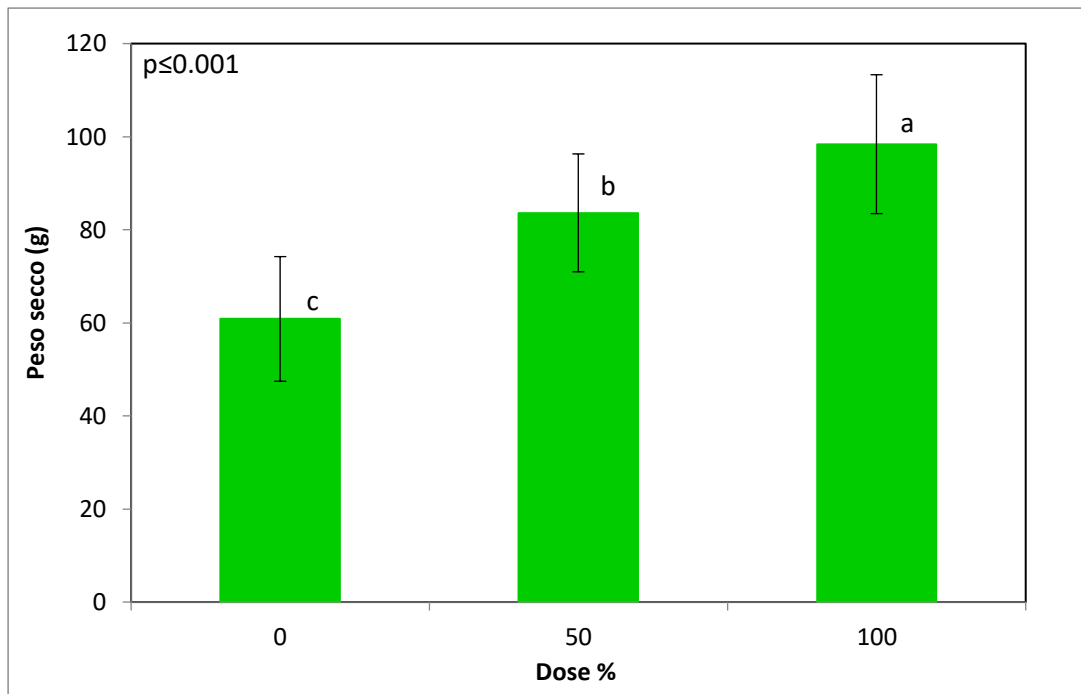


Fig. 45 Effetto del quantitativo di  $P_2O_5$  sulla quantità di biomassa secca ottenuta.

La ricopertura ha avuto sul peso secco un effetto (figura 46) paragonabile a quello osservato sul peso fresco. La ricopertura al 25% (101.32 g), infatti, ha comportato un aumento del 7% rispetto al valore di controllo (94.85 g), mentre la ricopertura al 50% (108.07 g) ha provocato un aumento del 14%.

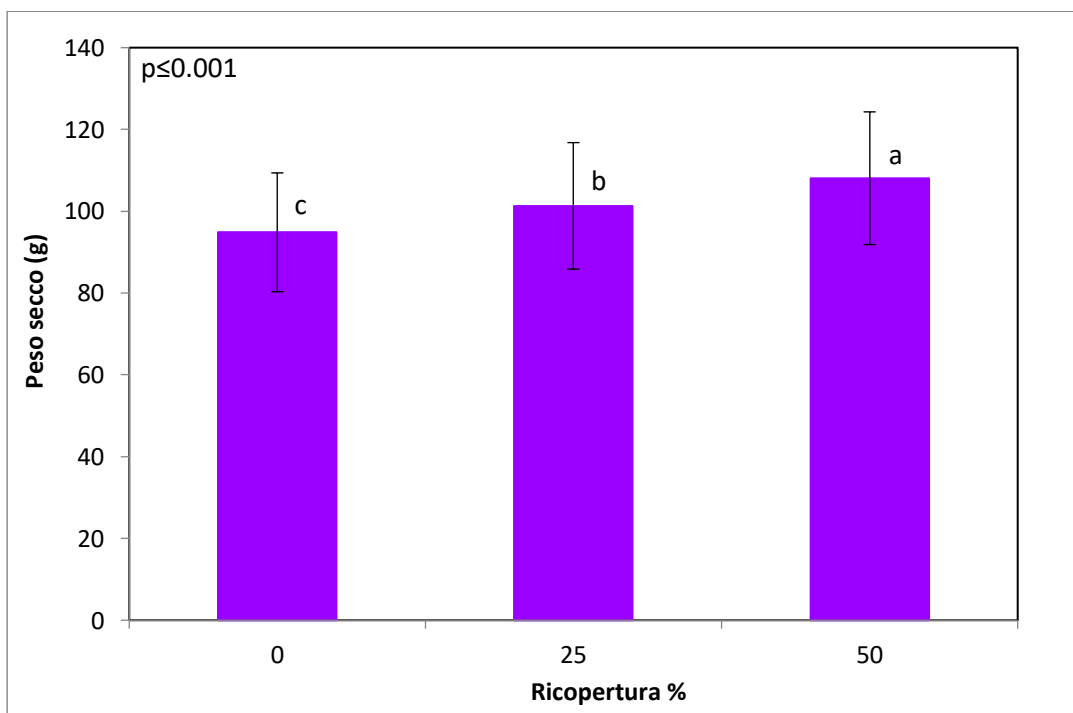


Fig. 46 Effetto della ricopertura polimerica sul peso secco campionato.

L'interazione tempo × tipo (figura 47) evidenzia come al tempo 1 il MAP, con 32.41 g di peso secco, si è differenziato significativamente dal controllo (20.80 g), mentre l'SSP (29.87 g) ha presentato una situazione intermedia. Al tempo 2, invece, entrambi i fertilizzanti (157.29 g il MAP e 144.43 g l'SSP) hanno comportato aumenti statisticamente significativi rispetto al valore del controllo (100.87), in particolare il MAP ha comportato un aumento del 56% mentre l'SSP un aumento del 43%.

