



**GESTIONE DEI CONCIMI AZOTATI IN
CEREALICOLTURA :sintesi sullo stato
dell'arte inerente la tipizzazione dei
concimi non a pronto effetto**

Anna Benedetti

CRA- RPS



Primo obiettivo perseguito nel progetto “Regione Lombardia” è stato quello di individuare metodi di analisi idonei alla caratterizzazione dei diversi prodotti



Concimi



Titolo

Concimi a non pronto effetto



Titolo + efficacia nella cessione non a pronto effetto

dipende da:

- dal metodo di preparazione del concime;
- dalla natura del prodotto e quindi dal suo, comportamento nei diversi ambienti.

E' necessario disporre di **metodi analitici efficaci** per la identificazione e la determinazione delle proprietà di rilascio degli elementi nutritivi per i differenti prodotti appartenenti alla categoria dei formulati cosiddetti “non a pronto effetto”

Come operare la scelta del metodo

- Non è possibile disporre di un solo metodo d'analisi per tutte le tipologie di concime infatti:
- Alcuni metodi risultano assolutamente inefficaci per alcune tipologie di concime
- (solubilità per organici naturali)

Metodi di analisi

chimici

biochimici

in vaso

in campo

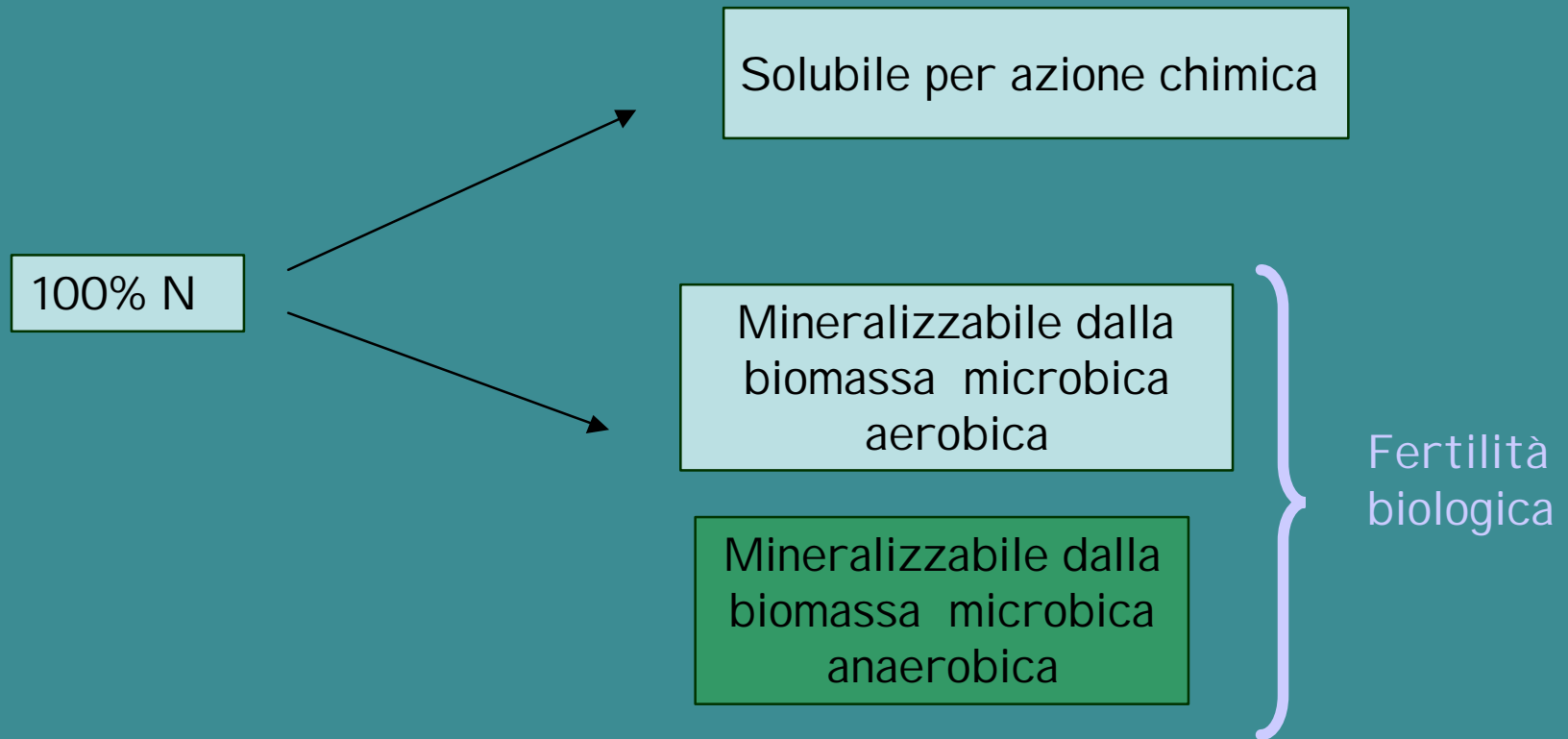
informazioni sui
titoli, sulla
solubilità in
acqua, sulla
permeabilità
membrana, ecc.

