

Zeolitite naturale ed arricchita in ammonio come ammendante di suoli agricoli di recente bonifica in Provincia di Ferrara: gli effetti sulla lisciviazione del nitrato e sulle rese colturali

BARBARA FACCINI, GIACOMO FERRETTI, MASSIMO COLTORTI

Dipartimento di Fisica e Scienze della Terra, Università di Ferrara – Corresponding author, E-mail: barbara.faccini@unife.it

RIASSUNTO

In questo articolo riportiamo i principali risultati di una coltivazione sperimentale di tre anni realizzata su un suolo agricolo di bonifica in provincia di Ferrara (presso Codigoro), ammendato con diverse tipologie di zeolite (rocce contenenti > 50% di zeoliti) e coltivato a cereali (*Sorghum vulgare Pers*, *Zea mays* e *Triticum durum*). Lo scopo dell'esperimento è stato quello di sfruttare le proprietà delle rocce vulcaniche ricche di minerali zeolitici per ridurre le elevate concentrazioni di nitrato nei suoli e nelle acque in uscita dal sistema di drenaggio sub-superficiale, che fluiscono nel sistema idrico superficiale. Contemporaneamente, sono state anche applicate delle riduzioni della fertilizzazione chimica prevista dai piani aziendali, fino ad un massimo del 50%. Le zeoliti sono state testate sia allo stato naturale che in una forma arricchita in azoto ammoniacale, ottenuta tramite un processo di scambio con liquame suinicolo. La concentrazione e i contenuti di nitrato nei suoli e nelle acque in uscita dal sistema di drenaggio sub-superficiale sono state monitorate periodicamente durante tutta la durata dell'esperimento e sono state quantificate le rese per ogni anno agronomico. I risultati mostrano che, per tre cicli colturali consecutivi, le concentrazioni di nitrato nelle acque estratte dai suoli e in quelle in uscita dal sistema di drenaggio sub-superficiale sono state inferiori, rispettivamente, del 45% e del 64% nelle parcelle ammendate con zeolite rispetto a quelle dei controlli. Inoltre, nonostante la riduzione dell'input di fertilizzante chimico, la resa colturale nelle parcelle ammendate non ha subito perdite ed in alcuni casi è addirittura aumentata. L'aggiunta di zeolite ha dunque aumentato la capacità del suolo di trattenere l'azoto ammoniacale e ha probabilmente influenzato i diversi percorsi di perdita di azoto, permettendo una migliore efficienza d'uso del fertilizzante da parte delle piante e una riduzione globale della concentrazione di nitrato nelle acque superficiali.

Parole chiave: Zeolite naturale e arricchita in ammonio, agricoltura sostenibile, nitrato, liquame suino

ABSTRACT

Natural and ammonium-enriched zeolite as amendment on a reclaimed agricultural soil (Ferrara Province, Italy): effects on nitrate leaching and crop yield

In this paper we report an overview of the main results of a three-year experimental cultivation carried out on a reclaimed agricultural soil located near Codigoro, in the Ferrara Province (Italy), amended with different types of zeolite (rock with > 50% of zeolite minerals) under cereal crop rotation (*Sorghum vulgare Pers*, *Zea mays* and *Triticum durum*). The aim of this experiment was to exploit the properties of zeolites for reducing the excessively high nitrate concentrations in soils and in the water flowing out of the sub-surface drainage system into the surface water system. Chemical fertilization reductions, up to 50% of the normal doses used by the host farm, have also been applied in the zeolite-amended parcels. Zeolites were tested both in their natural state and in an ammonium-enriched form, obtained through an exchange process with NH₄-rich zootechnical effluents (pig slurry). Nitrate concentration and contents in soils and in the waters discharged by the sub-surface drainage system were periodically monitored during the whole experiment and crop yields quantified. Results showed that, for three consecutive cultivation cycles, the overall nitrate concentrations in water extracts was reduced by 45% in the zeolite treated soils, while in waters from the sub-surface drainage system the reduction reached the 64%, with respect to the control. Notwithstanding the lower N input from chemical fertilizers, crop yield was not negatively affected in the zeolite amended soils with respect to the control and it was even higher in many cases. Zeolite addition increased thus soil ammonium retention and probably influenced several pathways of N losses, allowing a better fertilizer use efficiency by plants and a reduction of the overall nitrate concentrations in the surface waters.

Key-words: Natural and ammonium-enriched zeolite, Sustainable agriculture, nitrate, pig slurry

INTRODUZIONE

L'impatto dell'agricoltura sulla qualità dell'acqua è un problema a scala mondiale (BOURAOUI & GRIZZETTI, 2014; SMITH & SICILIANO, 2015) ed è diventato un motivo di preoccupazione per l'Unione Europea (EU) fin dagli anni novanta del secolo scorso. Secondo la FAO (Food and Agriculture Organization) è necessario incrementare e disseminare buone pratiche di gestione dell'acque per ridurre gli sprechi e l'inquinamento chimico causati dall'agricoltura intensiva e, allo stesso tempo, per rafforzare la protezione delle risorse idriche (FAO, 2013). Gli input derivanti dai fertilizzanti azotati sono generalmente sfruttati in modo inefficiente dalle colture, con conseguenti perdite diffuse di azoto (N) nell'ambiente (PENG *et al.*, 2006; DAWSON *et al.*, 2008; Wu & Liu, 2008). I sistemi agricoli caratterizzati da una bassa efficienza dell'uso dei fertilizzanti (la cosiddetta FUE) sono responsabili di alterazioni dell'equilibrio degli ecosistemi naturali (BIJAY-SINGH *et al.*, 1995) e causano notevoli perdite economiche agli agricoltori (BUCZKO & KUCHENBUCH, 2010). Nonostante il nitrato (NO_3^-) sia un nutriente fondamentale per le colture, è noto che l'uso eccessivo di fertilizzanti a base di azoto (organici o sintetici) aumenta il rischio di una sua lisciviazione attraverso il suolo e i corpi idrici superficiali, che si riflette nel deterioramento della qualità delle acque. La concentrazione del nitrato nei sistemi idrici è normalmente bassa (0 - 18 mg L⁻¹), ma pratiche agricole inadeguate possono facilmente aumentarla fino a diverse centinaia di mg L⁻¹ (WHO, 1985). L'acqua dolce inquinata per eccesso di nitrato non può essere destinata al consumo umano a causa di severi effetti tossici sulla salute, come metaemoglobinemia, cancro dello stomaco e linfoma non-Hodgkin (WHO, 2011); inoltre, alte concentrazioni di nitrato e fosforo causano fenomeni di eutrofizzazione e proliferazioni algali dannose (HUNDRELL, 2010). Studi recenti hanno dimostrato che, per rendere l'agricoltura una attività più sostenibile, la riduzione degli input di fertilizzanti deve essere combinata con miglioramenti della loro efficienza (VAN GROENIGEN *et al.*, 2010).

Per mettere un freno al problema, la EU ha emanato la Direttiva Nitrati (91/676/EC) e la Direttiva Acque (2000/60/EC), con lo scopo di prevenire gli effetti nefasti legati all'eccesso di nitrato in certe aree dell'Unione (per esempio la Provincia di Ferrara, dichiarata "Zona Vulnerabile ai Nitrati" nel 2006) attraverso l'adozione di innovative "buone pratiche" di coltivazione. Le Direttive citate stabiliscono protocolli per la protezione e la gestione delle acque, indicando i provvedimenti e le misure che devono essere adottate dagli Stati Membri per ridurre gli scarichi e le emissioni di sostanze tossiche, favorendo il ripristino della risorsa idrica e il raggiungimento di un buono stato chimico ed ecologico delle acque interne. La distribuzione delle varie specie azotate nelle acque interstiziali dei suoli può essere indicativa delle potenziali perdite per lisciviazione (FOSTER *et al.*, 1982) e, nelle aree agricole caratterizzate da condizioni di scarso drenaggio, la presenza di un sistema di drenaggio sub-superficiale (SSDS) potrebbe costituire una via preferenziale di inquinamento. L'SSDS è una tecnologia di drenaggio che impedisce il ristagno dell'acqua abbassando la quota della falda ad un livello specifico, mediante l'impiego di

una serie di tubi interrati al di sotto della zona di sviluppo degli apparati radicali delle colture (MASTROCICCO *et al.*, 2013; DI GIUSEPPE *et al.*, 2014). Questo sistema permette lo scarico delle acque dallo strato più superficiale del suolo direttamente in un corpo idrico superficiale, incrementando dunque la sua vulnerabilità alla contaminazione da parte dei composti utilizzati in agricoltura (ad es. fertilizzanti, pesticidi e contaminanti organici) (SKAGGS *et al.*, 1994).

Recentemente sono state proposte diverse nuove pratiche di gestione agricola rispettose dell'ambiente, compreso l'uso di rocce e minerali come ammendanti del suolo (VALENTE *et al.*, 1982; REHÁKOVÁ *et al.*, 2004; GALLI & PASSAGLIA, 2011; CAMPISI *et al.*, 2016; PASSAGLIA, 2019). Le zeolititi, cioè rocce contenenti più del 50% di minerali appartenenti al gruppo delle zeoliti (GALLI & PASSAGLIA, 2011) sono geomateriali idonei a fini agronomici e di tutela ambientale, grazie alle loro peculiari proprietà fisico-chimiche (REHÁKOVÁ *et al.*, 2004; CAMPISI *et al.*, 2016; FERRETTI *et al.*, 2017a, 2020). Le zeoliti sono alluminosilicati a struttura aperta, tridimensionale e caricata negativamente (il "framework"), caratterizzata dalla presenza di canali e gabbie di dimensioni nanometriche dove possono essere adsorbite e scambiate diverse tipologie di molecole polari e non polari (compresi composti sia inorganici che organici), con particolare affinità per gli ioni ammonio (NH_4^+) (REHÁKOVÁ *et al.*, 2004; LEYVA-RAMOS *et al.*, 2010; PASSAGLIA, 2019). L'ammonio, prodotto principale dell'idrolisi dei fertilizzanti ureici sintetici, è trattenuto dai siti negativi dei minerali argillosi del suolo e dell'humus. Questo si verifica generalmente nello strato superficiale del suolo, dove solitamente sono presenti condizioni ossidanti, quindi l'ammonio viene rapidamente convertito in nitrito (NO_2^-) e/o nitrato mediante processi di nitrificazione (RUIZ *et al.*, 2003). L'ammonio è anche la principale forma minerale di azoto contenuta negli effluenti zootecnici comunemente usati come fertilizzanti (con concentrazioni spesso superiori a 1,000 mg L⁻¹; FACCINI *et al.*, 2015) ed è noto che l'allevamento intensivo di bestiame è una delle principali fonti di inquinamento delle acque superficiali e di falda (WIDORY *et al.*, 2004; FAO, 2006). Le zeolititi hanno un'ampia gamma di applicazioni ambientali (MISAELIDES *et al.*, 2011), incluso il contesto agricolo dove la loro elevatissima capacità di adsorbimento/desorbimento di ammonio si è rivelata estremamente utile per ridurre la lisciviazione di N e aumentare l'efficienza di utilizzo dell'N (Nitrogen Use Efficiency o NUE) e le rese colturali (REHÁKOVÁ *et al.*, 2004; SEPASKHAH & BARZEGAR, 2010; GHOLAMHOSEINI *et al.*, 2013; DE CAMPOS BERNARDI *et al.*, 2013; LI *et al.* 2013; COLOMBANI *et al.*, 2015; DI GIUSEPPE *et al.*, 2015; OZBAHCE *et al.*, 2015; PASSAGLIA, 2008, 2019).