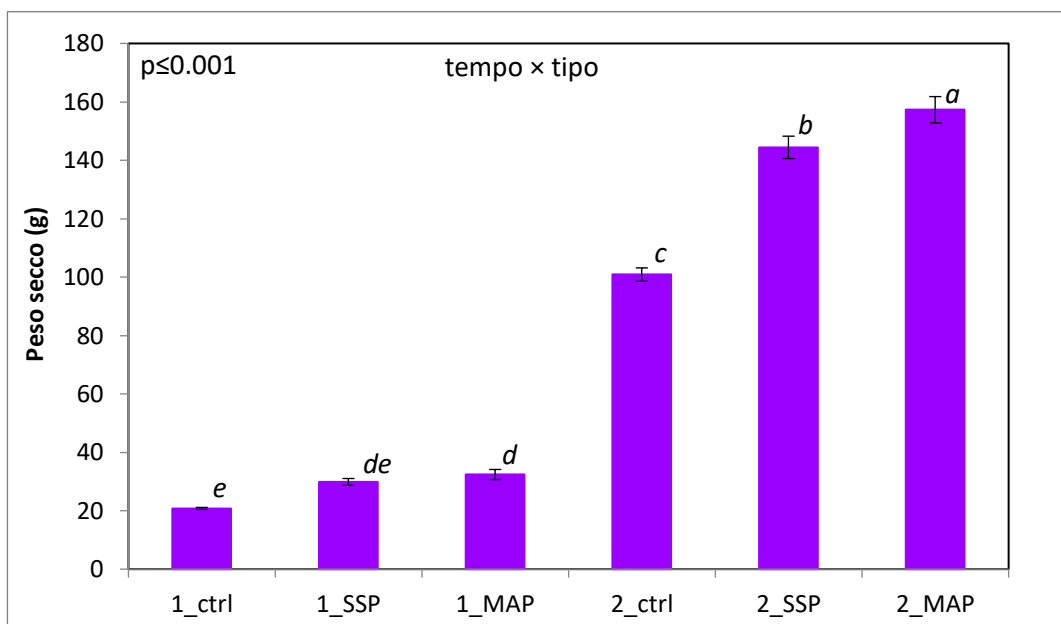


Fig. 47 Effetto combinato di tempo e tipo di fertilizzante sul quantitativo di peso secco.

L'interazione tempo × ricopertura (figura 48) mostra come al tempo 1 la situazione fosse omogenea e non presentasse differenze statistiche, mentre al tempo 2 l'effetto ricopertura è diventato significativo. La ricopertura al 25% (167.81 g) ha comportato un aumento del 7% rispetto al valore di controllo (157.29 g), mentre la ricopertura al 50% (177.98) ha causato un aumento del 13%.

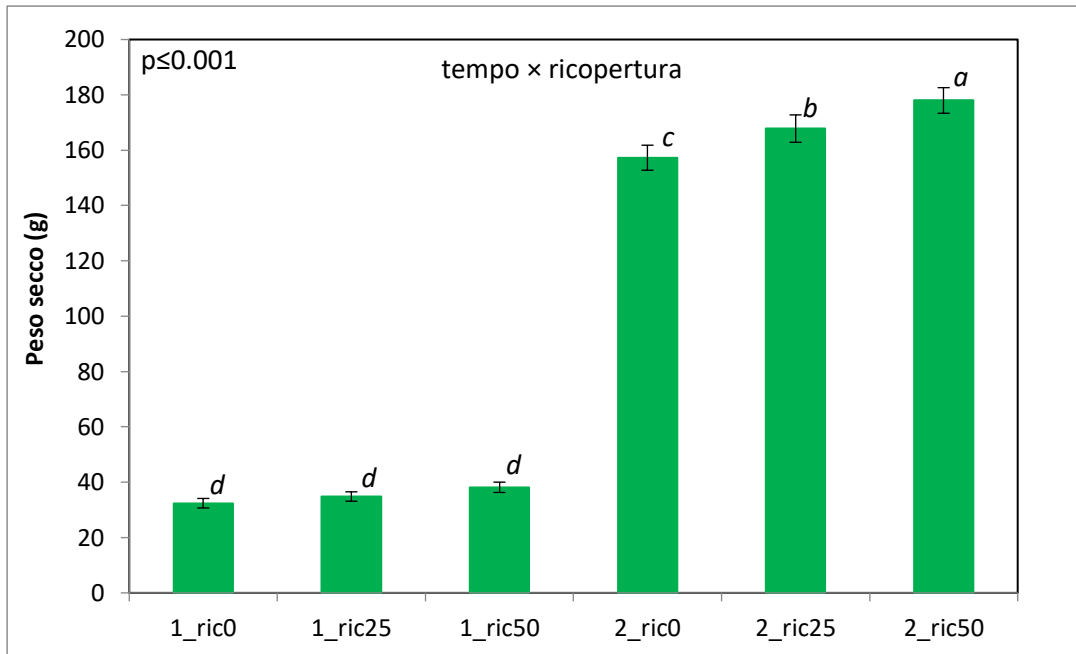


Fig. 48 Effetto combinato di tempo e ricopertura sul peso secco campionato.

Anche l'indice di copertura fogliare è stato influenzato dalle variabili tempo ( $p \leq 0.001$ ), tipo ( $p \leq 0.001$ ), dose ( $p \leq 0.001$ ) e ricopertura ( $p \leq 0.001$ ). L'istogramma relativo al tipo di fertilizzante (figura 49) mostra come l'SSP e il MAP, oltre a differenziarsi significativamente tra loro, si siano differenziati dal controllo. L'SSP ha provocato un aumento del 37% rispetto al controllo (rispettivamente 42.65% e 31.11%), il MAP ha causato un aumento del 52% (47.12%).

