



PARTE QUARTA SUOLO

ONLINE – APPROFONDIMENTO 11.1 CICLO DEGLI ELEMENTI NUTRITIVI

Guido Baldoni

11.1.1 IL CICLO DELL'AZOTO

Il contenuto complessivo di azoto nel nostro pianeta è pari a circa $620 \cdot 10^5$ Tg (1 Tg = un miliardo di kg), la maggior parte dei quali (circa il 93%) è trattenuto nella litosfera, quale componente di rocce e minerali. Una piccola parte (0,04% del totale) è disciolto nelle acque del globo. Circa il 6% è presente nell'atmosfera, di cui rappresenta il principale gas. Nell'aria si trova sotto forma molecolare (N_2) e, in piccolissima parte, anche come ammoniacale, protossido (N_2O) e ossido (NO) di azoto – entrambi gas serra climalteranti – e pochi altri composti. L'N molecolare è costituito da due atomi N strettamente legati fra loro da tre legami covalenti ($N \equiv N$) e si presenta, a temperatura ambiente, come gas inodore, incolore, pressoché chimicamente inerte e poco solubile in acqua. Sulle terre emerse, che contengono circa $3,4 \cdot 10^5$ Tg, l'elemento si trova prevalentemente (94%) in forme organiche (legato al carbonio). Dell'azoto organico, circa un 96% è contenuto nella sostanza organica del suolo e solo un 4% nella biomassa vivente (pari a circa 13 Tg), principalmente incluso nei tessuti vegetali. Nella biomassa, l'N è legato col carbonio, soprattutto in forma amminica ($-NH_2$), componente di numerosi composti, come le proteine, aminoacidi, acidi nucleici, peptidi, ecc. È dunque fondamentale per il metabolismo di tutti gli organismi. Nel suolo si presenta soprattutto come

ione ammoniacale (NH_4^+), adsorbito sui colloidi, ma le piante assorbono maggiormente la forma nitrica (NO_3^-), che è solubile in acqua, poco trattenuta dai colloidi, quindi facilmente lisciviabile. La concentrazione dei nitrati nell'acqua tellurica è molto varia (compresa fra 0,5 e 10 ppm), con ampie e rapide fluttuazioni, che possono raggiungere anche tre, quattro ordini di grandezza, causate da fattori ambientali (piogge, temperature, ecc.), biologici (attività microbica e assorbimento radicale) e umani (concimazioni, lavorazioni, ecc.).

L'azoto è l'elemento più assorbito dal sistema radicale delle piante. La sua carenza si manifesta con un ingiallimento diffuso di tutto il lembo fogliare (clorosi) e con un ridotto accrescimento. Una disponibilità adeguata favorisce il rigoglio della parte epigea. La vegetazione assume un colore verde scuro dovuto all'elevata quantità di clorofilla. Grazie all'intensa fotosintesi le piante crescono velocemente in altezza e in alcuni loro organi si accumulano proteine come sostanze di riserva.

Per l'elevata richiesta e la frequente incapacità del suolo di rendere l'azoto disponibile nei modi e nei tempi adatti all'assorbimento, l'elemento rappresenta il principale fattore limitante le produzioni colturali a livello globale.

Il ciclo azotato nell'agroecosistema è complesso (FIGURA 11.1.1) per diversi motivi (Masoni ed Ercoli, 2010). Innanzitutto, l'N si presenta con vari stati di ossidazione (da -3 a +5) e può legarsi a molti ele-