Sulla base degli studi precedenti, abbiamo ipotizzato che l'aggiunta di zeolite sia naturale che arricchita in ammonio al suolo agricolo avrebbe influenzato positivamente l'efficienza di utilizzo dell'azoto e diminuito le sue perdite nell'ambiente, consentendo una significativa riduzione dell'apporto di fertilizzanti e quindi diminuendo la quantità di nitrato scaricato nel sistema idrico superficiale. In questo studio esaminiamo i principali risultati di una coltivazione sperimentale condotta in una Zona Vulnerabile ai Nitrati italiana, in cui un terreno

agricolo di bonifica recente è stato modificato con diversi tipologie di zeolite utilizzate come ammendanti inorganici del suolo, per valutare gli effetti di questa pratica sulla lisciviazione del nitrato e sulla crescita delle colture. L'obiettivo principale dell'esperimento era la sperimentazione di un innovativo ciclo "integrato" (a livello aziendale) delle zeoliti, volto a i) ridurre la fertilizzazione azotata in agricoltura lasciando inalterata o addirittura aumentando la resa; ii) ridurre la lisciviazione del nitrato dal suolo agricolo. Sono stati testati diversi dosaggi e tipologie di zeolite in campo aperto, per tre anni consecutivi di coltivazione di cereali (*Sorghum vulgare Pers*, *Zea mais* e *Triticum durum*) e con elevate riduzioni dell'apporto di N da fertilizzante. Durante la sperimentazione è stata periodicamente monitorata la concentrazione di nitrato nel suolo e nelle acque scaricate attraverso il SSDS, nonché quantificata la resa delle colture. La coltivazione sperimentale è stata eseguita in un contesto agricolo reale (presso un'azienda agricola privata locale) e le metodiche sono state confrontate con i programmi agronomici dell'azienda, pianificati secondo lo Standard di Massima Applicazione (MAS) regionale dell'apporto di N da fertilizzante.

MATERIALI E METODI

Descrizione delle zeoliti utilizzate

La zeolite utilizzata in questo studio è un sottoprodotto di una cava situata nei pressi del villaggio di Sorano (Italia centrale), che viene principalmente sfruttata per ottenere blocchi e mattoni per l'edilizia e il giardinaggio. La roccia cavata è un deposito piroclastico zeolitzizzato appartenente al deposito di Tufo Giallo Litico della Formazione di Sorano, nel complesso vulcanico del Låtera (VEZZOLI *et al.*, 1987); secondo MALFERRARI *et al.* (2013); la capacità di scambio cationico totale della zeolite impiegata è di 2.17 meq g⁻¹ mentre le principali specie di zeolite presenti nelle rocce sono chabazite ricca in K e povera in Na (~ 68 %), philipsite (~ 1,8 %) e analcime (~ 0,6 %) (Tabella 1).

La zeolite è stata impiegata sia allo stato naturale, cioè così come esce dalla cava, sia arricchita in ammonio. Il metodo di arricchimento è basato su una procedura di miscelazione tra liquame di maiale e zeolite naturale in un prototipo appositamente concepito; è noto infatti che le zeoliti possono essere facilmente modificate dal loro stato naturale mediante processi di scambio basati sull'assorbimento di specifici cationi (ad es. NH₄⁺) (EBERL *et al.*, 1995; DWAIRI *et al.*, 1998; LEGGO, 2000; PASSAGLIA, 2008; PASSAGLIA & LAURORA, 2013). La produzione di zeolite arricchita in ammonio nell'impianto prototipale è avvenuta in due cicli: uno prima della coltivazione del sorgo (aprile-ottobre 2012) e uno prima della coltivazione del mais (aprile-ottobre 2013). A causa del design del prototipo e delle caratteristiche operative, la zeolite non è stata portata a piena saturazione; la quantità di ammonio adsorbito dalla zeolite dopo il processo di arricchimento era in media circa 8 mg g⁻¹ e circa 5 mg g⁻¹ nel materiale prodotto rispetti-

vamente nei cicli del 2012 e del 2013. La leggera differenza potrebbe essere attribuita a diverse condizioni climatiche che potrebbero aver rallentato il processo di scambio (il prototipo ha lavorato a cielo aperto) e/o diversa concentrazione di ammonio nella vasca di stoccaggio del liquame (FACCINI *et al.*, 2015). Il tasso di produzione della zeolite arricchita in ammonio è stato limitato dalle dimensioni del prototipo a un massimo di 500 kg al giorno. La scelta di utilizzare due diversi tipi di zeolite ha la sua motivazione nelle diverse interazioni che la zeolite naturale e quella arricchita sviluppano all'interno del sistema-suolo e che si riflettono nei cicli dell'N e nella nutrizione delle colture. In ogni caso, entrambi i tipi di zeolite aumentano le proprietà fisico-chimiche del suolo, come capacità di scambio cationico e ritenzione idrica, riducendo la secchezza superficiale (COLOMBANI *et al.*, 2014). Poiché la zeolite naturale è priva di N, si è ipotizzato che la zeolite avrebbe assorbito l'ammonio dal fertilizzante distribuito sul terreno, migliorandone il tempo di ritenzione e riducendo la lisciviazione dell'azoto durante la stagione di crescita delle piante. Per contro, l'uso di zeolite arricchita avrebbe avuto il duplice scopo di ridurre il contenuto di ammonio del liquame suino durante il processo di arricchimento (diminuendo così l'impatto ambientale del liquame stesso) e di fornire un pool di azoto a lenta cessione alle piante una volta applicata al suolo; quando il pool si fosse completamente esaurito, la zeolite arricchita si sarebbe comportata come quella naturale. Per la zeolite è stata scelta e utilizzata nella sperimentazione una forma granulare con granulometria mista di due taglie: 3-6 mm e < 3 mm; queste taglie erano direttamente disponibili presso gli stabilimenti di cava e non è stata necessaria alcuna ulteriore produzione di materia prima, quindi non sono stati

Ossido	wt%	Specie min.	Wt%	CEC	meq g ⁻¹
SiO ₂	52.61	Chabazite	68.5 (0.9)	Ca	1.46
TiO ₂	0.49	Phillipsite	1.8 (0.4)	Mg	0.04
Al ₂ O ₃	17.12	Analcime	0.6 (0.3)	Na	0.07
Fe ₂ O _{3 tot}	3.32	Mica	5.3 (0.6)	K	0.60
MnO	0.1	K-feldspato	9.7 (0.7)	Tot	2.17
MgO	1.56	Plagioclasio	-	AD	g cm⁻³
CaO	5.32	Pirosseno	2.9 (0.4)	< 3 mm	0.87
Na ₂ O	0.68	Vetro vulcanico	11.2 (1.0)	3-6 mm	0.56
K ₂ O	6.14	Tot	100	WR	wt%
P ₂ O ₅	0.14			< 3 mm	0.04
LOI	15.52	TZC	70.9	3-6 mm	0.07
Tot	100				

Tabella 1. Composizione chimica degli elementi maggiori, composizione mineralogica (deviazione standard riportata tra parentesi) e proprietà chimico-fisiche della zeolite italiana a chabasite. TZC= contenuto zeolitico totale, equivalente alla somma dei minerali zeolitici. CEC= capacità di scambio cationico. AD= densità apparente. WR= ritenzione idrica. Le due taglie granulometriche (< 3mm e 3-6 mm) sono quelle utilizzate nel campo sperimentale sia allo stato naturale che arricchite in ammonio.

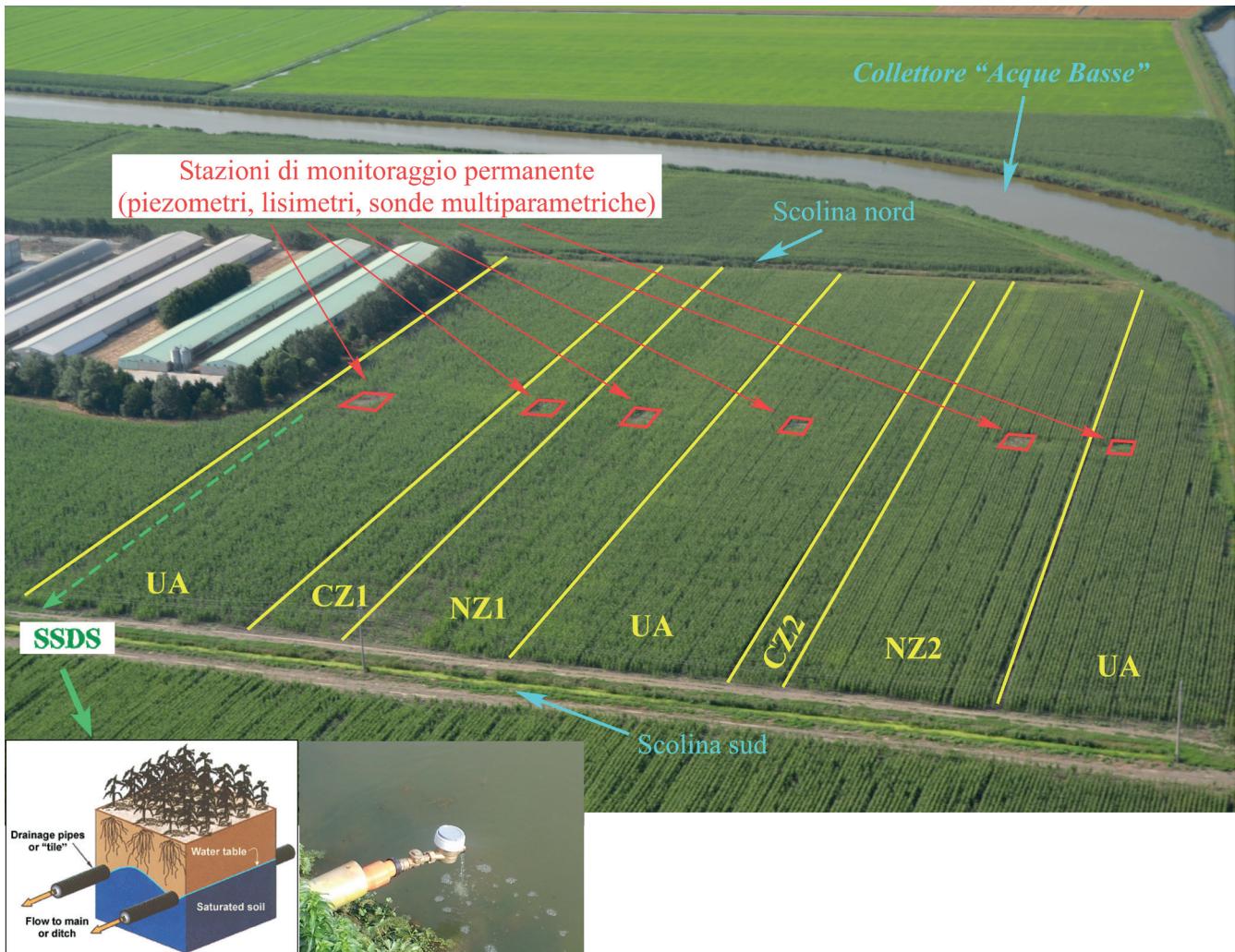


Fig. 1. Il campo sperimentale in un sorvolo ad agosto 2014. Il sistema di drenaggio sub-superficiale (SSDS) non è visibile, essendo posto ad una profondità di 1 m; i dreni fuoriescono in corrispondenza delle scoline a nord e sud del campo. I dettagli della parcellizzazione sono indicati nel testo.

necessari costi aggiuntivi oltre all'acquisto e al trasporto al sito di prova. Il prezzo della zeolite naturale grezza compreso il trasporto era di 100 € a tonnellata.