informazioni sulla
disponibilità dei
nutrienti in
funzione della
fertilità biologica
del terreno e delle
condizioni
climatiche

informazioni
agronomiche di pre
campo

informazioni
agronomiche in
ambiente aperto, in
funzione delle
condizioni
ambientali.

La modulazione del rilascio degli elementi nutritivi dipende dalla natura del concime e dalla tecnica di produzione



A cosa servono le curve di cessione?

Esse permettono di conoscere come un dato concime rilascia gli elementi nutritivi al suolo e quindi alle colture nel tempo in dipendenza da fattori diversi quali la tipologia di terreno, la temperatura e l'acqua disponibile.

I metodi chimici forniscono la caratterizzazione dei prodotti e quindi consentono il loro riconoscimento, ma affiancando ad essi i metodi biochimici è possibile anche avere indicazioni sul migliore utilizzo dei fertilizzanti così da garantirne la massima efficienza agronomica.

Metodi chimici

- Determinazione dell'indice di attività e dell'N insolubile in acqua fredda (BNL-N-12)
- Determinazione della percentuale di ricopertura (EN 13266)
- Estrazione cumulativa in acqua fredda (EN 13266)
- Estrazione sequenziale in acqua fredda (EN 13266)
- Estrazione in acqua calda cumulativa (EN 13266)
- Estrazione in acqua calda sequenziale (EN 13266)
- Determinazione dei nutrienti negli estratti acq. (EN 13266)
- Prove di dilavamento con acqua fino a 60 giorni
- Determinazione dell'N estratto in acqua dopo 1 e 10 giorni (BNL-N-14)
- Conduttività elettrica dell'estratto acquoso cumulativo (CEN TC 260/WG4)
- Conduttività elettrica in estratti acquosi sequenziali (CEN TC 260/WG4)

Chimica laboratorio

- Caratterizzazione dei diversi formulati in base ai metodi ufficiali
- estrazione su colonna di sabbia di quarzo
- metodo di estrazione sequenziale