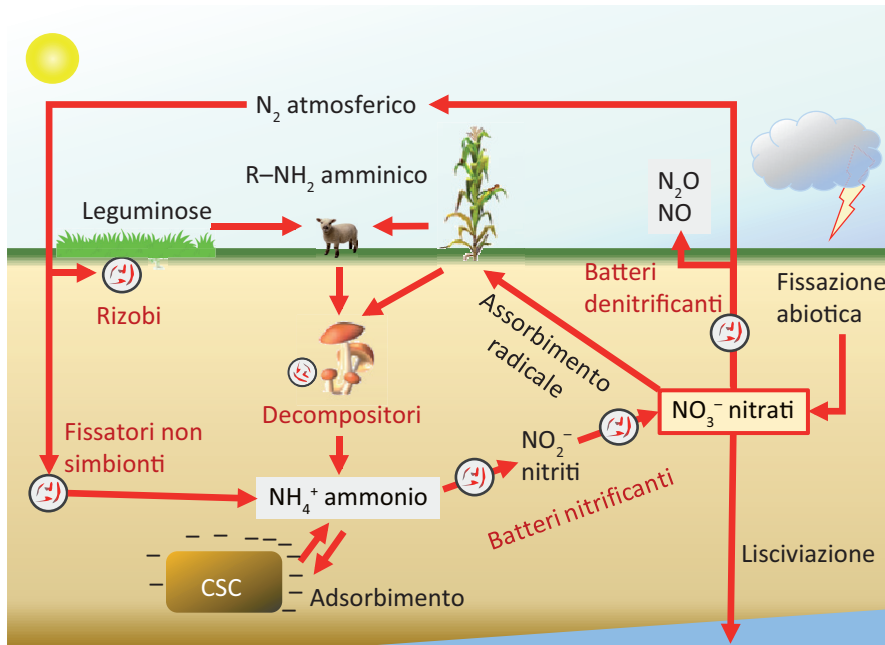


FIGURA 11.1.1 Ciclo dell'azoto in un ambiente terrestre.

menti, dando origine a composti con caratteristiche e funzioni differenziate. Inoltre, la sua mobilità ambientale è elevata, potendosi attuare come gas volatile (N₂, NH₃, NO, N₂O), come ione disciolto nella soluzione circolante (NO₂⁻, NO₃⁻) o come catione monovalente ammonio (NH₄⁺) legato più o meno strettamente alla frazione solida del terreno.

In quasi tutti gli ecosistemi, le quantità di azoto rimosse dall'atmosfera mediante processi di fissazione biotici (prevalenti) e abiotici (piogge, fulmini, concimazioni, ecc.) sono bilanciate da quantità pressoché equivalenti dell'elemento che ritorna in atmosfera per denitrificazione. A livello globale vi è, dunque, un equilibrio quasi perfetto tra l'azoto nell'aria e nel suolo.

Il ciclo dell'azoto tra atmosfera, biosfera e pedosfera avviene attraverso processi (fissazione, mineralizzazione, nitrificazione e denitrificazione), attivati e regolati dalla fase microbica del suolo, che presenta una veloce dinamica.

Fissazione dell'azoto atmosferico

L'atmosfera è un enorme serbatoio di azoto ma in essa l'elemento si trova in forma molecolare (N₂), non utilizzabile direttamente dagli organismi. Sarà assimilabile dai vegetali solo dopo la sua fissazione (riduzione) in composti organici, che può essere semplificata nel seguente modo:



Per farla avvenire, occorre spezzare il triplo legame tra i due atomi dell'azoto molecolare, con grande dispendio di energia (9,42 · 10⁵ kJ mol⁻¹ di N fissato). Si stima che, per ridurre una molecola di N₂, sia necessaria la conversione di circa 16 molecole di ATP in ADP; però con un'ampia variabilità, andando dalle 4 molecole di ATP dell'*Azotobacter* alle 29 della *Klebsiella pneumoniae*.

La riduzione dell'azoto può avvenire anche al di fuori della fase biotica, ma a velocità inferiore. I fulmini, per esempio, possono rompere la molecola azotata formando nitrati e le acque meteoriche possono apportare al terreno discrete quantità di composti azotati. Però, come media globale, si stima che gli apporti inorganici non superino i 55 kg N ha⁻¹anno⁻¹. Ben più abbondante è la fissazione biologica, che viene attuata da più di cento organismi, tutti procarioti, appartenenti ai gruppi batteri e archea (FIGURA 11.1.2).