Descrizione del campo sperimentale

Le prove sono state effettuate negli anni agronomici 2012/2013, 2013/2014 e 2014/2015 in un campo agricolo di ~6 ha situato a 40 km a est della città di Ferrara (44°50'33" N and 12°05'40" E) e a 15 km nell'entroterra dal mare Adriatico (Fig. 1). In quest'area le precipitazioni medie sono comprese tra 500 e 800 mm annui), con picchi autunnali ed estivi (clima subcontinentale); in quest'ultimo caso le precipitazioni si presentano quasi esclusivamente come temporali di breve durata, con possibili flash flood. Le temperature medie diurne vanno dai 4 °C di gennaio ai 27 °C di luglio; le temperature massime spesso raggiungono o addirittura superano i 36 °C in estate (Fig. 2a, b). La termoregolazione marina aiuta a mantenere le temperature minime sopra lo zero, riducendo

il numero di gelate notturne (MASTROCICCO *et al.*, 2013). Il campo sperimentale si trova ad un'altitudine media di 3 m sotto il livello del mare ed è costituito da suoli argilloso-limosi bonificati nel periodo 1860-1890, definiti Calcaric Gleyic Cambisol secondo la World Reference Base for Soil Resources (IUSS, 2007; MASTROCICCO *et al.*, 2013; Di GIUSEPPE *et al.*, 2014). La composizione mineralogica del suolo è caratterizzata da quarzo, feldspato, calcite e minerali argilosì (illite, caolinite e clorite), con occasionale presenza di piccole quantità di serpentino e dolomite (MALFERRARI *et al.*, 2013). Il campo è dotato di un SSDS, costituito da una serie di tubi di 90 mm di diametro in PVC ondulato perforato installati a circa 1 m di profondità. COLOMBANI *et al.*, (2016) hanno eseguito una dettagliata modellazione numerica 2D densità-dipendente, al fine di quantificare il trasporto di soluti non reattivi all'interno del sistema acquifero-acquitardo e comprendere le interconnessioni idrauliche tra SSDS e acque superficiali/sotterranee nello stesso campo sperimentale di questo studio. I risultati

hanno suggerito che i flussi laterali sono limitati a causa della bassa conduttività idraulica dei sedimenti mentre la fluttuazione della falda freatica è significativa, con l'SSDS che amplifica le interazioni tra acque sotterranee e acque superficiali. Questo studio è stato finanziato dal fondo europeo LIFE (progetto ZeoLIFE, LIFE10 ENV/IT/000321), che prevede progetti dimostrativi da realizzare in diretta collaborazione con Enti pubblici locali e istituzioni economiche private, al fine di facilitare l'adozione/raccomandazione di buone pratiche e soluzioni ecocompatibili da parte di Comuni, Regioni ed Enti Nazionali. Un'azienda agricola locale ha ospitato la coltivazione sperimentale e il campo è stato suddiviso in parcelle rettangolari di dimensioni dell'ettaro, con l'obiettivo di conciliare esigenze aziendali, finalità di ricerca e disponibilità di zeolite arricchita in ammonio. La preoccupazione principale per l'azienda era la massimizzazione della produzione e le operazioni lavorative sono state soggette ai limiti delle macchine agricole disponibili. In questo quadro, il set-up sperimentale ha dovuto essere progettato con parcelle singole, grandi e senza repliche, rendendo irrealizzabili stime sulle incertezze e sulla varianza delle misurazioni. Allo stesso modo, non è stata consentita l'applicazione di riduzioni della fertilizzazione chimica nelle parcelle di controllo, poiché la probabile diminuzione della resa sarebbe stata un problema per l'azienda ospitante. Le riduzioni della fertilizzazione sono state quindi applicate solo alle parcelle con aggiunta di zeolite. Al fine di confrontare i diversi trattamenti con zeolite rispetto alle pratiche agricole dell'azienda ospitante, il campo sperimentale è stato parcellizzato all'inizio dell'esperimento. La progettazione lineare e continua degli appezzamenti ha facilitato gli spostamenti delle macchine agricole e la differenziazione della resa, evitando operazioni dispendiose in termini di tempo per l'azienda agricola. Sono state effettuate delle prove preliminari in serra al fine di determinare sia la quantità adeguata dei due diversi tipi di zeolite (naturale e arricchita) sia le riduzioni di concimazione applicabili a ciascun trattamento. Sulla base delle dosi utilizzate in precedenti test di lisciviazione in campo aperto (PASSAGLIA, 2008), del tipo di suolo (MING e ALLEN, 2001, LEGGO *et al.*, 2006; MALEKIAN *et al.*, 2011) e del rapporto costo/efficacia del trattamento (ISLAM *et al.*, 2011), sono state utilizzate diverse quantità di zeolite arricchita e naturale ($5\text{-}10 \text{ kg m}^{-2}$) per due serie di esperimenti in vaso, volti a verificare gli effetti dell'aggiunta di zeolite sulla crescita del mais, valutare la riduzione della concentrazione di nitrato nel percolato e ottimizzare la produzione di mais rispetto alle pratiche agronomiche tradizionali. I risultati dei test in serra hanno mostrato che l'aggiunta di 5 kg m^{-2} di zeolite arricchita in ammonio e di $5\text{-}10 \text{ kg m}^{-2}$ di zeolite naturale, abbinata a riduzioni della fertilizzazione rispettivamente fino al 50 % e al 30 % rispetto al controllo, sarebbero state la combinazione ideale per il raggiungimento degli obiettivi della sperimentazione. Passando dal laboratorio alla prova di coltivazione in campo, su un terreno agricolo argilloso-limoso, si è deciso di aumentare le dosi di zeolite rispetto a quella utilizzata nelle prove in serra, fino a $7\text{-}10 \text{ kg m}^{-2}$ ($70\text{-}100 \text{ ton ha}^{-1}$) per la zeolite arricchita e a 15 kg m^{-2} (150 ton ha^{-1}) per quella naturale. La scelta è stata fatta al fine di i

verificare se quantità così elevate di zeolite potessero ridurre ulteriormente la lisciviazione di N rispetto ad una dose di 5 kg m^{-2} (50 ton ha^{-1}) in campo aperto, dove la variabile piovosa era sostanzialmente imprevedibile; ii) conferire a un terreno a grana così fine, soggetto a condizioni di saturazione d'acqua, il massimo miglioramento strutturale, soprattutto in termini di aerazione e drenaggio. Le zeoliti sono state dapprima distribuite sulla superficie del suolo e poi omogeneizzate tramite aratura nei primi 35 cm di suolo, al fine di massimizzare il contatto e gli scambi tra le radici delle piante e i granuli dei minerali zeolitici.

Il set up sperimentale è stato organizzato nel modo seguente: una parcella (1° anno di coltivazione, 3,5 ha; 2° anno di coltivazione, 3 ha) è stata coltivata senza l'uso di zeolite e quindi lasciata inalterata (UA, parcelle di controllo); due parcelle (1 ha ciascuno) sono state ammendate rispettivamente con 50 e 150 tonnellate ha^{-1} di zeolite naturale (NZ1 e NZ2). Durante il primo anno di coltivazione, una parcella di 0,5 ha è stata ammendata con 70 ton ha^{-1} di zeolite arricchita (CZ1), mentre a partire dal 2° anno di coltivazione la dose in CZ1 è stata aumentata a 100 ton ha^{-1} e un'altra parcella di 0,5 ha è stata ammendata con 100 tonnellate ha^{-1} di zeolite arricchita in ammonio (CZ2). Per maggiore chiarezza, il set up sperimentale e la gestione agricola sono descritti separatamente per ogni anno di coltivazione e sono riassunti nella Tabella 1.

Primo anno di coltivazione (Sorgo)

Durante il primo anno di sperimentazione (novembre 2012 - settembre 2013) il campo è stato suddiviso in 4 trattamenti. Sono stati lasciati circa 3,5 ha di controllo (UA); due parcelle di 1 ha ciascuna sono state ammendate con 5 e 15 kg m^{-2} di zeolite naturale (rispettivamente NZ1 e NZ2) e un appezzamento di 0,5 ha (CZ1) è stato ammendato con 7 kg^{-2} di zeolite arricchita in ammonio (Tabella 1). L'apporto di azoto derivato dall'aggiunta della zeolite arricchita in CZ1 è stato di circa 436 kg N ha^{-1} , considerando che la quantità media di ammonio adsorbito durante il processo di arricchimento è stata di 8 mg g^{-1} . Il sorgo (*Sorghum vulgare Pers.*) è stato seminato il 9 maggio e raccolto il 23 settembre 2013; un totale di 190 kg di N per ettaro di fertilizzanti sintetici (di cui 22 kg da Fosfato diammonico e 168 kg da urea) sono stati distribuiti nel controllo in due fasi, il 9 maggio e il 3 giugno 2013 (Fig. 2a). Ai trattamenti NZ1 e NZ2 è stata applicata una riduzione del 30 % della fertilizzazione ureica (ovvero un totale di 152 kg di N per ettaro) mentre a CZ1 è stata applicata una riduzione del 50% (ovvero 95 kg di N per ettaro), rispetto al controllo.