Biochimica laboratorio

- cinetica di mineralizzazione/nitrificazione



Agronomica

- prove *pre-campo* di lisciviazione in vaso
- Prove agronomiche di pieno campo



Metodo di eluizione su colonna in sabbia di quarzo

Principio

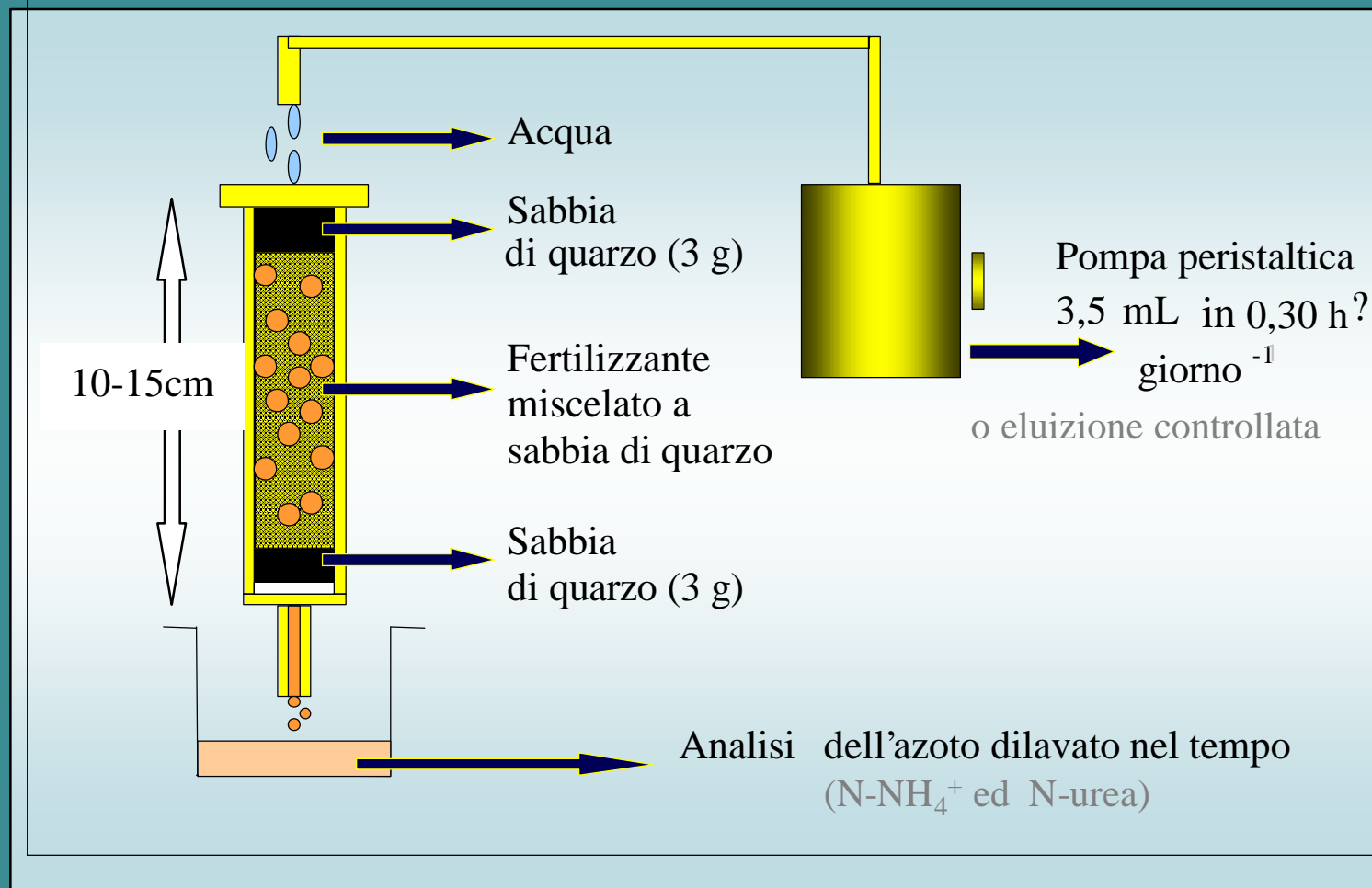
Il concime, mescolato omogeneamente con sabbia di quarzo e posto in colonna di vetro o tubo di plastica, viene dilavato giornalmente con acqua per un determinato periodo di tempo, interrompendo la prova quando l'azoto dilavato si avvicina al 100 %.

Campo di applicazione

Il metodo è applicabile a tutti i concimi NPK parzialmente ricoperti (minimo 25%) e totalmente ricoperti.

L'applicazione del metodo ad altre tipologie di concimi può fornire informazioni esclusivamente sulla frazione di azoto idrosolubile.

Sistema di eluizione con pompa peristaltica su colonna in sabbia di quarzo



Metodo di estrazione sequenziale in acqua fredda (prEN 13266)

Principio

Il metodo prevede l'estrazione in acqua dell'azoto mediante addizioni successive di aliquote fisse di acqua, ponendo il concime in agitazione e analizzando l'estratto acquoso fino a quando l'azoto contenuto nel concime sia stato completamente rilasciato.

Campo di applicazione

E' applicabile a tutti i concimi definiti "non a pronto effetto" per i quali viene escluso un processo di degradazione biochimica o microbiologica.