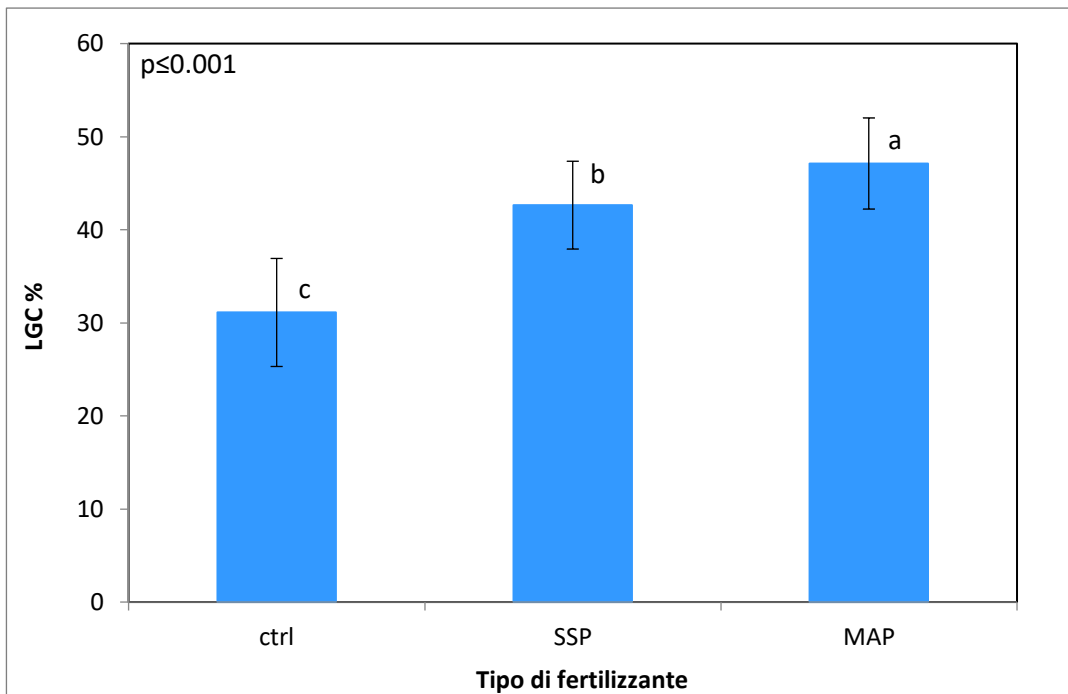


Fig. 49 Effetto del tipo di fertilizzante sull'LGC %.

L'effetto dose è osservabile anche nel caso dell'LGC (figura 50). La dose 50% (40.20%) ha comportato un aumento di 1.3 volte rispetto al valore del controllo (31.11%), mentre la dose 100% (49.56%) ha comportato un aumento di 1.6 volte.

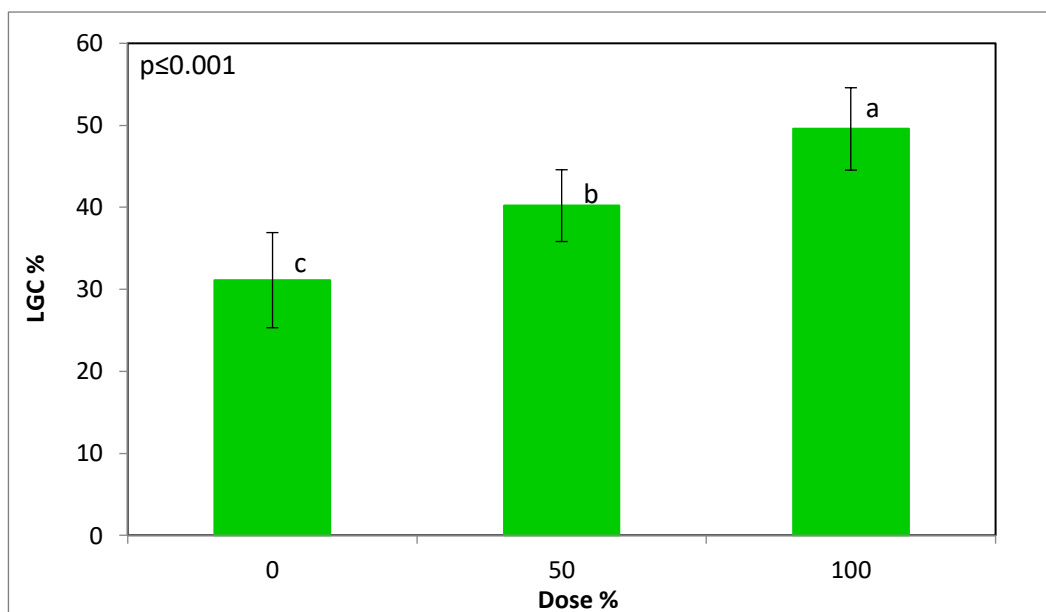


Fig. 50 Istogramma dell'effetto della dose sull'LGC.

La ricopertura ha comportato un aumento significativo dell'LGC (figura 51). In presenza di ricopertura al 25% il valore di LGC, 50.13%, era di un 6% maggiore rispetto al valore



del controllo (47.12%), in presenza di ricopertura al 50% il valore osservato, 54.88%, era superiore al controllo del 17%.