Secondo anno di coltivazione (Mais)

All'inizio del secondo anno di sperimentazione (ottobre 2013 - novembre 2014) è stata creata la parcella CZ2 applicando 10 kg m^{-2} di zeolite arricchita in ammonio a 0,5 ha di terreno precedentemente appartenente al controllo (UA è stato così ridotto a 3 ettari). Ulteriori 15 tonnellate di zeolite arricchita sono state applicate a CZ1 per raggiungere la quantità di 10 kg m^{-2} . Pertanto, durante il secondo ciclo colturale, il campo sperimentale prevedeva cinque trattamenti: 3 ha di controllo,

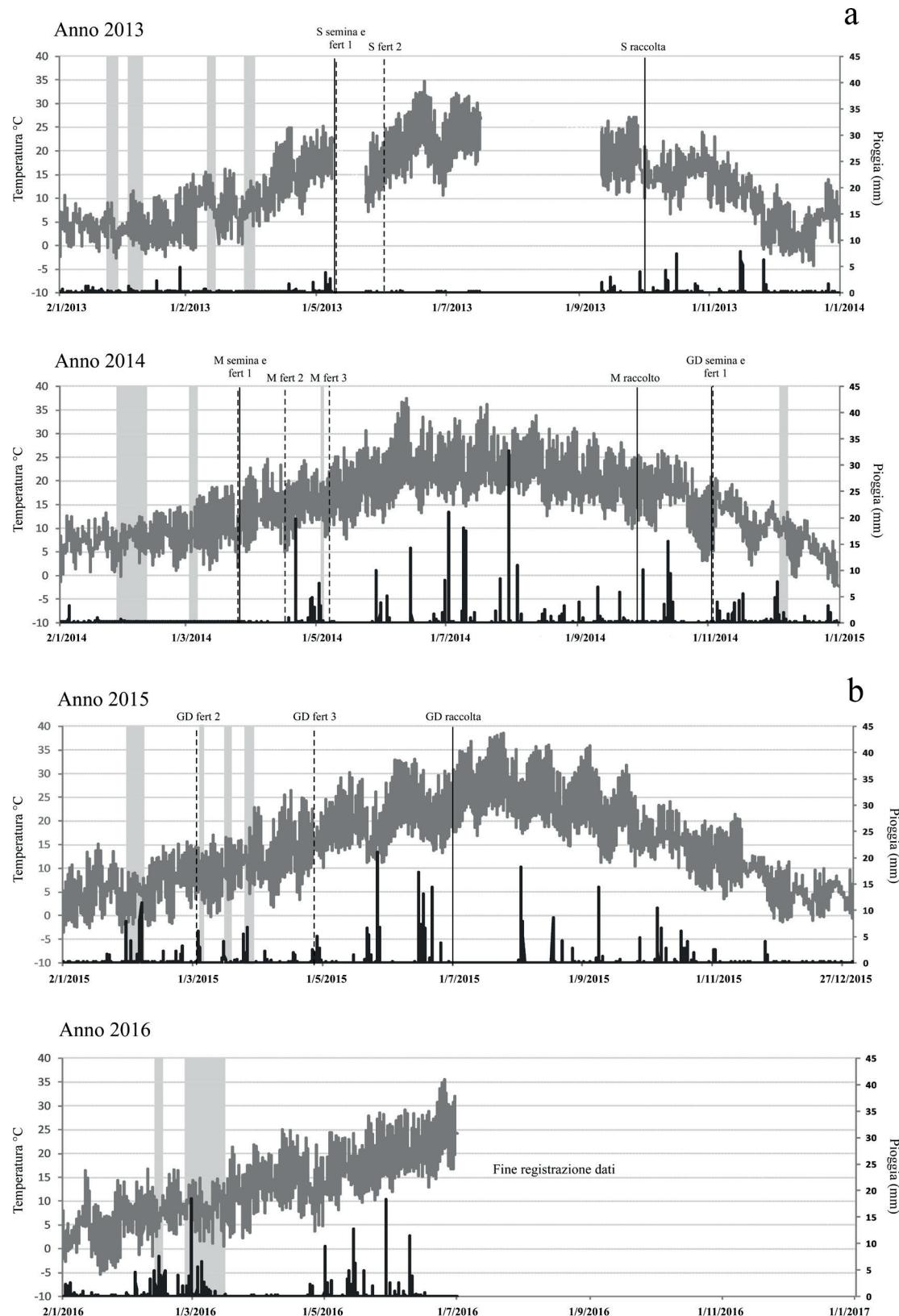


Fig. 2. Temperature e precipitazioni nel campo sperimentale per gli anni 2013, 2014 (a), 2015 e 2016 (b). Sono riportate anche la semina e il raccolto di sorgo (S), mais (M) e grano duro (DW) (linee nere), insieme alle distribuzioni dei fertilizzante (fert 1, 2, 3, linee tratteggiate). Le caselle ombreggiate in grigio indicano i periodi di attivazione dell'SSDS. I periodi vuoti nell'anno 2013 sono dovuti a malfunzionamenti temporanei della stazione meteorologica.

NZ1 e NZ2 (non modificato), CZ1 e CZ2 (0,5 ha ciascuno). Gli input di azoto derivanti dall'aggiunta di zeolite arricchita sono stati di circa ~ 160 kg ha⁻¹ in CZ1 e di ~ 390 kg ha⁻¹ in CZ2, poiché nel secondo ciclo di produzione la quantità di ammonio adsorbita dalla zeolite è stata inferiore (~ 5 mg g⁻¹) (Ferretti *et al.* 2017a). Il mais (*Zea mais*) è stato seminato il 28 marzo 2014 e raccolto il 07 settembre 2014; nel controllo è stato distribuito un totale di 240 kg di azoto per ettaro di fertilizzanti sintetici (di cui 27 kg da Fosfato diammonico e 213 kg da urea) in tre fasi, il 27 marzo, il 18 aprile e il 5 maggio, 2014 (Fig. 2a). In NZ1 e NZ2 è stata applicata una riduzione del 30 % sull'apporto di urea (cioè 168 kg - N ha⁻¹) mentre una riduzione del 50 % è stata scelta per CZ1 e CZ2 (cioè 120 kg - N ha⁻¹) rispetto al controllo (Tabella 1).

Terzo anno di coltivazione (Grano duro)

Durante il terzo anno di sperimentazione (novembre 2014-settembre 2015) non è stata aggiunta ulteriore zeolite e i trattamenti non sono stati modificati rispetto all'anno precedente. Il grano duro invernale (*Triticum durum*) è stato seminato il 3 novembre 2014 (Fig. 2a) e raccolto il 30 giugno 2015 (Fig. 2b). Un totale di 155 kg di azoto per ettaro di fertilizzanti sintetici (di cui 18 kg da Fosfato diammonico e 137 kg da Nitrato di Ammonio) sono stati applicati nel controllo in tre fasi, il 3 novembre, il 4 marzo e il 29 aprile 2015 (Fig. 2a, b); un riduzione del 30% sull'input di N da Nitrato di Ammonio rispetto al controllo è stata applicata in tutte le parcelle addizionate con zeolite (Tabella 1).

Attività di monitoraggio

Nel corso dei tre anni di coltivazione sperimentale sono state condotte 11 campagne di campionamento del suolo, per un totale di 418 campioni. Nello specifico, sono stati carotati i due strati più superficiali del terreno (0 - 0,5 e 0,5 - 1 m) con una sgorbia manuale Ejerkamp Agrisearch, di cui si è successivamente analizzato il nitrato dell'estratto acquoso. Abbiamo scelto di indagare questi due livelli in quanto l'SSDS è posizionato a 1 m di profondità e studi precedenti condotti nello stesso campo (ad es. MASTROCICCO *et al.*, 2013) hanno stabilito che il nitrato è concentrato in essi, mentre al di sotto di 1 m l'N si trova prevalentemente come ammonio di origine naturale. Poiché l'attivazione dell'SSDS, intesa come scarico delle acque dai dreni nelle scoline laterali al campo (Fig. 1), dipende soprattutto dalle condizioni naturali e dalle regolazioni antropiche dei livelli delle acque fatte dal Consorzio di Bonifica (COLOMBANI *et al.*, 2016), i campioni di acqua per la determinazione della concentrazione di nitrato sono stati raccolti una o due volte per ogni episodio di attivazione verificatosi durante il periodo di monitoraggio (vedere la descrizione dell'attivazione di seguito). Il flusso annuale di nitrato è stato determinato grazie alla misurazione del quantitativo d'acqua scaricato nelle scoline durante ogni attivazione da un dreno scelto come riferimento per ciascuna parcella ed equipaggiato con un contalitri.

L'SSDS si è attivato più volte da gennaio a maggio 2014, da dicembre 2014 a marzo 2015 e da febbraio 2015 a marzo 2016 (Fig. 2a, b), in base alla quantità di pioggia e alle fluttuazioni

del livello di falda. Le attivazioni possono essere suddivise in tre periodi: da gennaio a maggio 2014, da dicembre 2014 a marzo 2015 e da febbraio a marzo 2016. Il primo periodo si è verificato dopo la raccolta del sorgo; il secondo periodo si è verificato dopo la coltivazione del mais ed è stato concomitante con la crescita del grano, mentre il terzo è avvenuto oltre 7 mesi dopo la raccolta del grano. Lo scarico dell'acqua può avvenire essenzialmente in due modi: attivazioni invernali e attivazioni primaverili. Le attivazioni invernali sono più frequenti e avvengono tipicamente tra novembre e marzo, quando la combinazione di piogge prolungate, basso irraggiamento solare e bassa evapotraspirazione hanno maggiori probabilità di portare alla saturazione del suolo e all'aumento del livello della falda. Questo tipo di attivazione può durare dai 3 ai 15 giorni o anche di più, con portate variabili ma con flusso d'acqua pressoché continuo dai dreni. Le attivazioni primaverili sono molto rare e possono verificarsi soprattutto tra aprile e giugno, dopo temporali ad intensità di precipitazioni molto elevata. Queste attivazioni durano generalmente da poche ore ad un massimo di 2-3 giorni. La quantità di nitrato lisciviata dal campo dall'SSDS è stata calcolata considerando il volume di terreno drenato da ciascun tubo di drenaggio e la quantità di acqua scaricata dalla parcella, riportata all'ettaro. Il volume drenato è stato calcolato considerando la lunghezza dei dreni (140 m) moltiplicata per la profondità dell'SSDS (1 m) e per una distanza tra gli assi del drenaggio (8 m), determinata empiricamente al momento della progettazione dell'SSDS tenendo conto dell'alto contenuto di argilla e limo nel suolo e la piovosità media della Pianura Padana.

La resa colturale è stata valutata separatamente per ogni parcella e per ogni ciclo colturale utilizzando una mietitrebbia. Le condizioni meteorologiche (temperatura, pressione atmosferica, velocità e direzione del vento, pioggia, umidità, energia solare, radiazione solare, dose UV ed evapotraspirazione) sono state monitorate con una stazione meteorologica DAVIS Vantage Pro2 Plus ventilata (ovvero dotata di un sistema di ventilazione per prevenire la sovrastima della temperatura), installata in prossimità del campo sperimentale; i dati sono stati acquisiti ad intervalli di un'ora da aprile 2012 a giugno 2016 e inviati settimanalmente tramite GPRS.