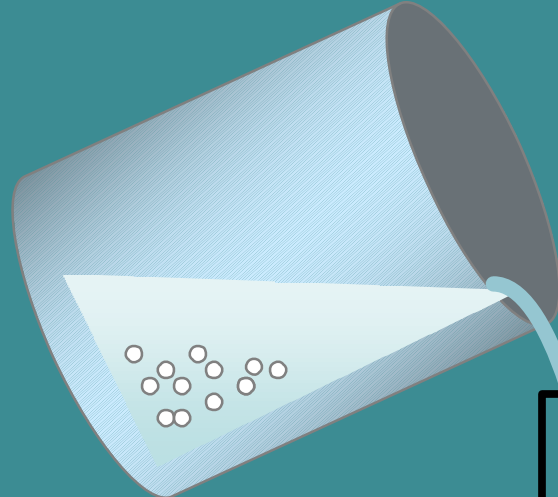
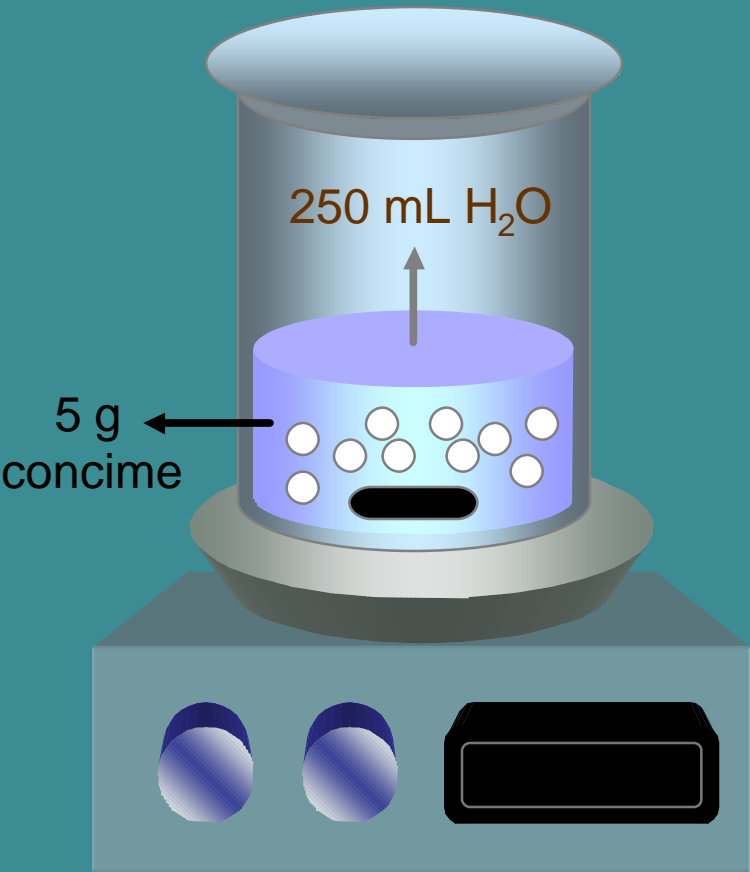
Può fornire informazioni sulla frazione di azoto solubile in acqua fredda.

Procedura analitica

estrazioni successive

D₁
D₇
D₁₄
D₂₁
D₂₈
D₅₆
D₈₄
D₁₁₂
D₁₆₈

dopo 24 ore
dopo 7 giorni
dopo 14 giorni
dopo 21 giorni
dopo 28 giorni (1 mese, equivalente a 4 settimane)
dopo 56 giorni (2 mesi, equivalenti a 8 settimane)
dopo 84 giorni (3 mesi, equivalenti a 12 settimane)
dopo 112 giorni (4 mesi, equivalenti a 16 settimane)
dopo 168 giorni (6 mesi, equivalenti a 24 settimane)



decantazione e recupero surnatante

analisi N
rilasciato
negli
estratti

(N -NH₄⁺ ed
N-urea)