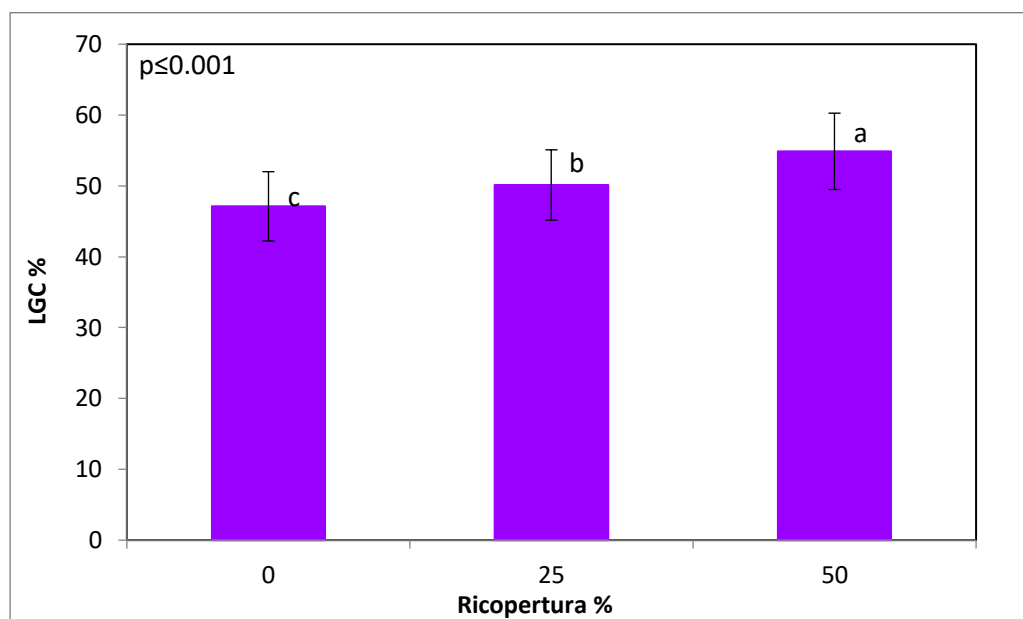


Fig. 51 Effetto della ricopertura sui valori di LGC.

L'interazione tempo  $\times$  tipo ( $p \leq 0.001$ , figura 52) evidenzia come al tempo 1 i due fertilizzanti si differenziassero dal controllo (13.72%) ma non mostrassero significative differenze tra loro (22.88% SSP e 26.31% MAP). Al tempo 2, invece, MAP e SSP (rispettivamente 67.92% e 62.41%) si sono differenziati statisticamente l'uno dall'altro e hanno comportato un aumento del valore di LGC del 40% e del 29% rispetto al controllo.

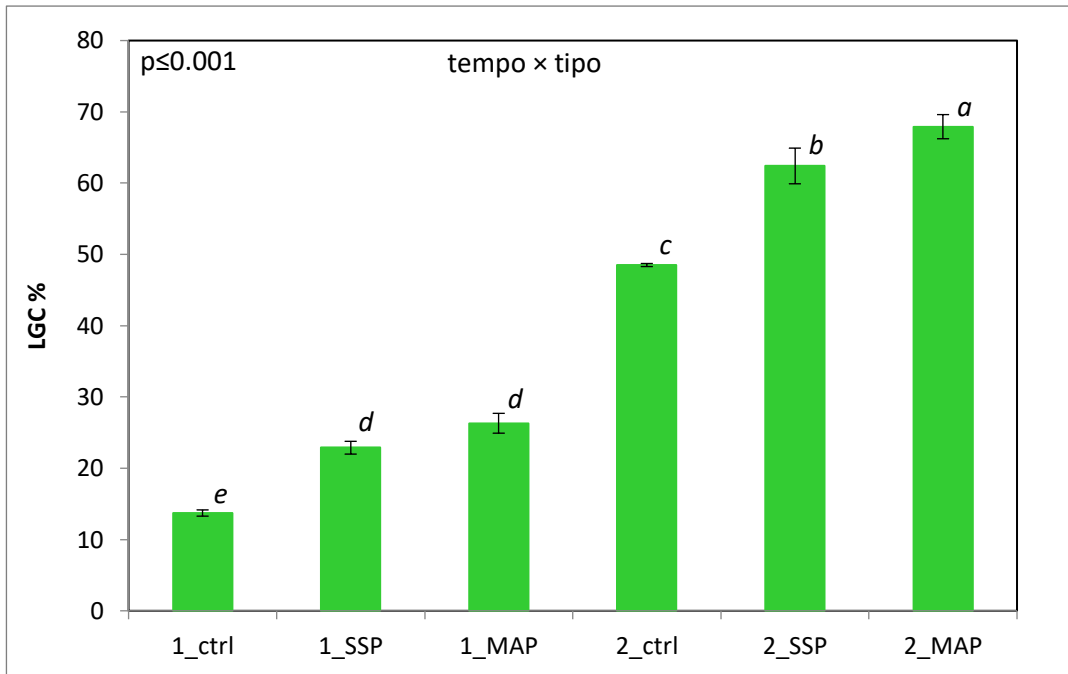


Fig. 52 Istogramma dell'interazione tempo  $\times$  tipo in relazione ai valori di LGC%.

L'interazione tempo  $\times$  ricopertura ( $p \leq 0.001$ , figura 53) evidenzia come al tempo 1 la presenza di ricopertura non abbia influito sull'LGC, la situazione infatti si presentava omogenea. Al tempo 2, invece, i valori di LGC trovati in presenza di ricopertura 50% (77.11%) sono dell'8% superiori ai valori trovati in presenza di ricopertura al 25% (71.35%), e sono del 14% più elevati rispetto ai valori in assenza di ricopertura (67.92%).