Tecniche analitiche

Il nitrato contenuto nelle carote di suolo è stato estratto con acqua Milli-Q (Millipore USA) in un rapporto 1:10 (w/v). La soluzione è stata agitata per 1 ora e quindi filtrata mediante filtri in polipropilene Dionex da 0.22 µm prima dell'analisi. I risultati delle analisi del nitrato estratto in acqua sono espressi in mg di NO₃⁻ per ogni kg di terreno asciutto. Anche i campioni di acqua dell'SSDS sono stati filtrati tal quali con filtri in polipropilene Dionex da 0.22 µm prima dell'analisi. Il contenuto di nitrato è stato determinato mediante cromatografia ionica con una doppia pompa isocratica (ICS-1000 Dionex) dotata di una colonna ad alta capacità AS9-HC 4×250 mm e un soppressore ASRS-Ultra 4 mm. È stato utilizzato un campionatore automatico AS-40 Dionex e l'analisi dei campioni di controllo qualità è stata eseguita ogni dieci campioni incogniti. La concentrazio-

ne di ammonio è stata determinata sia negli estratti di acqua del suolo che nelle acque dell'SSDS utilizzando un elettrodo ione-selettivo (ISE) Orion 95-12 collegato a un misuratore da banco Thermo Fisher Orion 4star pH - ISE. La densità apparen te del suolo è stata determinata utilizzando il Core Method secondo la procedura di Miller e Donahue (1990).

RISULTATI

Rese culturali

Alla fine di ciascun ciclo culturale, la resa in tutte le parcelle addizionate con zeolite è stata superiore o paragonabile a quella del controllo (Tabella 2), nonostante le consistenti riduzioni della fertilizzazione azotata sintetica.

Per quanto riguarda il sorgo, la resa più alta è stata ottenuta nella parcella CZ1, mentre la più bassa è stata registrata nel controllo. La resa nelle parcelle NZ1 e NZ2 è stata uguale e leggermente superiore a quella del controllo. Gli incrementi di resa calcolati rispetto al controllo sono stati rispettivamente del +3,7 % e del +13,9 % per le parcelle NZ e la parcella CZ (Tabella 2).

Per quanto riguarda il mais, la resa più alta è stata registrata

nella parcella NZ2 mentre la resa più bassa è stata registrata nel controllo. Gli incrementi di resa calcolati rispetto al controllo sono stati rispettivamente di + 0,1 %, + 6,3 %, + 3,1 %, +21,7 % per NZ1, CZ1, CZ2 e NZ2 (Tabella 2).

Per quanto riguarda il grano, la resa più alta è stata ottenuta in NZ1, mentre la più bassa in CZ2; CZ1 e NZ2 hanno dato una resa identica. Il raccolto è stato inferiore dell'1,1% in CZ2 rispetto al controllo, mentre in CZ1, NZ2 e NZ1 la resa è aumentata rispettivamente del 6,1%, del 6,1% e del 9,1% (Tabella 2).

Il nitrato nel suolo

Durante il primo anno di monitoraggio, la concentrazione di nitrato negli estratti acquosi del suolo è stata generalmente maggiore nei primi 0.5 m di profondità rispetto allo strato di terreno sottostante (0.5 - 1 m). Nei primi 0.5 m di terreno, la concentrazione media di nitrato nel controllo era di 151 mg kg⁻¹. Rispetto a questo valore NZ1 e NZ2 hanno mostrato un contenuto di nitrato più basso (rispettivamente con 84 e 79 mg kg⁻¹) mentre la concentrazione in CZ1 era più alta (169 mg kg⁻¹) (Fig. 3a). Al contrario, nello strato di terreno di 0,5 - 1 m di tutte le parcelle trattate con zeolite le concentrazioni di nitrato erano inferiori (76, 55 e 23 mg kg⁻¹ rispettivamente in NZ1, NZ2 e CZ1,) rispetto al controllo (95 mg kg⁻¹) (Fig. 3b). Durante il secondo anno di monitoraggio, la concentrazione di nitrato negli estratti acquosi del suolo nei primi 0.50 m di terreno è stata mediamente inferiore in CZ2, NZ2 e CZ1 (73, 78 e 98 mg kg⁻¹, rispettivamente) ma maggiore in NZ1 (122 mg kg⁻¹) rispetto al controllo (96 mg kg⁻¹), (Fig. 3a). Nello strato di terreno 0.5 - 1 m, il controllo e NZ1 hanno mostrato valori molto simili (70 e 68 mg kg⁻¹, rispettivamente) mentre NZ2, CZ2 e CZ1 erano inferiori (47, 49 e 67 mg kg⁻¹, rispettivamente) (Fig. 3b). Durante il terzo anno di monitoraggio, la concentrazione di nitrato negli estratti acquosi del suolo nei primi 0.5 m di terreno è stata inferiore in NZ2, CZ1 e CZ2 (74, 63 e 50 mg kg⁻¹, rispettivamente) e superiore in NZ1 (112 mg kg⁻¹) rispetto al controllo (89 mg kg⁻¹) (Fig. 3a). Nel livello 0.5 - 1 m, la concentrazione di nitrato è risultata molto simile tra controllo, NZ1, CZ1 e CZ2 (79, 84, 80 e 73 mg kg⁻¹, rispettivamente) ma molto bassa in NZ2 (45 mg kg⁻¹) (Fig. 3b).

Complessivamente, durante i tre cicli culturali, la concentrazione media di nitrato negli estratti acquosi del suolo nei primi 0.5 m di suolo nelle parcelle NZ1, NZ2 e CZ2 è risultata inferiore (14, 39 e 45 % rispettivamente) rispetto al control-

	UA	NZ1	NZ2	CZ1	CZ2
Area (ha)	3.5 (3)*	1	1	0.5	0.5
Zeolite addizionata (kg m ⁻²)	-	5	15	7 (10)**	10
Sorgo					
Input di N da zeolite (kg ha ⁻¹)	-	-	-	436	-
N da fertilizzante (kg ha ⁻¹)	190	152	152	95	-
Riduzione di fertilizzante (%)	-	30	30	50	-
Resa (kg ha ⁻¹)	5,810	6,030	6,030	6,630	-
Incremento di resa (%)***	-	3.7	3.7	13.9	-
Mais					
Input di N da zeolite (kg ha ⁻¹)	-	-	-	160	390
N da fertilizzante (kg ha ⁻¹)	240	168	168	120	120
Riduzione di fertilizzante (%)	-	30	30	50	50
Resa (kg ha ⁻¹)	9,670	10,300	11,800	9,710	10,000
Incremento di resa (%)***	-	6.3	21.7	0.1	3.1
Grano duro					
Input di N da zeolite (kg ha ⁻¹)	-	-	-	-	-
N da fertilizzante (kg ha ⁻¹)	155	109	109	109	109
Riduzione di fertilizzante (%)	-	30	30	30	30
Resa (kg ha ⁻¹)	6,600	7,200	7,060	7,060	6,530
Incremento di resa (%)***	-	9.1	6.9	6.9	-1.1

Tabella 2. Il set up del campo sperimentale e la sua gestione agricola. UA si riferisce al trattamento di controllo; NZ1, NZ2 si riferiscono alle parcelle addizionate con 5 e 15 kg m⁻² di zeolite naturale; CZ1, CZ2 si riferiscono alle parcelle addizionate con 7 - 10 kg m⁻² di zeolite arricchita in ammonio.

* 1° anno di coltivazione, 3,5 ha; 2° anno di coltivazione, 3 ha.

** 1° anno di coltivazione, 7 kg m⁻²; 2° anno di coltivazione, 10 kg m⁻².

*** Rispetto alla resa della parcella UA.

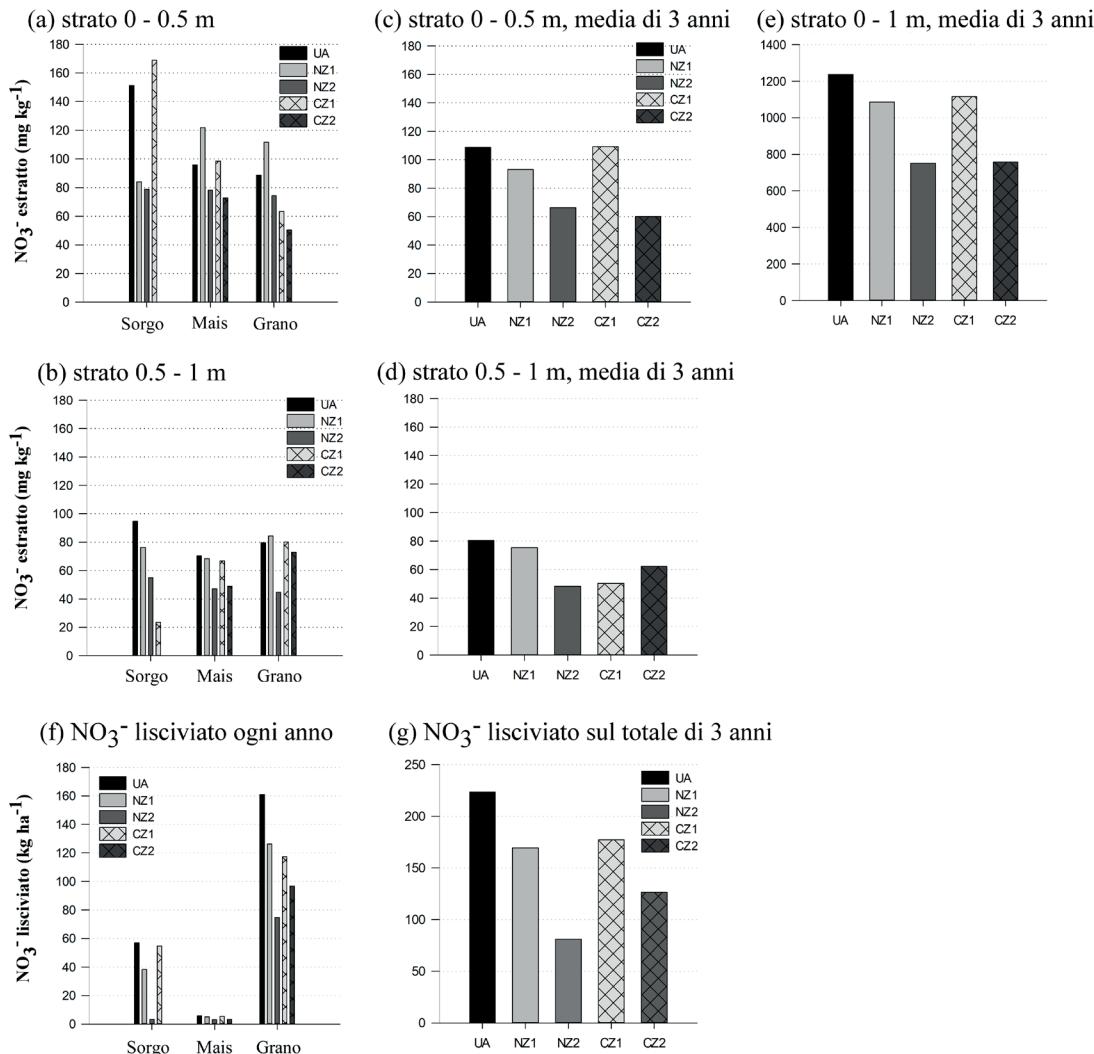


Fig. 3. Concentrazioni medie di nitrato (NO₃⁻): a) nei primi 0.5 m di suolo per ogni ciclo culturale; b) nello strato di terreno di 0.5 - 1 m per ogni ciclo culturale; c) nei primi 0.5 m di strato di suolo, durante i tre anni di monitoraggio; d) nello strato di suolo di 0.5 - 1 m, durante i tre anni di monitoraggio; e) nel primo m di suolo, durante i tre anni di monitoraggio. Quantità totale di nitrato (NO₃⁻) per ettaro: f) dilavata da ogni parcella per ogni ciclo culturale; g) scaricata dalle diverse parcelle nel sistema idrico superficiale durante l'intero periodo di monitoraggio.