Espressione dei risultati

Il rilascio iniziale, m_1 (frazione percentuale solubile della massa dell'azoto totale) sarà:

$$m_1 (\%) = \frac{100 \cdot D1}{C_1}$$

$$m_n [\%] = 100 \cdot \frac{Dn}{C_1}$$

dove:

m_n è la frazione di massa rilasciata in n giorni;

C_1 è l'azoto totale solubile in acqua;

Dn è la concentrazione di azoto nel campione al giorno n-esimo (rilasciato tra il giorno n-1 ed n)

n è il numero dei giorni della prova

Per caratterizzare i prodotti non a pronto effetto organici naturali e di sintesi occorre considerare due parametri:

- *la capacità del concime di cedere azoto;*
- *la fertilità biologica del terreno.*



Metodi biochimici

- Mettono in relazione le proprietà del concime alle caratteristiche pedoclimatiche
- Simulano il potenziale comportamento in campo

Metodo biochimico di Stanford & Smith, modificato Benedetti (1983) (effetto fertilità biologica del suolo)

Principio

Il metodo si basa sull'aggiunta di quantità definite di concime azotato (250 mg N/kg_{suolo}) ad un terreno a fertilità biologica nota (miscelato a sabbia di quarzo), incubando il sistema a condizioni di temperatura ed umidità controllate. Ad intervalli di tempo prefissati l'azoto che si mineralizza ad ammonio, nitrito e nitrato viene dilavato mediante aggiunta di una soluzione satura di solfato di calcio e determinato mediante colorimetria. Gli altri elementi nutritivi vengono reintegrati con una soluzione nutritiva priva di azoto.

Campo di applicazione

Il metodo è applicabile a tutti i concimi definiti “non a pronto effetto”, nonché agli inibitori della nitrificazione.

Metodo biochimico di Stanford e Smith modificato Benedetti (1983)



Necessità di ottimizzare il metodo analitico



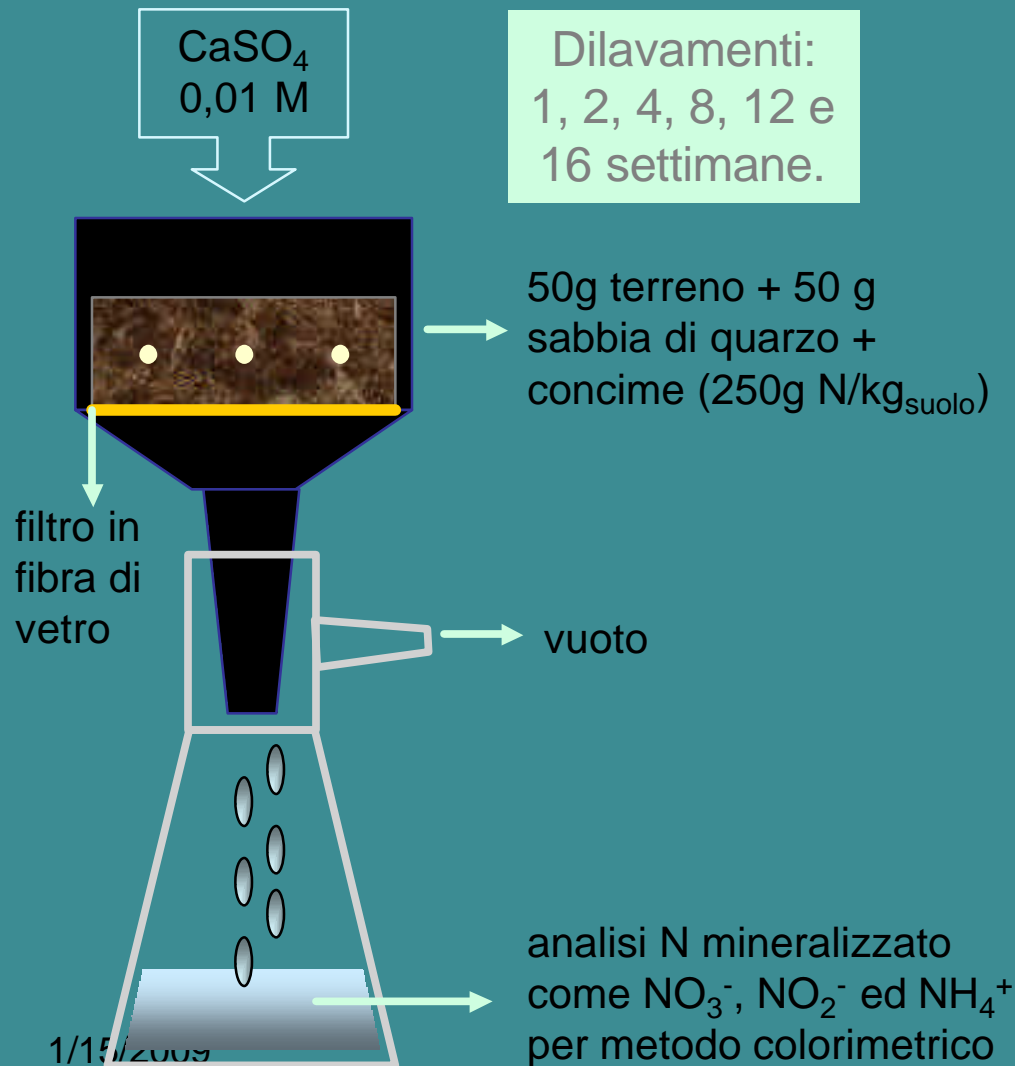
Campioni medi di concime il più possibile omogenei e rappresentativi per forma, dimensioni e disposizione dei granuli stessi nella miscela terreno/sabbia di quarzo