I più efficienti e diffusi N-fissatori sono simbiotici obbligati, specifici, che formano noduli sulle radici di alcune piante superiori, fra i quali primeggiano i batteri dei generi *Rhizobium* (ora *Ensifer*) e *Bradyrhizobium*, che infettano i sistemi radicali delle Fabaceae (TABELLA 11.1.1 e FIGURA 11.1.3). Altri azotofissatori, meno efficienti, sono i simbiotici obbligati radicicoli che infettano gli ontani. Si tratta di

N fissazione libera	Batteri eterotrofi	Aerobi	<i>Azotobacter, Beijerinckia, Azospirillum, Klebsiella</i>
		Anaerobi	<i>Clostridium, Desulfovibrio, Methanobacillus</i>
	Batteri autotrofi	Chemoautotrofi	<i>Thiobacillus</i>
		Fotoautotrofi	<i>Rhodospseudomonas, Rhodospirillum</i>
N fissazione simbiotica obbligata	Simbiosi con noduli radicicoli	A crescita rapida	<i>Rhizobium - Fabaceae</i>
		A crescita lenta	<i>Bradyrhizobium - Fabaceae</i>
		Con Attinomiceti	<i>Actinomyces - Alnus glutinosa</i>
			<i>Actinomyces - Myrica gale</i>
			<i>Actinomyces - Hippophae rhamnoides</i>
	<i>Actinomyces - Casuarina equisetifolia</i>		
	Simbiosi con ciano-batteri	- Licheni	<i>Nostoc - Peltigea</i> <i>Nostoc - Collema</i>
		- Epatiche	<i>Nostoc - Blasia</i> <i>Nostoc - Anthoceros</i>
		- Pteridofite	<i>Anabaena - Azolla</i>
		- Angiosperme	<i>Nostoc - Gunnera</i>
N fissazione simbiotica associativa		<i>Azotobacter - Paspalum notatum</i>	
	<i>Azospirillum lipoferum - Digiaria decumbens</i>		

FIGURA 11.1.2
Principali associazioni più o meno simbiotiche di microrganismi del suolo che sono in grado di fissare l'azoto atmosferico (fonte: Sequi, 1995).

SPECIE	RIZOBIO	N FISSATO kg ha ⁻¹ anno ⁻¹
Arachide	<i>Bradyrhizobium</i> spp., <i>Rhizobium giardini</i> , <i>Rhizobium tropici</i>	120
Erba medica	<i>Rhizobium meliloti</i>	300
Fagiolo	<i>R. leguminosarum</i> bv. <i>phaseoli</i>	40
Fava	<i>R. leguminosarum</i> bv. <i>viciae</i>	210
Favino	<i>R. leguminosarum</i> bv. <i>viciae</i>	210
Ginestrino	<i>Rhizobium loti</i>	100
Lupinella	<i>Rhizobium hedisari</i>	180
Lupino bianco	<i>Rhizobium lupini</i>	150
Pisello	<i>R. leguminosarum</i> bv. <i>viciae</i>	90
Soia	<i>Rhizobium japonicum</i>	100
Sulla	<i>Rhizobium hedisari</i>	200
Trifoglio ibrido	<i>R. leguminosarum</i> bv. <i>trifolii</i>	140
Trifoglio alessandrino	<i>R. leguminosarum</i> bv. <i>trifolii</i>	180
Trifoglio incarnato	<i>R. leguminosarum</i> bv. <i>trifolii</i>	160
Trifoglio sotterraneo	<i>R. leguminosarum</i> bv. <i>trifolii</i>	140
Trifoglio violetto	<i>R. leguminosarum</i> bv. <i>trifolii</i>	110
Trifoglio repens	<i>R. leguminosarum</i> bv. <i>trifolii</i>	150
Veccia	<i>R. leguminosarum</i> bv. <i>viciae</i>	170
Vigna sinensis	<i>Bradyrhizobium</i> spp.	80

TABELLA 11.1.1 Principali simbiosi specifiche fra batteri radicicoli e specie Fabacee (fonte: Masoni ed Ercoli, 2010).