lo, mentre CZ1 ha mostrato una concentrazione comparabile (Fig. 3c). Nello strato di terreno di 0.5 - 1 m, l'entità della riduzione di nitrato rispetto al controllo è stata rispettivamente del 6, 23, 37 e 40 % per NZ1, CZ2, CZ1 ed NZ2 (Fig. 3d). La panoramica generale su tre anni di monitoraggio del nitrato negli estratti acquosi del suolo nel primo metro di suolo è riassunta nella Figura 3e. Utilizzando una densità apparente media di 1250 kg m⁻³, si è determinato che il contenuto medio di nitrato nel primo metro del suolo era di 1237 kg per ettaro nel controllo, 1087 e 752 kg per ettaro rispettivamente in NZ1 e NZ2, 1116 e 758 kg per ettaro rispettivamente in CZ1 e CZ2. Le parcelle NZ1, NZ2, CZ1 e CZ2 mostravano dunque un contenuto di nitrato nel suolo inferiore del 12, 39, 10 e 39% rispetto al controllo.

La concentrazione media di ammonio negli estratti acquosi del suolo di entrambi gli strati di terreno è rimasta sempre

molto bassa durante i tre anni di coltivazione sperimentale, in tutte le parcelle. Nella maggior parte dei casi era al di sotto del limite di rilevabilità strumentale; quando rilevabile, non ha mai superato i 2 mg kg⁻¹.

Il nitrato scaricato dall'SSDS

La quantità totale di nitrato per ettaro lisciviata da ciascuna parcella durante il periodo monitorato è mostrata nelle Figure 3f e 3g. Il totale di nitrato scaricato dal controllo dopo la coltivazione del sorgo è stato di 57 kg ha⁻¹. CZ1, NZ1 e NZ2 hanno scaricato rispettivamente una quantità di nitrato pari a 55, 38 e 3 kg all'ettaro (Fig. 3f), corrispondenti a una riduzione del 4 %, 33 % e 94 % rispetto al controllo. Dopo la coltivazione del mais, il contenuto totale di nitrato nell'acqua in uscita dall'SSDS è stato generalmente inferiore rispetto all'anno precedente. La quantità scaricata dal controllo è stata

di 5.7 kg di nitrato per ettaro, mentre in CZ1, CZ2, NZ1 e NZ2 è stata rispettivamente di 5.4, 5.0, 3.3 e 3.0 kg per ettaro (Fig. 3f). L'entità della riduzione rispetto al controllo è stata del 6% per CZ1, del 43% per CZ2, dell'11% per NZ1 e del 48% per NZ2. La quantità totale di nitrato scaricata tramite l'SSDS è aumentata in modo significativo dopo la coltivazione del grano. Il controllo ha scaricato una quantità totale di 156 kg di nitrato per ettaro, mentre CZ1, CZ2, NZ1 e NZ2 hanno scaricato una quantità totale di 117, 97, 126 e 75 kg per ettaro, rispettivamente (Fig. 3f). L'entità della riduzione rispetto al controllo è stata in questo caso del 27% per CZ1, del 40% per CZ2, del 22% per NZ1 e del 53% per NZ2. La panoramica generale dei tre anni di monitoraggio dell'SSDS è riassunta nella Figura 3g: le quantità totali di nitrato scaricate durante i tre anni sono state di 223 kg per ettaro dal controllo, 177 e 126 kg per ettaro da CZ1 e CZ2, 169 e 81 kg per ettaro da NZ1 e NZ2. Le riduzioni globali rispetto al controllo nei tre anni di monitoraggio sono state del 21% per CZ1, del 43% per CZ2, del 24% per NZ1 e del 64% per NZ2.

Essendo la concentrazione di ammonio nell'acqua SSDS sempre < 1,7 mg L⁻¹ e nella maggior parte dei casi al di sotto del limite di rilevabilità strumentale, il suo contributo alla quantità totale di N scaricato dal campo sperimentale nel sistema idrico superficiale è stato trascurabile.

DISCUSSIONE

Relazioni tra le concentrazioni di nitrato, il set up del campo e gli eventi meteorologici

Il lungo periodo sperimentale ha consentito di valutare le potenzialità applicative delle zeoliti per la riduzione della lisciviazione di nitrato dai sistemi agricoli. Nei suoli agricoli, il nitrato presente nello strato superiore è principalmente legato all'applicazione di fertilizzanti ed è potenzialmente soggetto a molte perdite (ad es. per lisciviazione, volatilizzazione di NH₃ e altre perdite gassose). Nell'area del campo sperimentale, i terreni al di sotto dei 2 m sono caratterizzati da elevate quantità di sostanza organica e condizioni riducenti e ospitano grandi quantità di ammonio derivato dalla mineralizzazione dell'N organico (MASTROCICCO *et al.*, 2013). Sebbene non si possa escludere un contributo di questa sorgente di N "profondo" (secondo MASTROCICCO *et al.*, 2013, quando la falda acquifera si alza, l'ammonio verrebbe rapidamente nitrificato negli strati superiori del suolo, ricchi in ossigeno), l'elevato contenuto di nitrato riscontrato negli strati superiori del suolo sono prevalentemente da attribuire a pratiche agricole; inoltre, la presenza di un SSDS può essere in grado di modificare le condizioni redox del suolo, favorendo processi di nitrificazione a profondità maggiori e aumentando così la vulnerabilità dei sistemi idrici superficiali. Elevate concentrazioni di nitrato nell'acqua interstiziale del suolo anche a circa 1 m di profondità confermano questa evidenza e implicano che il nitrato può essere facilmente lisciviato attraverso i SSDS in caso di condizioni di saturazione (prerequisito per la loro attivazione). Nel primo e secondo anno di coltivazione sperimentale, le stagioni di crescita del sorgo (maggio-settembre) e del mais (aprile-

le-settembre) hanno coinciso in gran parte con il periodo di scarse precipitazioni (giugno-settembre) (Fig. 2a), quando gli eventi piovosi si verificano quasi esclusivamente sotto forma di temporali veloci (di durata generalmente inferiore a 1 h) e ad alto tasso di precipitazione e l'attivazione dell'SSDS è un evento eccezionale e di breve durata legato alle flash flood ("attivazioni primaverili"). Infatti, a parte un evento del maggio 2014, l'attivazione dell'SSDS per il primo e il secondo anno di sperimentazione è avvenuta durante la stagione invernale, a causa di prolungati periodi di pioggia che hanno indotto condizioni di saturazione d'acqua nello strato superiore del suolo. I dati meteorologici rivelano che i periodi tra ottobre 2012 e aprile 2013 e tra ottobre 2013 e aprile 2014 sono stati più piovosi della media di questa zona d'Italia. Durante il terzo ciclo culturale, invece, il grano si è sviluppato da novembre 2015 a giugno 2016 e l'attivazione dell'SSDS è avvenuta durante la stagione vegetativa, da dicembre 2014 a marzo 2015, un mese dopo la distribuzione della 1^a tranche di fertilizzanti e in prossimità della 2^a fertilizzazione (Fig. 2a, b). La concentrazione media di nitrato nell'acqua in uscita dall'SSDS per questo periodo è stata inferiore rispetto alla precedente e alle successive attivazioni (Fig. 3f), probabilmente a causa dell'assorbimento del nitrato da parte della coltura in crescita.

Il ruolo delle zeoliti nella riduzione della lisciviazione del nitrato

Poiché la gestione agricola (tipo di coltura, quantità di fertilizzazione e tipo di fertilizzanti, tempi dei lavori di campo) e le condizioni meteorologiche sono state diverse nei tre anni di coltivazione sperimentale, la concentrazione di nitrato negli estratti acquosi del suolo e la quantità totale di nitrato scaricata da SSDS sono state molto diverse per ogni trattamento. Nel complesso, tutte le parcelli trattate con zeoliti sono state caratterizzate da un contenuto di nitrato generalmente inferiore sia negli estratti acquosi del suolo che nelle acque dell'SSDS, indipendentemente dalla quantità di N applicata.

Per quanto riguarda NZ1 e NZ2, il contenuto generalmente inferiore di nitrato è principalmente attribuibile ai minori apporti di N derivanti dai fertilizzanti chimici. Ci si aspetta che maggiori apporti di azoto inducano rese delle colture più elevate (MALHI & LEMKE, 2007) mentre in queste parcelli, pur diminuendo gli input di N, si sono ottenute rese maggiori o simili rispetto al controllo. Questa evidenza, insieme ad altre misurazioni agronomiche eseguite sulle colture (non presentate in questo studio), come il contenuto di clorofilla delle foglie e i contenuti di N e C totali delle piante di sorgo, mais e frumento (CAMPISI *et al.*, 2016; DI GIUSEPPE *et al.*, 2016; FERRETTI *et al.*, 2017a), indica che nessuna delle piante esaminate ha subito carenze di azoto. La possibilità di intrappolare cationi all'interno di siti zeolitici extra-framework dovrebbe consentire di trattenere ammonio più a lungo nel suolo e ritardarne l'immediata trasformazione in nitrato da parte dei batteri nitrificanti, riducendo così le potenziali perdite di N per lisciviazione e volatilizzazione (IPPOLITO *et al.*, 2011), determinando così un'efficienza dell'utilizzo del fertilizzante più elevata. In accordo con questa ipotesi, GHOLAMHOSEINI *et al.*,