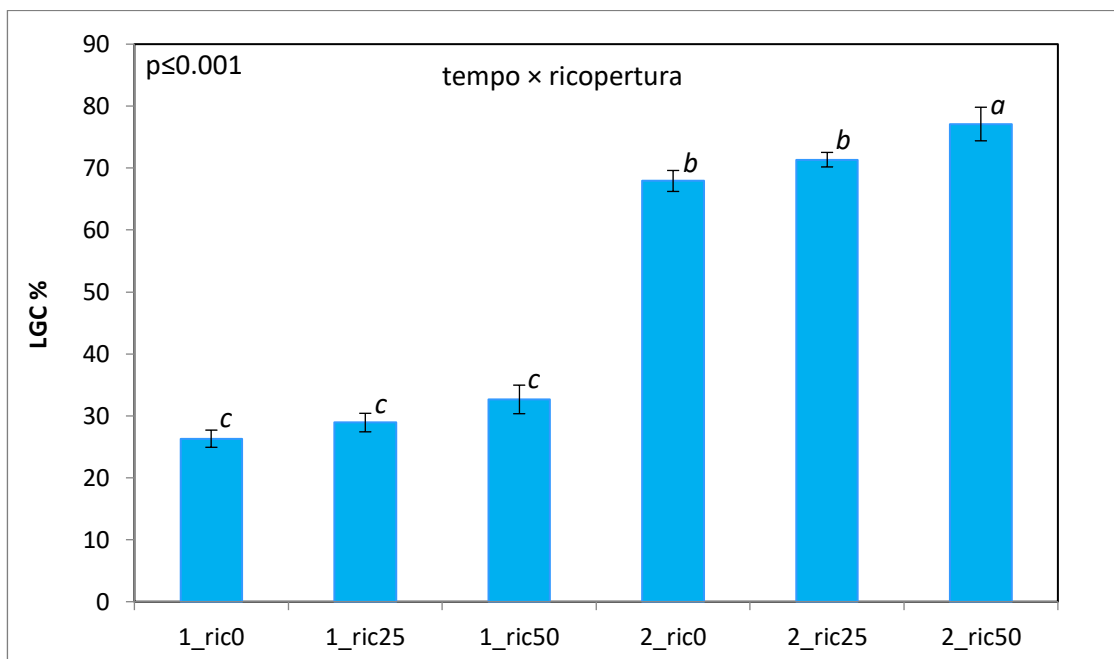


Fig. 53 Istogramma dell'interazione tempo  $\times$  ricopertura.

L'importanza del fosforo per lo sviluppo della pianta è, ormai, ampiamente riconosciuta. Esistono numerosi studi relativi al contenuto di fosforo nella biomassa fogliare (Jiménez-Moreno e Fernández-Escobar, 2017; Beutel *et al.*, 1983; Agabbio *et al.*, 1976), ma nessuno di questi riporta la concentrazione di P contenuta nelle foglie di Iperico. Questa mancanza di informazioni chimico-agronomiche, probabilmente, è legata alla natura ornamentale della coltura presa in esame. Non è quindi possibile reperire in letteratura dei termini di paragone per la concentrazione di P nelle foglie trovata in questo studio. L'effetto della dose di fosforo apportata è visibile solo nelle parcelle trattate con la dose massima e solo durante il secondo campionamento di biomassa. Studi simili sull'effetto della dose sul contenuto di fosforo delle foglie (Jiménez-Moreno e Fernández-Escobar, 2017; Schreiner, 2010), tuttavia, mostrano come questa non sia statisticamente rilevante. L'aumento registrato in questo studio può essere imputato, *in primis*, al fatto che i campionamenti di biomassa sono avvenuti su esemplari giovani e ancora in crescita che, quindi, hanno maggiori esigenze nutrizionali per completare il ciclo biologico di sviluppo. Il campionamento, inoltre, prevedeva la totale asportazione della biomassa epigea causando, quindi, un maggiore consumo di fosforo da parte della pianta per la sostituzione completa dell'apparato epigeo asportato. L'assenza di differenze statistiche in relazione alla fonte di fosforo apportata, similmente a quanto avviene nello studio di Jiménez-Moreno e Fernández-Escobar (2017), può essere legata alla mancanza di differenze nutrizionali in funzione della fonte di fosforo. L'assenza di significatività dell'effetto ricopertura, inoltre, mostra come questa non pregiudichi la capacità di approvvigionamento del P da parte della pianta.

Sia l'SSP sia il MAP sono considerati fertilizzanti prontamente solubili in grado di rilasciare P disponibile per le piante nella soluzione circolante nel suolo (Rajan, 2002; Chien *et al.*, 2011; AlKhader and Rayyan, 2015). Entrambi hanno influenzato positivamente i parametri di crescita delle piante di *H. moserianum*. I valori massimi di peso fresco e peso secco sono stati riscontrati in presenza di fertilizzante MAP distribuito alla dose che corrisponde al 100% del fabbisogno di fosforo della pianta. Tali risultati sono stati confermati anche dai valori di LGC, l'indice di copertura fogliare massimo, infatti, è stato osservato nelle piante trattate con MAP alla dose 100%. L'SSP ha causato degli effetti positivi, seppur più contenuti rispetto al MAP, sui parametri di crescita.

La ricopertura polimerica del MAP ha influenzato ampiamente e positivamente i parametri di crescita. In presenza di ricopertura al 50%, infatti, i valori massimi di peso

secco sono risultati superiori del 13% rispetto a quelli trovati in assenza di ricopertura. Tale effetto positivo ha avuto ripercussioni anche sull'LGC che ha mostrato una copertura superiore del 17% rispetto alla copertura fogliare osservata in assenza di ricopertura. Il fosforo in soluzione, presente in forma di  $\text{PO}_4^{3-}$ , può andare facilmente incontro ad insolubilizzazione per reazione con i minerali del suolo o per precipitazione. Nei suoli acidi gli ossidi di ferro ed alluminio possono creare dei composti insolubili con il P sulla superficie delle particelle (Strauss *et al.*, 1997), mentre nei suoli calcarei il P può essere adsorbito sulla superficie delle particelle di  $\text{CaCO}_3$  (Samadi e Gilkes, 1998). In caso di precipitazione, invece, si ha la formazione di composti amorfi contenenti P sia in suoli acidi (composti con cationi Fe e Al), sia in suoli alcalini e calcarei (Ca) (Syers *et al.*, 2008). Per evitare l'immobilizzazione del P l'impiego di ricopertura sembra essere una scelta efficace. La ricopertura polimerica, infatti, influenza i meccanismi di diffusione e il flusso di massa permettendo una lenta cessione del fosforo alla soluzione circolante (Shaviv e Mikkelsen, 1993; Shaviv, 2000), e limitando le perdite di P per retrogradazione e dilavamento. Il P risulta quindi disponibile per le piante in quantità maggiore e per un periodo di tempo più lungo.

Le forti correlazioni di tipo lineare trovate tra peso fresco ed LGC e tra peso secco ed LGC evidenziano che le foto zenitali (DIA) sono un valido sostituto del processo di campionamento per la quantificazione della biomassa epigea prodotta. Risultati simili sono stati ottenuti da diversi autori (e.g. Bumgarner *et al.*, 2012) che hanno anche impiegato le DIA per valutare anche parametri diversi rispetto alla produzione di biomassa, ma sempre legati all'indice di copertura fogliare delle piante (Rorie *et al.*, 2011). L'uso di una simile metodologia porta, quindi, alcuni vantaggi come l'ottenimento di un maggiore numero di dati relativi alla produttività della coltura, in un tempo minore, senza dover compiere azioni distruttive.