Ensifer (ex Sinorhizobium) meliloti
su radici di erba medica



Bradyrhizobium japonicum
su radici di soia



Il colore rosso dei noduli
indica che i rizobi
sono attivi

FIGURA 11.1.3 Noduli di rizobi sulle radici di erba medica e soia.

attinomiceti del genere *Frankia*, presenti su particolari radici laterali, chiamate actinorrize. Anche l'olivello spinoso (*Hippophae rhamnoides* L.) ospita attinomiceti azotofissatori nei noduli radicali; sulle radici delle *Cycas* crescono, invece, alcuni cianobatteri. Diversamente dai rizobi, tutti questi microrganismi vivono e operano anche in terreni acidi (fino a un pH di 4,2-4,5) e richiedono particolari elementi (calcio, fosforo, cobalto, boro e ferro) per svolgere l'azotofissazione.

Vi sono poi simbiosi non obbligate, come quella degli *Azospirillum*, che crescono sulle radici di molte Poaceae, tra le quali è importante la canna da zucchero.

Infine, vi sono azotofissatori non simbiotici; microrganismi che vivono liberi nel terreno e ottengono l'energia dagli essudati radicali (es. i clostridi) oppure la ricavano dalla luce solare, essendo fotosintetizzanti (es. i rhodospirilli).

Le quantità di azoto fissato annualmente per via biologica sono diversificate. Si va da entità minime, 2-6 kg N ha⁻¹ anno⁻¹, degli organismi non simbiotici (es. *Clostridium pasteurianum*), fino ai 20-40 kg ha⁻¹ fissati dalle associazioni simbiotiche coi cianobatteri. Ma i microrganismi di gran lunga più efficienti sono i rizobi delle Fabaceae, come quelli del lupino, del trifoglio pratense, della fava e dell'erba medica, tra le specie erbacee, che possono fissare fino a 200-300 kg di N ha⁻¹ anno⁻¹. Sugli apparati radicali di alcune Fabaceae arboree vi sono batteri che fissano fino a 600 kg N ha⁻¹ anno⁻¹, svolgendo un ruolo fondamentale nella fertilità del terreno in ambienti

equatoriali. In tutte le simbiosi radicolari si è, però, osservato che la fissazione procede soltanto finché la pianta ospite fotosintetizza in maniera sufficiente. Qualora ciò venga impedito, ad esempio da basse temperature o carenza idrica, i microrganismi dei noduli radicali possono trasformarsi in fitopatogeni ed invadere i tessuti dell'ospite, fino a provocarne la morte.

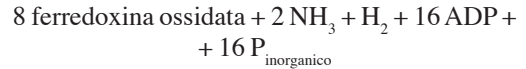
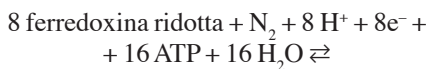
Se nel terreno vi è molto azoto, anche sotto diverse forme, il batterio non fissa azoto e la pianta preleva l'elemento dalle riserve del suolo. Ciò ha importanti implicazioni agricole poiché rende inutile, se non dannosa, la concimazione azotata di colture con rizobi efficienti. L'attività azotofissatrice è ridotta nei suoli acidi; valori di pH inferiori a 5,4 la inibiscono totalmente. Nei terreni sub-acidi, sfavorevoli all'attività batterica, l'inoculo nel suolo del rizobio della Fabacea coltivata può incrementarne significativamente la resa. Ciò è stato appurato, per esempio, nel caso della soia, dell'arachide, del fagiolo, del cece e dell'erba medica.

La simbiosi radicale fra Fabaceae e rizobi

Nelle simbiosi radicali, la Fabacea ospite viene infettata dai rizobi mediante un meccanismo sofisticato, che coinvolge il corredo cromosomico di entrambi gli organismi, risultando altamente specifico. I batteri inducono i tessuti radicali a formare i noduli che li conterranno ma è la pianta ospite che attira i batteri con specifici segnali. Nel DNA delle Fabaceae sono presenti geni (detti nod, cioè nodulanti) che codifica-