(2013) hanno osservato sia un aumento della resa del girasole che una riduzione della lisciviazione di N dopo lo spargimento di letame bovino compostato con zeolite clinoptilolite naturale su un terreno agricolo. La combinazione dell'urea con le zeoliti naturali ha portato ad un aumento dell'efficienza dell'azoto derivato dal fertilizzante, una riduzione delle perdite di ammoniaca gassosa (AHMED *et al.*, 2008) e un aumento della ritenzione di ammonio nel suolo, con un ritardo nella formazione di nitrato (LATIFAH *et al.*, 2011). È noto che i fertilizzanti chimici (soprattutto l'urea e tutti i fertilizzanti a base di ammonio) sono soggetti a importanti perdite di N per volatilizzazione di ammoniaca subito dopo la loro distribuzione sul suolo e, se le condizioni sono favorevoli (pH del terreno sub-alcalino, terreno umido, vento forte velocità e temperature), queste perdite possono essere anche superiori al 30% dell'N applicato (SOARES *et al.* 2012). Per questo motivo, la possibilità di diminuire le perdite di ammoniaca potrebbe aver contribuito ad aumentare l'efficienza dell'utilizzo del fertilizzante durante la nostra sperimentazione. Ferretti *et al.* (2017a) hanno infatti riscontrato evidenze di un'efficienza più elevata nelle parcelle NZ, dopo aver eseguito un tracciamento isotopico nel sistema suolo-pianta del campo sperimentale e hanno dimostrato che, in condizioni simili, le emissioni di ammoniaca possono essere ridotte fino al 60% (FERRETTI *et al.*, 2017c). Per quanto riguarda le parcelle addizionate con zeolite arricchita in ammonio (sia CZ1 che CZ2), va evidenziato che l'apporto di azoto totale durante il 1° e il 2° ciclo culturale è stato notevolmente superiore rispetto agli altri trattamenti, se si considera anche l'N aggiunto con la stessa CZ (Tabella 2). Questo apporto di N notevolmente elevato è stato giustificato dal fatto che la zeolite arricchita in ammonio dovrebbe generalmente agire come fertilizzante a lenta cessione (EBERL *et al.*, 1985; DWAIRI, 1998), consentendo così una maggiore riduzione della fertilizzazione chimica (fino al 50%) e contemporaneamente riducendo anche le perdite di N per lisciviazione. Tuttavia, diverse analisi sul campo ed esperimenti di incubazione a breve termine effettuati contemporaneamente a questo esperimento, hanno mostrato che pochi giorni dopo l'aggiunta al suolo, la zeolite arricchita ha avuto un effetto di innesco sulla biomassa microbica del suolo (aumento dei processi di mineralizzazione e immobilizzazione) (FERRETTI, 2017b). Questo comportamento può facilmente spiegare i livelli più elevati di nitrato riscontrati negli estratti acquosi dei primi 0.50 m di strato di suolo (ma non nell'acqua dell'SSDS) durante la coltivazione del sorgo in CZ1 (Fig. 3a). In quest'ottica, è quindi ragionevole pensare che parte dell'N contenuto nella zeolite sia stato soggetto ad alcune perdite immediate a breve termine (come nitrato e come emissioni gassose di azoto) ma, nonostante ciò, FERRETTI *et al.* (2017a) hanno dimostrato che le piante sono state in grado di assorbire quantità significative di N dai minerali della zeolite arricchita per almeno due cicli di coltivazione consecutivi. Ad eccezione della sopraccitata alta concentrazione riscontrata in CZ1 durante la coltivazione del sorgo nello strato superiore del suolo e nonostante l'elevato apporto di N applicato, la concentrazione media di nitrato negli estratti di acqua del suolo e nelle acque in

uscita dall'SSDS sia in CZ1 che in CZ2 è stata sempre simile o inferiore con rispetto al suolo non modificato del controllo, con il risultato di un contenuto complessivamente inferiore di nitrato nel suolo sui tre cicli culturali (Figg. 3e e g). Queste evidenze indicano che la zeolite arricchita in ammonio è un efficiente ammendante, ricco di azoto e con buone potenzialità anche per quanto riguarda la riduzione dell'inquinamento da nitrato; tuttavia, è importante prestare attenzione ai tempi di applicazione al suolo, per evitare perdite di N prima dell'inizio della stagione vegetativa. È quindi consigliabile applicare la zeolite arricchita immediatamente prima della semina o, in alternativa, utilizzarla come componente per sistemi di coltivazione in serra piuttosto che in pieno campo dove, in genere, i tempi di applicazione sono vincolati dalle pratiche agricole (ad es. l'aratura, poiché la zeolite necessita di essere amalgamata nello strato superiore del suolo) e dalle rotazioni culturali.

È stata effettuata un'analisi costi/benefici dell'adozione di un ciclo integrato (produzione e utilizzo in loco, per un'economia circolare) della zeolite (BLASI *et al.*, 2015; Unità di ricerca CURSA, 2015). Nell'ottica di una produzione commerciale su larga scala, il costo della zeolite varierebbe da 36 € ton⁻¹ per quella naturale a 63 € ton⁻¹ per quella arricchita in ammonio. I risultati di questa coltivazione sperimentale mostrano che 50 ton ha⁻¹ possono essere una dose sufficiente per ottenere una consistente mitigazione della dispersione di N nel sistema idrico superficiale e mantenere o addirittura aumentare le rese. Gli effetti positivi dell'aggiunta di zeolite al terreno sono permanenti, grazie alla stabilità strutturale a lungo termine della chabazite (GUALTIERI & PASSAGLIA, 2006), quindi l'addizione può essere fatta una volta sola (o in più tranches fino al raggiungimento della dose ottimale) e una riduzione della fertilizzazione di almeno il 30% dello Standard di Massima Applicazione può diventare una pratica di routine. L'aggiunta di zeolite deve essere dunque considerata una pratica di miglioramento del suolo a lungo termine, che dovrebbe essere parzialmente (o totalmente) finanziata da Enti nazionali o regionali, nel quadro dei piani di sviluppo rurale. Per le ragioni sopra esposte e nonostante possa essere inizialmente rilevante, l'investimento è risultato conveniente sia in termini di fruttuosità che di capitale in un arco temporale di 10 anni.

CONCLUSIONI

I risultati di questa sperimentazione di 3 anni hanno fornito importanti spunti sui benefici ambientali dell'impiego di zeoliti naturali e arricchite in ammonio come ammendanti del suolo in contesti agricoli. Con l'uso di NZ o CZ, gli apporti di N da fertilizzanti chimici possono essere notevolmente ridotti (fino al 50% rispetto alle pratiche comuni) anche per più cicli culturali consecutivi, senza influire sulla resa delle colture e con importanti implicazioni positive. L'applicazione di NZ e CZ al suolo, in combinazione con elevate riduzioni della fertilizzazione chimica, portano a una diminuzione generale della concentrazione di nitrato nel suolo e nell'acqua scaricata dagli SSDS, riducendo così le potenziali perdite di N per liscivia-

zione e la vulnerabilità del suolo e dei corpi idrici superficiali. Sono stati osservati effetti positivi anche per le rese colturali, probabilmente come conseguenza di un aumento dell'utilizzo del fertilizzante da parte delle colture. Questa pratica rappresenta quindi un metodo potenzialmente valido per migliorare la sostenibilità ambientale ed economica a lungo termine delle attività agricole, riducendo gli apporti di azoto derivanti dalla fertilizzazione chimica senza compromettere la produttività, come richiesto dalle Direttive comunitarie.

BIBLIOGRAFIA

- AHMED O.H., HUSSIN A., AHMAD H.M.H., RAHIM A.A. & MAJID N.M.A., 2008 – Enhancing the urea-N Use Efficiency in Maize (*Zea mays*) Cultivation on Acid Soils Amended with Zeolite and TSP. *The Scientific World Journal* 8:394-399.
- BIJAY-SINGH, YADVINDER-SINGH & SEKHON G.S., 1995 – Fertilizer-N use efficiency and nitrate pollution of groundwater in developing countries. *J. Contam Hydrol* 20:167-184.
- BLASI E., PASSERI N., Martella A., Coltorti M., Faccini B., Di Giuseppe D. & Ferretti G., 2015 – The eco-innovation of K-Chabazite zeolite application in high nitrate vulnerable soils: a mapping assessment. *Geophysical Research Abs.* 17: 13644-1.
- BOURAOUI F. & GRIZZETTI B., 2014 – Modelling mitigation options to reduce diffuse nitrogen water pollution from agriculture. *Sci Tot Environ* 468:1267-1277.
- BUCZKO U. & KUCHENBUCH R.O., 2010 – Environmental indicators to assess the risk of diffuse nitrogen losses from agriculture. *Envir. Manage.* 45:1201-1222.
- CAMPISI T., ABBONDANZI F., FACCINI B., Di GIUSEPPE D., MALFERRARI D., COLTORTI M., LAURORA A. & PASSAGLIA E., 2016 – Ammonium-charged zeolite effects on crop growth and nutrient leaching: greenhouse experiments on maize (*Zea mays*). *Catena* 140:66-76.
- COLOMBANI N., Mastrocicco M., Di Giuseppe D., Faccini B. & Coltorti M., 2014 – Variation of the hydraulic properties and solute transport mechanisms in a silty-clay soil amended with natural zeolites. *Catena* 123:195-204.
- COLOMBANI N., MASTROCICCO M., Di GIUSEPPE D., FACCINI B. & COLTORTI M., 2015 – Batch and column experiments on nutrient leaching in soils amended with Italian natural zeolites. *Catena* 127:64-71.
- COLOMBANI N., Di GIUSEPPE D., FACCINI B., FERRETTI G., MASTROCICCO M. & COLTORTI M., 2016 – Inferring the interconnections between surface water bodies, tile-drains and an unconfined aquifer-aquitard system: A case study. *J. Hydrol.* 537:86-95.
- CURSA RESEARCH UNIT, 2015 – Economic evaluation at farm level. www.zeolife.it. http://zeoprova.weebly.com/uploads/1/0/3/0/10302063/annex_7.2.4_technical_report_subaction_7a_2.pdf
- DAWSON J.C., HUGGINS D.R. & JONES S.S., 2008 – Characterizing nitrogen use efficiency in natural and agricultural ecosystems to improve the performance of cereal crops in low-input and organic agricultural systems. *Field Crop Res* 107:89-101.
- DE CAMPOS BERNARDI A.C., ANCHÁO OLIVIERA P.P., DE MELO MONTE M.B. & SOUZA-BARROS F., 2013 – Brazilian sedimentary zeolite use in agriculture. *Micropor. Meso. Mater.* 167:16-21.
- DI GIUSEPPE D., FACCINI B., MASTROCICCO M., COLOMBANI N. & COLTORTI M., 2014 – Reclamation influence and background geochemistry of neutral saline soils in the Po River Delta Plain (Northern Italy). *Environ. Earth Sci.* 72:2457-2473.
- DI GIUSEPPE D., FACCINI B., MELCHIORRE M., FERRETTI G., COLTORTI M., CIUFFREDA G., ZAGO A. & PEPI S., 2015 – Yield and quality of maize grown on a loamy soil amended with natural chabazite zeolite. *EQA-Environmental quality* 17:35-45.
- DI GIUSEPPE D., FERRETTI G., FACCINI B., BLASI E., PASSERI N., BIANCHINI G. & COLTORTI M., 2016 – Is it possible to cultivate corn in a sustainable way using a quarry waste? *Period Mineral.* 85:179-183.
- DWAIRI I.M., 1998 – Evaluation of jordanian zeolite tuff as a controlled slow-release fertilizer for NH₄⁺. *Environ Geol.* 34:1-4.
- EBERL D.D., BARBARICK K.A., LAI T.M., 1995 – Influence of NH₄⁺-exchanged clinoptilolite on nutrient concentrations in sorghum-sudangrass. In: DW Ming & FA Mumpton (ed) Natural Zeolites '93. Occurrence, Properties, Use. International Committee on Natural Zeolites, Brockport, New York, pp 491-504.
- FACCINI B., Di GIUSEPPE D., MALFERRARI D., COLTORTI M., ABBONDANZI F., CAMPISI T., LAURORA A., PASSAGLIA E., 2015 – Ammonium-exchanged zeolite preparation for agricultural uses: from laboratory tests to large-scale application in ZeoLIFE project prototype. *Period Mineral* 84:303-321.
- FAO, 2006 – *Livestock long shadow*. FAO Eds., Rome, Italy, 390 pp.
- FAO, 2013 – *Water reports 40. Guidelines to control water pollution from agriculture in China: Decoupling water pollution from agricultural production*. Food and Agriculture organization of the United Nations, Rome.
- FERRETTI G., Di GIUSEPPE D., NATALI C., FACCINI B., BIANCHINI G., COLTORTI M., 2017a – C-N elemental and isotopic investigation in agricultural soils: Insights on the effects of zeolite amendments. *Chem Erde Geochem* 77:45-52.
- FERRETTI G., 2017b – The application of natural and NH₄⁺-enriched chabazite zeolites as soil amendment: a bio-geochemical exploration. Ph D dissertation, University of Ferrara.