Dati sperimentali di azoto NH_4^+ e NO_3^- estremamente ripetibili, indipendentemente dalla variabilità del contenuto in azoto totale dei concimi

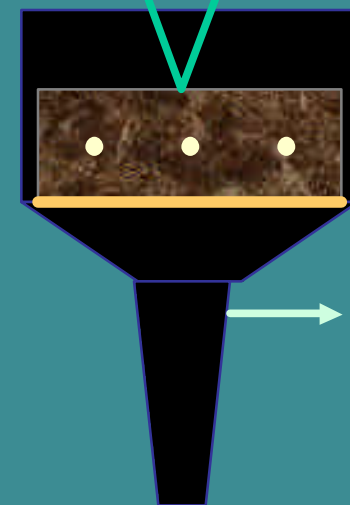
Sistema di dilavamento in buchner con terreno

Buchner incubati a capacità di campo (p.f. 2,5) e $T = 30^{\circ}\text{C}$ in stufa.



Reintegro nutrienti

100 mL di soluzione nutritiva "N-minus"
(CaSO_4 0,002 M,
 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0,005 M,
 K_2SO_4 0,0025 M,
 MgSO_4 0,002 M).



Espressione dei risultati

Azoto mineralizzato al dilavamento i-esimo:

$$N(i)_{\text{rilasciato}} = N(i)_{\text{eluito}} \cdot V(i)$$

dove:

$N(i)_{\text{rilasciato}}$ = azoto contenuto nel dilavato, al dilavamento i-esimo, espresso in mg

$N(i)_{\text{eluito}}$ = azoto determinato nel dilavato, al dilavamento i-esimo, espresso in mg/L

$V(i)$ = volume del dilavato, espresso in litri (1L)

i (1, 2,,n) = dilavamenti successivi

La percentuale di azoto rilasciato al tempo i-esimo sarà definito dalla seguente formula:

$$N(i)_{\text{rilasciato}} (\%) = N(i)_{\text{rilasciato}} \cdot 100 / N_{\text{tot}}$$

dove:

$N(i)_{\text{rilasciato}} (\%)$ = azoto rilasciato nel dilavato al dilavamento i-esimo, rispetto all'azoto totale, espresso in percentuale

$N(i)_{\text{rilasciato}}$ = azoto contenuto nel dilavato al dilavamento i-esimo, espresso in mg

N_{tot} = azoto totale posto in buchner (12,5 mg).