no per la formazione di flavonoidi specifici per ogni Cv. Questi composti vengono secreti dalle cellule radicali nel suolo e agiscono da segnali chimici attrattivi. I flavonoidi rilasciati da una specie sono captati solo da rizobi specifici, nel cui genoma vengono attivati geni (NodD) che inducono la sintesi di Nod-fattori (lipo-chito-oligosaccaridi), rilasciati nel suolo. Sui peli radicali delle piante ospiti sono presenti recettori dei Nod-fattori («*Nod-factors receptors, NFRs*») che permettono l'attraversamento selettivo della membrana cellulare. Entrati nel pelo radicale, i Nod-fattori danno il via all'infezione. Il pelo radicale s'incurva e la sua parete diventa permeabile all'ingresso di altri rizobi. Il passaggio seguente implica la formazione, in ciascun pelo radicale infetto, di un filamento d'infezione: un'estensione interna alla propria membrana, prodotta dalla fusione delle vescicole del Golgi. Il tubulo, pieno di rizobi in proliferazione, si allunga e inizia a infettare le cellule corticali della radice. Ne provoca un'intensa moltiplicazione, con la formazione del primordio del nodulo, in cui si vanno ad accumulare i rizobi. Soltanto dopo aver ricevuto un segnale da parte delle piante, i batteri nel nodulo smettono di riprodursi e iniziano a ingrandirsi in organuli, definiti batterioidi, circondati da una membrana creata dalla pianta ospite. Raggiunto un dato sviluppo, i batterioidi, iniziano a fissare l'azoto atmosferico grazie all'attività del complesso nitrogenasico presente in essi.

La riduzione biologica dell'azoto molecolare che avviene nel rizobio consiste nella seguente reazione:



La reazione è diretta verso destra grazie all'azione catalizzatrice della nitrogenasi, un complesso enzimatico presente nel microrganismo, costituito dal magnesio e due proteine:

- Una Fe proteina (30-72 KDa), con due dimeri che contengono, ciascuno, un gruppo 4Fe e un gruppo 4S_2^- , partecipanti a reazioni di ossidoriduzione consecutive;
- Una MoFe proteina (180-235 KDa), che presenta due subunità, ciascuna con ammassi di atomi Mo-Fe-S.

Nella reazione iniziale, la ferredossina dona elettroni alla Fe proteina, che si riduce. Per questa riduzione è necessaria l'idrolisi di ben 16 molecole di ATP in ADP e P inorganico. La Fe proteina ridotta cede elettroni alla Mo-Fe-S proteina, che può così trasformare un azoto molecolare in due molecole di ammoniaca e cedere elettroni a due protoni H^+ , con la formazione di una molecola di idrogeno (H_2), che si libera nell'aria (FIGURA 11.1.4). Dopo l'infezione radicale, il primo composto che viene creato con l'N assimilato è la glucosammina, seguita da diversi aminoacidi.

Il processo riduttivo è estremamente delicato. I batteri preposti sono aerobi ma l'attività della nitrogenasi viene inibita dalla presenza dell'ossigeno. In effetti, essa possiede siti in cui avviene uno scambio di elettroni ad alta energia, per cui l'ossigeno, in qualità di forte accettore di elettroni, potrebbe danneggiare irrimediabilmente il complesso enzimatico.