## 5. CONCLUSIONI

Diversi studi avvalorano l'ipotesi che, al di sopra di un determinato valore di fosforo (*change point*), la concentrazione di P nelle acque aumenti linearmente con la variazione della concentrazione stessa di P nel suolo, aumentando così il rischio di inquinamento dei corpi idrici superficiali e delle falde acquifere sotterranee. L'uso di fertilizzanti a rilascio controllato, dotati di ricopertura polimerica, può consentire il controllo del fenomeno di inquinamento proveniente dai terreni agricoli.

I risultati ottenuti con questo studio evidenziano come il tipo di fertilizzante e la dose apportata abbiano un effetto positivo sul quantitativo di fosforo nel suolo e come la ricopertura, invece, abbia un effetto negativo. La ricopertura, infatti, ha comportato una diminuzione sia del fosforo assimilabile (Mehlich-3 e Olsen) sia del fosforo prontamente disponibile (P in acqua) senza, tuttavia, compromettere la capacità di approvvigionamento del fosforo da parte della coltura. I parametri di crescita, invece, sono stati influenzati positivamente dalla presenza di ricopertura, confermando così l'ipotesi di una maggiore protezione del fosforo dai meccanismi di immobilizzazione e, quindi, una disponibilità dell'elemento protratta nel tempo.

I fertilizzanti che presentano ricopertura polimerica, quindi, sembrano ridurre le perdite di fosforo per lisciviazione e *runoff*, con conseguente limitazione dell'inquinamento di origine agricola, e permettono una riduzione sia delle quantità distribuite sia dei costi di gestione legati agli interventi di fertilizzazione.

Le foto zenitali, inoltre, sembrano essere un valido strumento per la valutazione, nelle fasi precoci, dello sviluppo fogliare. Il loro impiego, inoltre, permette la valutazione in tempo reale senza la necessità di effettuare interventi distruttivi, permettendo l'acquisizione di un numero maggiore di dati in un tempo minore.



## 6. BIBLIOGRAFIA

Abelson P. H. 1999, A potential phosphate crisis, *Science*, 283: 2015.

Agabbio M., Frau A. M., Ortu S., 1976, Variazioni annuali dell'azoto, fosforo e potassio negli organi epigei delle drupacee in ambienti di coltura meridionali, *Annali della facoltà di Agraria dell'Università di Sassari, Istituto di Coltivazioni arboree dell'Università di Sassari*, volume XXIV: 44-55.

AlKhader A. M. F., Rayyan A. M. A., 2015, The impact of phosphorus fertilizers on nutrients content and uptake in letucs (*Lactuca sativa* L.) and on selected chemical properties of a calcereous soil, *Jordan Journal of Agricultural Sciences*, 11: 1021-1035.

Beutel J., Uriu K., Lilleland O., 1983, Leaf analysis for California deciduous fruits, in: Reisenauer H. M. (Ed.), *Soil and Plant Tissue Testing in California*, University of California, Bull., 1879: 15-17.

Borin M. 1999, *Introduzione all'ecologia del sistema agricoltura*, CLEUP editrice, Padova.

Börling, K., Barberis, E., Otabbong, E. 2004, Impact of long-term inorganic phosphorus fertilization on accumulation, sorption and release of phosphorus in five Swedish soil profiles. *Nutr. Cycl. Agroecosys.*, 69: 11–21.

Bowker R. P. G., Stensel H. D. 1990, Phosphorus removal from wastewater, *Pollution technology review*.

Breeuwsma A., Silva S. 1993, Phosphorus fertilization and environmental effects in the Netherlands and Italy. Conferenza europea "Ambiente, agricoltura, zootecnia in Europa", Mantova.

Bumgarner N. R., Miller W. S., Kleinhenz M. D. 2012, Digital Image Analysis to supplement direct measures of Lettuce biomass. *HortTechnology* 22: 547-555.

Carpenter S. R., Caraco N. F., Correll D. L., Howarth R. W., Sharpley A. N., Smith V. H., 1998, Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen, *Ecol. Appl.*, 8: 559-568.

Casalicchio G., Graziano P. L. 1980, *Chimica agraria. I fertilizzanti*, CLUEB editrice, Bologna.

Chien S. H., Prochnow L. I., Tu S., Snyder C. S., 2011, Agronomic and environmental aspects of phosphate fertilizers varying in source and solubility: an update review, *Nutr. Cycling Agroecosyst.*, 89: 229-255.

Dawson C.J., Hilton J. 2011, Fertiliser availability in a resource-limited world: production and recycling of nitrogen and phosphorus, *Food Policy*, 36: S14-S22.

Elser J., Bennett E. 2011, Phosphorus cycle: a broken biogeochemical cycle, *Nature*, 478: 29-31.

Du C. W., Zhou J. M., Shaviv A., 2006, Release characteristics of nutrients from polymer-coated compound controlled release fertilizers, *J. Polym. Environ.*, 14: 223-230.

Erdinçler A., Seyhan L. D. 2006, Agricultural use of municipal wastewater sludges: phosphorus availability of biological excess phosphorus removal sludges, *Water Science and Technology*, 54: 131-138.

Giordano A. 1999, *Pedologia*, casa editrice UTET, Torino.

Gutierrez M. J. F., Baxter D., Hunter C., Svoboda K. 2005, Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) emissions from waste and biomass to energy plants, *Waste Management and Research*, 23: 133-147.

Haden V. R., Ketterings Q. M., Kahabka J. E., 2007, Factors affecting change in soil test phosphorus following manure and fertilizer application, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 71: 1225-1232.



Hao X., Wang C., Van Loosdrecht M. C. M., Hu Y. 2013, Looking beyond struvite for P-recovery, *Environmental Science & Technology*, 47: 4965-4966.