Calcolo del valore cumulativo dell'azoto mineralizzato al dilavamento i-esimo:

$$N(i)_{\text{cumulativo}} (\%) = \left[\sum_{j=1}^i N(j)_{\text{rilasciato}} (\%) \right] \cdot 100 / N_{\text{tot}}$$

$N(i)_{\text{cumulativo}} (\%)$ = azoto mineralizzato fino al dilavamento i-esimo in forma cumulata, espresso in percentuale

$\sum_{j=1}^i N(j)_{\text{rilasciato}} (\%)$ = sommatoria delle aliquote di azoto percentuale mineralizzato nei dilavamenti

N_{tot} = azoto totale posto in buchner (12,5 mg).

CARATTERIZZAZIONE DEI SUOLI

I campioni di terreno, seccati all'aria e vagliati a 2 mm, sono stati sottoposti alle seguenti analisi chimico-biologiche:

✍ Determinazione del Carbonio della Biomassa Microbica (C-mic), mediante il metodo di Fumigazione-Estrazione (Vance *et al.*, 1987).

✍ Misura dell'attività respirometrica del terreno per via tritrimetrica (Isermeyer, 1952).

✍ Misura del Carbonio Organico Totale del terreno, mediante ossidazione della sostanza organica con $K_2Cr_7O_7$, a caldo, in ambiente acido (Springer e Klee, 1954).

PARAMETRI DETERMINATI PER CIASCUN SUOLO

C org (%)	% di Carbonio Organico Totale presente nel Terreno
C-CO₂ (mgC-CO ₂ /Kg suolo)	Carbonio evoluto sottoforma di CO ₂ in seguito all'attività respiratoria della Biomassa Microbica
C-mic (mgC/Kg suolo)	Carbonio Organico Totale della Biomassa Microbica

q(CO₂) (mgC/Kg suolo)/ore	Quoziente Metabolico, espressione dell'attività specifica oraria della Biomassa Microbica
qM (%)	Quoziente di Mineralizzazione, calcolato dai valori di Respirazione Cumulativa/TOC
C-mic/TOC (%)	Frazione di Carbonio Organico Microbico rispetto al Carbonio Organico Totale

Indice di fertilità del suolo basato sui parametri biochimici

I parametri biochimici scelti per la determinazione di questo indice sono quelli generalmente utilizzati per l'analisi e lo studio della qualità del suolo.

Per ciascuno dei parametri sono stati stabiliti 5 intervalli di valori a ciascuno dei quali viene assegnato il punteggio dell'intervallo a cui appartiene.

Parametri utilizzati	Punteggio				
	1	2	3	4	5
Sostanza organica (%)	<1	1 – 1,5	1,5 – 2	2 – 3	>3
Respirazione basale (ppm)	<5	5 – 10	10 – 15	15 – 20	>20
Respirazione cumulativa (ppm)	<100	100 – 250	250 – 400	400 – 600	>600
Carbonio microbico (ppm)	<100	100 – 200	200 – 300	300 – 400	>400
Quoziente metabolico	>0,4	0,3 – 0,4	0,2 – 0,3	0,1 – 0,2	<0,1
Quoziente di mineralizzazione	<1	1 – 2	2 – 3	3 – 4	>4

La somma algebrica dei punteggi per ciascun parametro da origine ad una scala di fertilità biologica riportata nella tabella sottostante:

Classe di Fertilità	I	II	III	IV	V
		stanchezza allarme	stress preallarme	media	buona
Punteggio	0-6	6-12	12-18	18-24	24-30

Tipologia di concimi

Concime semplice azotato ricoperto con zolfo e polimero	100 A
Urea formaldeide solida	101 A
Concime semplice azotato ricoperto con membrana semipermeabile	102 A
Concime semplice azotato parzialmente ricoperto	103 A
Cuoio torrefatto	104 A
Concime semplice azotato ricoperto con resina ($t_{ril} = 4$ mesi)	107 A
Concime semplice azotato ricoperto con resina ($t_{ril} = 2$ mesi)	107 B
Cuoio e pelli idrolizzate	108 A
Urea formaldeide solida	109 A
Urea formaldeide solida	109 B
Urea formaldeide fluida	109 C
Concime semplice azotato trattato con inibitore	110 A
Calcicocianammide	
Cornunghia	
Urea miscelata con zolfo (tiosolfati)	
NPK con una percentuale di N condensato	
Organo-minerali	