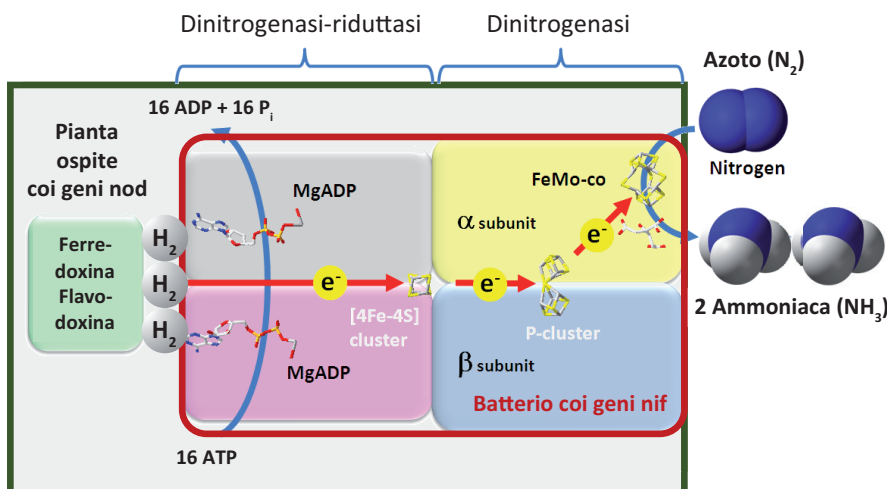


FIGURA 11.1.4
Attività della nitrogenasi di un *Rhizobium* all'interno di un nodulo sulla radice di una Fabacea (fonte: Wikimedia).

Gli organismi azotofissatori hanno però sviluppato diversi sistemi per proteggere la nitrogenasi dall' O_2 presente nel suolo. Nei rizobi, per esempio, la protezione è offerta dalla leghemoglobina, che assorbe ossigeno, lasciando nel nodulo solo la quota necessaria alla respirazione. La presenza della leghemoglobina conferisce un colore rosso all'interno del nodulo, indice di un'efficiente fissazione dell'azoto.

In conclusione, vedendo l'enorme spesa energetica che molti organismi microbici compiono per effettuare questa reazione, si può dire che, a oggi, la fissazione dell'azoto atmosferico rimane uno dei processi più importanti per garantire a tutti gli organismi della Terra l'uso di un elemento essenziale per la vita (Taiz *et al.*, 2016).

Negli ambienti coltivati, una significativa quantità di azoto nel suolo proviene anche dagli apporti umani, una volta basati sull'interramento di materiali organici (letami, paglie, liquami, ecc.), oggi sempre più rappresentati da concimi minerali e di sintesi. Molti concimi azotati sono sintetizzati industrialmente mediante il processo Haber-Bosch, che, per ottenere ammoniaca dall' N_2 atmosferico, richiede l'utilizzo di alte temperature ($450\text{ }^\circ\text{C}$) ed elevate pressioni (300 atm), con gran dispendio energetico.

In termini globali, la fissazione biologica annuale negli ecosistemi terrestri è pari a 100-200 Tg; simile a quella biologica svolta in tutti i mari e oceani. La fissazione azotata dovuta alle attività umane, principalmente attuata con la sintesi dei concimi, raggiunge i 160-180 Tg annui.

Mineralizzazione

L'azoto ridotto dalla fissazione atmosferica, entra in numerosi composti organici della pianta ospite, legandosi a molecole costituite da C, H, O, e altri elementi. Si trova maggiormente nella forma amminica ($R-NH_2$) degli aminoacidi. Alla morte dell'organismo, l' $-NH_2$ viene convertito prima in ammoniaca (NH_3) (amminizzazione), poi ridotto, con l'aggiunta di un H^+ , in ione ammonio NH_4^+ (ammonizzazione). Entrambe le reazioni avvengono nel terreno a opera di microrganismi eterotrofi, che agiscono in sequenza. Tra i generi proteolitici più diffusi, ubiquitari, vi sono i batteri (*Bacillus*, *Arthrobacter*, *Clostridium* e *Pseudomonas*) in ambienti neutro-alcalini; gli actinomiceti (*Streptomyces*) negli ambienti neutri, i funghi dei generi *Mucor*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium* in ambienti neutro-acidi e le muffe in ambienti acidi.

I prodotti delle reazioni comprendono acidi urici, allantoinici e, soprattutto, l'urea. Quest'ultimo composto è particolarmente importante sia perché è un intermedio del metabolismo microbico, sia perché, come prodotto dell'escrezione animale, giunge di continuo nel suolo.

La mineralizzazione può venir limitata non tanto dalla carenza dei microrganismi preposti, che sono sempre in numero elevatissimo (pari a circa 10^6 - 10^7 cellule per grammo di terreno secco), quanto da fattori climatici (basse temperature o siccità), che limitano l'attività enzimatica.