Hickman C. P., Roberts L. S., Larson A., L'Anson H. 2009, *Fondamenti di zoologia*, McGraw-Hill Italia, Milano.

Ige D. V., Akinremi O. O., Flaten D. 2005, Environmental index for estimating the risk of phosphorus loss in calcareous soils of Manitoba, *J. Environ. Qual.*

Ige D. V., Akinremi O. O., Flaten D., Kashem M. A. 2006, Comparison of soil test phosphorus methods in neutral to calcareous Manitoba soils, *Can. J. Soil Sci*, 86: 691-699.

Jasinski S. M. 2017, *Mineral Commodity Summaries*, U.S. Geological Survey (USGS).

Jiao Y., Whalen J. K., Hendershot W. H., 2007, Phosphate sorption and release in a sandy-loam soil as influenced by fertilizer sources, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 71: 118-124.

Jiménez-Moreno M. J., Fernández-Escobar R., 2017, Influence of nutritional status of phosphorus on flowering in the olive (*Olea europea* L.), *Scientia Horticulturae*, 223: 1-4.

Kasper S., Caraci F., Forti B., Drago F., Aguglia E., 2010, Efficacy and tolerability of *Hypericum* extract for the treatment of mild to moderate depression, *European Neuropsychopharmacology*, 20: 747-765.

Landers J. 2008, Halting hypoxia, *Civil. Eng.*, June: 54-65.

Le Corre K. S., Valsami-Jones E., Hobbs P., Jefferson B., Parsons S. A. 2007, Agglomeration of struvite crystals, *Water Research*, 41: 419-425.

Le Corre K. S., Valsami-Jones E., Hobbs P., Parsons S. A. 2009, Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: a review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39: 433-477.

Madigan M., Martinko J., Stahl D., Clark D. 2012a, Brock. Biologia dei microrganismi, volume 1 – microbiologia generale, Pearson Italia, Milano-Torino.

Madigan M., Martinko J., Stahl D., Clark D. 2012b, Brock. Biologia dei microrganismi, volume 2 – microbiologia ambientale e industriale, Pearson Italia, Milano-Torino.

Maiorino A., Monti A. L., Negroni B. 1992, Arbusti per il verde urbano: specie a pronto effetto e a bassa manutenzione. Atti di convegno “Arbusti ornamentali: situazione e prospettive della ricerca, della produzione e della commercializzazione”, Faenza.

Mallarino A. P., Atia A. M., 2005, Correlation of a resin membrane soil phosphorus test with corn yield and routine soil tests, Soil Sci. Soc. Am. J., 69: 266-272.

Mandrone M., Scognamiglio M., Fiorentino A., Sanna C., Cornioli L., Antognoni F., Bonvicini F., Poli F., 2017, Phytochemical profile and  $\alpha$ -glucosidase inhibitory activity of Sardinian *Hypericum scuglii* and *Hypericum hircinum*, Fitoterapia, 120: 184-193.

Manning D. A. C. 2008, Phosphate minerals, environmental pollution and sustainable agriculture, Elements 4: 83-87.

Martin M., Celi L., Barberis E. 1999, Determination of low concentrations of organic phosphorus in soil solution, Commun. Soil Sci. Plant Anal. 30: 1909-1917.

McLaughlin M. J., McBeath T. M., Smernik R., Stacey S. P., Ajiboye B., Guppy C., 2011, The chemical nature of P accumulation in agricultural soils-implications for fertilizer management and design: an Australian perspective, Plan Soil, 349: 69-87.

Mehlich A. 1984, Mehlich 3 soil test extractant: a modification of the Mehlich 2 extractant. Commun. Soil. Sci. Plant Anal. 15: 1409-1416.

Ministero della Sanità, Ministero dell’Ambiente, Ministero dell’Industria, del Commercio e dell’Artigianato, 13 Settembre 1988, n. 413, in Gazzetta Ufficiale della Repubblica

Italiana, n. 226 del 22 Settembre 1988, Riduzione della percentuale di fosforo nei preparati per lavare, pp 20-21.

Morse G. K., Brett S. W., Guy J. A., Lester J. N. 1998, Review: Phosphorus removal and recovery technologies, *The Science of the Total Environment*, 212: 69-81.

Ng Q. X., Venkatanarayanan N., Ho C. Y. X., 2017, Clinical use of *Hypericum perforatum* (St John's wort) in depression: A meta-analysis, *Journal of Affective Disorders*, 210: 211-221.

Oelkers E. H., Valsami-Jones E. 2008, Phosphate mineral reactivity and global sustainability, *Elements*, 4: 83-87.

Olsen S. R., Cole C. V., Watanabe F. S., Dean L. A. 1954, Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. USDA circular 939, U.S. Gov. Print. Office, Washington D.C.

Parson S. A., Smith J. A. 2008, Phosphorus removal from municipal wastewaters, *Elements*, 4: 109-112.

Pasero M., Kampf A. R., Ferraris C., Pekov I. V., Rakovan J., White T. J. 2010, Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *European Journal of Mineralogy*, 22: 163-179.

Pasqua G., Abbate G., Forni C. 2010, *Botanica generale e diversità vegetale*, Piccin Nuova Libreria, Padova.

Perelli M. 2009, *Nutrire le piante. Trattato di scienza dei fertilizzanti*, Arvan, Venezia.

Pignatti S. 1982, *Flora d'Italia*, EdAgricole, Bologna.

Pimpini F., Massimo E., Gianquinto G., Lazzarin R., Sambo P. 2001, *Principi tecnico-agronomici della fertirrigazione e del fuori suolo*, edito da Veneto Agricoltura, Legnaro (PD).

Pizzeghello D., Berti A., Nardi S., Morari F. 2011, Phosphorus forms and P-sorption properties in three alkaline soils after long-term mineral and manure applications in north-eastern Italy. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 141: 58-66.

Pizzeghello D., Berti A., Nardi S., Morari F., 2014, Phosphorus-related properties in the profiles of three Italian soils after long-term mineral and manure applications, *Agric. Ecosyst. Environ.*, 189: 216-228.