- FERRETTI G., KEIBLINGER K.M., ZIMMERMANN M., Di GIUSEPPE D., FACCINI B., COLOMBANI N., MENTLER A., ZECHMEISTER-BOLTENSTERN S., COLTORTI M. & MASTROCICCO M., 2017c – High resolution short-term investigation of soil CO_2 , N_2O , NO_x and NH_3 emissions after different chabazite zeolite amendments. *Appl. Soil. Ecol.* 119:138-144.
- FERRETTI G., KEIBLINGER K.M., FACCINI B., Di GIUSEPPE D., MENTLER A., ZECHMEISTER-BOLTENSTERN S., COLTORTI M., 2020 – Effects of Different Chabazite Zeolite Amendments to Sorption of Nitrification Inhibitor 3,4-Dimethylpyrazole Phosphate (DMPP) *Soil. Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 20:973–978.
- FOSTER S.S.D., CRIPPS A.C., SMITH-CARRINGTON A., 1982 – Nitrate leaching to groundwater. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series B. Biological Sciences* 296:477-489.
- GALLI E., PASSAGLIA E., 2011 – Natural zeolites in environmental engineering. In: Holzapfel H (ed) *Zeolites in chemical engineering. Process Eng. Engineering GmbH*, Vienna, pp 392-416.
- GHOLAMHOSEINI M., GHALAVAND A., KHODAEI-JOGHAN A., DOLATABDAN A., ZAKIKHANI H., FARMANBAR E., 2013 – Zeolite-amended cattle manure effects on sunflower yield, seed quality, water use efficiency and nutrient leaching. *Soil Till Res* 126:193–202.
- GUALTIERI A.F., PASSAGLIA E., 2006 – Rietveld structure refinement of NH_4^+ -exchanged natural chabazite. *Eur. J. Mineral* 18 (3):351-359.
- HUDNELL H.K., JONES C., LABISI B., LUCERO V., HILL D.R., EILERS J., 2010 – Freshwater harmful algal bloom (FHAB) suppression with solar powered circulation (SPC). *Harmful Algae*. 9:208-217.
- IUSS WORKING GROUP, 2007 – editors. *World Reference Base for Soil Resources. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps*. No. 106, World Soil Resources Reports. Rome: FAO.
- IPPOLITO J.A., TARKALSON D.D., LEHRSCH G.A., 2011 – Zeolite soil application method affects inorganic nitrogen, moisture, and corn growth. *Soil Sci.* 176:136–142.
- ISLAM M.R., Mao S., XUE X., ENEJI A.E., ZHAO X., HU Y., 2011 – A lysimeter study of nitrate leaching, optimum fertilisation rate and growth responses of corn (*Zeamays L.*) following soil amendment with water-saving super-absorbent polymer. *J. Sci. Food Agric.* 91:1990-1997.
- Latifah O., Ahmed O.H., Majid N.M., 2011 – Ammonia loss, soil exchangeable ammonium and available nitrate contents from mixing urea with zeolite and peat soil water under non-waterlogged condition. *Int. J. Phys. Sci.* 6:2916-2920.
- LEGO PJ., 2000 – An investigation of plant growth in an organo-zeolitic substrate and its ecological significance. *Plant Soil* 219:135-146.
- LEGO PJ., LEDÈSERT B., CHRISTIE G., 2006 – The role of clinoptilolite in organo-zeolitic soil systems used for phytoremediation. *Sci. Total Environ.* 363:1-10.
- LEYVA-RAMOS R., MONSIVAIS-ROCHA J.E. et al., 2010 – Removal of ammonium from aqueous solution by ion exchange on natural and modified chabazite. *J. Environ. Manage.* 91:2662-2668.
- LI Z., ZHANG Y., LI Y., 2013 – Zeolite as slow release fertilizer on spinach yields and quality in a greenhouse test. *J. Plant. Nutr.* 36:1496-1505.
- MALEKIAN R., ABEDI-KOUPAI J., ESLAMIAN S.S., 2011 – Influences of clinoptilolite and surfactant-modified clinoptilolite zeolite on nitrate leaching and plant growth. *J. Hazard. Mater.* 185: 970-976.
- MALFERRARI D., LAURORA A., BRIGATTI M.F., COLTORTI M., Di GIUSEPPE D., FACCINI B., PASSAGLIA E., VEZZALINI M.G., 2013 – Open-field experimentation of an innovative and integrated zeolite cycle: project definition and material characterization. *Rend. Lincei Sci. Fis.* 24:141–150.
- MALHI S.S., LEMKE R., 2007 – Tillage, crop residue and N fertilizer effects on crop yield, nutrient uptake, soil quality and nitrous oxide gas emissions in a second 4-yr rotation cycle. *Soil Till. Res.* 96:269-283.
- MASTROCICCO M., COLOMBANI N., Di GIUSEPPE D., FACCINI B. & COLTORTI M., 2013 – Contribution of the subsurface drainage system in changing the nitrogen speciation of an agricultural soil located in a complex marsh environment (Ferrara, Italy). *Agr. Water Manage.* 119:144-153.
- MILLER R.W., DONAHUE R.L., 1990 – *Soils, An Introduction to Soils and Plant Growth*. Page 60. Sixth Edition 1990. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- MING D.W., ALLEN E.R., 2001 – The Use of Natural Zeolites in Agronomy, Horticulture, and Environmental Soil Remediation. In: Bish DL, Ming DW (Eds.), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 45. The Mineralogical Society of America, Washington, pp. 619–654.
- MISAELIDES P., 2011 – Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Micropor. Mesopor. Mater.* 144:15-18.
- OZBAHCE A., TARI A.F., GÖNÜLAL E., SIMSEKLI N., PADEM H., 2015 – The effect of zeolite application on yield components and nutrient uptake of common bean under water stress. *Archives of Agronomy and Soil Science* 61: 615-626.
- PASSAGLIA E., 2019 – Zeoliti in agricoltura. *L'Informatore Agrario* Eds., Verona 2019, pp.125. ISBN978-88-7220-400-9.
- PASSAGLIA E., LAURORA A., 2013 – NH_4^+ exchange in chabazite, heulandite-clinoptilolite and phillipsite. *Rend. Fis. Acc. Lincei* 24:369-376.
- PASSAGLIA E., 2008 – *Zeoliti naturali, zeoliti e loro applicazioni*. Arvan Eds, Padova.
- PENG S., BURESH R.J., HUANG J., et al.(2006 – Strategies for overcoming low agronomic nitrogen use efficiency in irrigated rice systems in China. *Field Crops Res.* 96:37-47.
- REHÁKOVÁ M., ČUVANOVÁ S., DZIVÁK M., et al.(2004 – Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 8: 397-404.

- RUIZ G., JEISON D., CHAMY R., 2003 – Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Water Res.* 37:1371-1377.
- SEPASKHAH A.R., BARZEGAR M., 2010 – Yield, water and nitrogen-use response of rice to zeolite and nitrogen fertilization in a semi-arid environment. *Agric. Water Manag.* 98:38-44.
- SKAGGS R.W., BREVÉ M.A., GILLIAM J.W., 1994 – Hydrologic and water quality impacts of agricultural drainage. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 24:1-32.
- SMITH L.E.D., SICILIANO G., 2015 – A comprehensive review of constraints to improved management of fertilizers in China and mitigation of diffuse water pollution from agriculture. *Agric. Ecosyst. Environ.* 209:15-25.
- SOARES J.R., CANTARELLA H., DE CAMPOS MENEGALE M.L., 2012 – Ammonia volatilization losses from surface-applied urea with urease and nitrification inhibitors. *Soil Biol. Biochem.* 52:82-89.
- VALENTE S., BURIESCI N., CAVALLARO S., GALVAGNO S., ZIPELLI C., 1982 – Utilization of zeolites as soil conditioner in tomato-growing. *Zeolites* 2:271-274.
- VAN GROENIGEN J.W., VELTHOF G.L., OENEMA O., VAN GROENIGEN K.J., Van Kessel C., 2010 – Towards an agronomic assessment of N₂O emissions: a case study for arable crops. *Eur. J. Soil Sci.* 61:903–913.
- VEZZOLI L., CONTICELLI S., INNOCENTI F., LANDI P., MANETTI P., PALLADINO D.M., TRIGILA R., 1987 – Stratigraphy of the Latera Volcanic Complex: proposal for a new nomenclature. *Period. Mineral.* 56:89-110.
- WHO-WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1985 – *Health hazards from nitrate in drinking-water*. Report on a WHO meeting, Copenhagen, 5–9 March 1984. Copenhagen, WHO Regional Office for Europe (Environmental Health Series No. 1).
- WHO-WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2011 – *Guidelines for Drinking-water Quality* 4th edition. WHO Graphics, Switzerland.
- WIDORY D., KLOPPMANN W., CHERY L., BONNIN J., ROCHDI H., 2004 – Nitrates in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. *J. Contam. Hydrol.* 72:165-188.
- WU L., LIU M.Z., 2008 – Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention, *Carbohydr. Polym.* 72:240-247.