Esperienze di lisciviazione su colonna di sabbia di quarzo

Formulati		N(NO ₃ +NH ₄ +NO ₂)%	
		1 giorno	5 giorni*
Solfato ammonico		90	100
Urea		0	5
ORGANICI DI ORIGINE ANIMALE	104A	0	2
	108A	0	1
CONDENSATI (UREA-FORMALDEIDE)	101A	5	18
	109A	0	18
	109B	0	20
	109C	Non determinato	
RICOPERTI	(Zolfo+Polimero) 100A	0	10
	(Polimero) 102A	20	40
	(Pol. parz. ricoperto) 103A	5	15
	(Resina) 107A	0	2
	(Resina) 107B	0	10
INIBITORE DELLA NITRIFICAZIONE	105A	10	15

*raggiungimento del plateau

Estrazione sequenziale % di N ($\text{NO}_3 + \text{NH}_4 + \text{NO}_2$)

Formulati		Giorni			
		0	10	20	90
Solfato ammonico		90	95	100	100
Urea		90	100	100	100
ORGANICI DI ORIGINE ANIMALE	104A	Non determinata			
	108A				
CONDENSATI (UREA-FORMALDEIDE)	101A	80	82	85	88
	109A	30	42	50	58
	109B	38	58	75	95
	109C	Non determinata			
RICOPERTI	(Zolfo+Polimero) 100A	20	38	42	60
	(Polimero) 102A	30	38	42	58
	(Polimero parz. Ricop.) 103A	50	60	78	98
	(Resina) 107A	10	18	25	58
	(Resina) 107B	10	18	38	62
INIBITORE DELLA NITRIFICAZIONE	105A	Non determinata			

Prove biochimiche % di N ($\text{NO}_3 + \text{NH}_4 + \text{NO}_2$)

FORMULATI		BASSA FERTILITÀ		MEDIA FERTILITÀ		ALTA FERTILITÀ	
Settimane		2	16	2	16	2	16
Solfato ammonico		98	100	90	100	98	100
Urea		82	100	90	100	98	100
ORGANICI DI ORIGINE ANIMALE	104A	10	60	18	78	25	85
	108A	40	85	40	85	42	98
CONDENSATI (UREA-FORMALDEIDE)	101A	18	58	20	78	22	80
	109A	15	40	18	58	18	62
	109B	18	58	20	60	20	78
	109C	58	82	58	90	60	100
RICOPERTI	(Zolfo+Polimero) 100A	38	60	40	78	58	100
	(Polimero) 102A	82	98	90	100	98	100
	(Pol. Parz. ricop.) 103A	48	80	45	98	42	98
	(Resina) 107A	5	60	15	82	20	100
	(Resina) 107B	10	60	35	82	50	100
INIBITORE DELLA NITRIFICAZIONE 105A		80	100	80	100	80	100

Tipizzazione dei formulati (% N)

		Frazioni			Altre
		I	II	III	
Solfato ammonico		90-100%			
Urea		90-100%			
Ric. Polimero	102A	80-100%			
Inibitore	105A	80-100%			
Parz. ricop.	103A	50%	50%		
Condensato (Urea-formaldeide liquida)	109C	60%	30%	10%	
Organico	108A	40%	45%	15%	
Resina	107A	5%	55%	40%	
Resina	107B	10%	50%	40%	
Ric. S+Polimero	100A	40-60%	20%	40-20%*	
Organico	104A	20%	40%	20%	20%
Condensato (Urea-formaldeide scaglie)	101A	20%	38%	20%	22%
Condensato (Urea-formaldeide granulo)	109B	15%	25%	30%	30%
Condensato (Urea-formaldeide granulo)	109A	20%	30%	30%	20%

**Metodo di estrazione
sequenziale in acqua
fredda**

ricoperti

condensati

organo-minerale

**Metodo
biochimico**

condensati

organici

con inibitori

organo-minerale

ricoperti

**Estrazione in acqua
fredda ed in tampone
fosfatico bollente**

condensati

organo-mineralii

**Metodo di eluizione
su colonna in sabbia
di quarzo**

ricoperti



Grazie per l'attenzione!

Anna Benedetti

CRA- RPS