Pratt C., Parsons S. A., Soares A., Martin B. D. 2012, Biologically and chemically mediated adsorption and precipitation of phosphorus from wastewater, *Current Opinion in Biotechnology*, 23: 890-896.

Rajan S. S. S., 2002, Comparison of phosphate fertilizers for pasture and their effect on soil solution phosphate, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 33: 2227-2245.

Reeves D. W. 1997, The role of soil organic matter in maintaining soil quality in continuous cropping systems. *Soil & tillage Research* 43: 131-167.

Rorie R. L., Purcell L. C., Karcher D. E., King C. A. 2011, The assessment of leaf nitrogen in corn from Digital Images. *Crop Science* 51: 2174-2180.

Ryther J. H., Dunstan W. M., 1971, Nitrogen, phosphorus and eutrophication in the coastal marine environment, *Science* 171: 1008-1013.

Samadi A., Gilkes R. J., 1998, Forms of phosphorus in virgin and fertilized calcareous soils of Western Australia, *Aust. J Soil Res*, 36: 585-601.

Sanders J. L., Murphy L. S., Noble A., Melgar R. J., Perkins J. 2011, Improving Phosphorus use Efficiency with Polymer Technology. 1<sup>st</sup> International Symposium on Innovation and Technology in the Phosphate Industry.

Sangwon S., Yee S. 2011, Phosphorus use-efficiency of agriculture and food system in the US, *Chemosphere* 84: 806-813.

Santoni I. 1982, Manuale di Chimica Agraria, EdAgricole, Bologna.

Schreiner R. P., 2010, Foliar sprays containing phosphorus (P) have minimal impact on 'Pinot noir' growth and P status, mycorrhizal colonization and fruit quality, HortScience, 45: 815-821.

Sharpley A. N., McDowell R. W., Leinman P. J. A. 2004, Amount, forms and solubility of phosphorus in soils receiving manure. Soil Sci. Soc. Am. J.

Shaviv A. 2000, Advances in controlled release of fertilizers. Advances in Agronomy, 71: 1-49.

Shaviv A., Mikkelsen R. L., 1993, Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation – A review, Fertilizer Research, 35: 1-12.

Shaviv A., Raban S., Zaidel E., 2003, Modeling controlled nutrient release from a population of polymer coated fertilizers: statistically based model for diffusin release, Environ. Sci., Technol., 37: 2257-2261.

Sims J. T., 2000a, Soil test phosphorus: Olsen P, in: Pierzynsky G. M. (Ed), Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals and Waters, Southern Cooperative Series Bull, Kansas State Univ., Manhattan, 396: 20-21.

Sims J. T., 2000b, Soil test phosphorus: Mehlich-3 P, in: Pierzynsky G. M. (Ed), Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals and Waters, Southern Cooperative Series Bull, Kansas State Univ., Manhattan, 396: 17-19.

Sims, J.T., Maguire, R.O., Leytem, A.B., Gartley, K.L., Paulter, M.C., 2002. Evaluation of Mehlich-3 as an agri-environmental soil phosphorus test for the Mid-Atlantic United States of America. Soil Sci. Soc. Am. J. 66: 2016–2032.

Smill V. 2000, Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences, *Ann. Rev. Energy Environ.*, 25: 53-88.

Stevenson, F. J. 1986, *Cycles of Soil (Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrients)*. John Wiley and Sons, New York.

Tesi D. 2004, Nuove frontiere per la lenta cessione. FertilExpo, 2 Dicembre 2004.

Strauss R., Brümmer G. W., Barrow N. J., 1997, Effects of crystallinity of goethite: II. Rates of sorption and desorption of phosphate, *Eur. J. Soil Sci.*, 48: 101-114.

Syers J. K., Johnston A. E., Curtin D., 2008, Efficiency of soil and fertilizer phosphorus use, *FAO fertilizer and plant nutrition bulletin 18*, FAO, Rome, Italy.

Sytar O., Švedienė J., Ložienė K., Paškevičius A., Kosyan A., Taran N., 2016, Antifungal properties of hypericin, hypericin tetrasulphonic acid and fagopyrin on pathogenic fungi and spoilage yeasts, *Pharmaceutical Biology*, 54: 3121-3125.

Thistleton J., Clark T. A., Pearce P., Parsons S. A. 2002, Mechanisms of chemical phosphorus removal II: iron (III) salts, *Transactions of the Institution of Chemical Engineers (Part B)*, 80: 265-269.

Tchobanoglous G., Burton F. L., Stensel H. D. 2003, *Wastewater Engineering. Treatment and reuse (fourth edition)*, Metcalf&Eddy Inc.

Thygesen A. M., Wernberg O., Skou E., Sommer S. G. 2011, Effect of incineration temperature on phosphorus availability in bio-ash from manure, *Environmental Technology*, 32: 633-638.

Tisdale S. L., Nelson W. L. 1975, *Soil Fertility and Fertilizers*. 3<sup>rd</sup> Edition, Collier Macmillan Publication, London, New York.

USEPA, 2000, *Nutrient criteria technical guidance manual: rivers and streams*, EPA 822-B-00-002, USEPA, Office of Science and Technology, Office of Water, Washington, DC.

Van Kauwenbergh S. J., 2010, World phosphate rock reserves and resources, Muscle Shoals, AL, USA, International Fertilizer Development Center (IFDC): 60.

Violante P. 2005, Chimica del Suolo e della Nutrizione delle Piante, EdAgricole, Bologna.

Yuan Z., Pratt S., Batstone D. J., 2012, Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes, Current Opinion in Biotechnology, 23: 878-883.





## RINGRAZIAMENTI

Un sentito ringraziamento al Dott. Adriano Altissimo per la disponibilità offertami durante il periodo di svolgimento della prova a Landlab S.r.l. .

Un ringraziamento alla Professoressa Serenella Nardi per la fiducia che ha riposto nelle mie capacità durante questo periodo di studi magistrali.

Vorrei ringraziare, infine, il Dott. Diego Pizzeghello per avermi guidata e per essere stato un mentore ed un insegnante coinvolgente.