Gli ioni NH_4^+ che si formano, possono subire diversi processi:

1. possono essere assorbiti dalle radici di alcune piante superiori, come, ad esempio, il riso e il mais, ed entrare nel loro metabolismo (nutrizione diretta);
2. possono trasformarsi in ammoniaca, in forma gassosa, che si libera in atmosfera per volatilizzazione ad alte temperature e bassa umidità;
3. possono entrare nella struttura di minerali argillosi, soprattutto nelle argille trimorfiche, rigonfiabili. In questo caso si parla di immobilizzazione dell'azoto. La frazione immobilizzata è molto varia (da 10 a 1000 mg N kg^{-1} di suolo) e risulta praticamente indisponibile per le piante. Non è oggetto di lisciviazione, mentre può essere veicolata per ruscellamento superficiale ed erosione verso i bacini idrici.
4. possono essere trattenuti dal terreno, adsorbiti sulle superfici colloidali in maniera reversibile, in equilibrio con gli ioni disciolti nella soluzione circolante.
5. possono, una volta che sono nella soluzione circolante e in presenza di una sufficiente quantità di ossigeno, venir ossidati prima in NO_2^- (nitriti) poi in NO_3^- (nitrati) dai diversi microrganismi aerobi.

Nitrificazione

La nitrificazione dello ione ammonio presente nella soluzione circolante viene attuata da microrganismi aerobi autotrofi, che vivono dall'energia liberata dalle ossidazioni. Si è però accertato che questo processo può essere svolto anche da alcuni organismi eterotrofi.

L'intero processo di nitrificazione avviene in più fasi, ciascuna delle quali è catalizzata da un gruppo di enzimi, detti ammonio-ossidanti (FIGURA 11.1.5).

Il primo passaggio prevede l'ossidazione dell' NH_4^+ con la produzione dell'idrossilammina (NH_2OH) da parte di un enzima (ammonio-ossigenasi) presente sulla membrana cellulare dei batte-

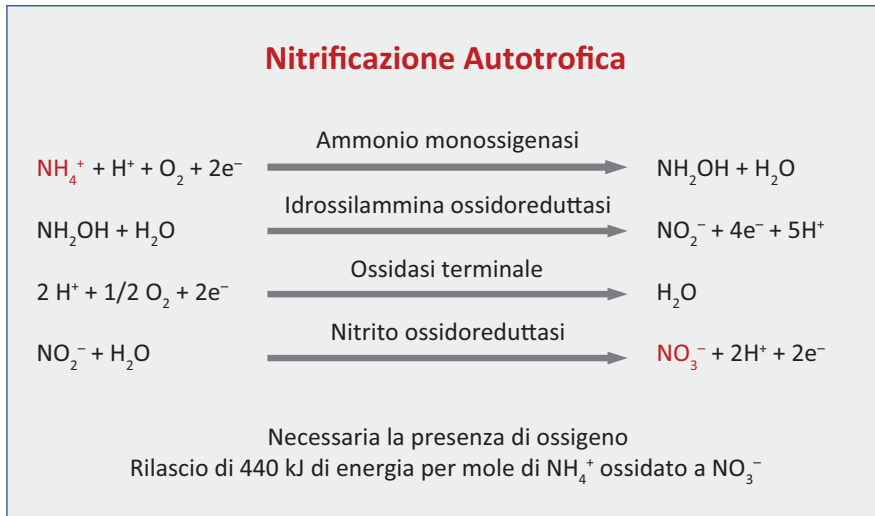


FIGURA 11.1.5

Serie di reazioni per la mineralizzazione (ossidazione) dello ione ammonio a nitrato, svolte da organismi autotrofi del terreno (fonte: Sequi *et al.*, 2020).

ri. L'idrossilammina è poi ossidata a nitrito, grazie all'intervento della ossidoreduttasi. Due dei quattro elettroni rilasciati vengono utilizzati per la reazione precedente; gli altri due sono usati nella catena del trasporto degli elettroni, generando energia per fissare la CO_2 nei microrganismi, attraverso il ciclo di Calvin. Durante l'ossidazione dell'idrossilammina a nitrito, soprattutto in suoli acidi o sommersi, si possono formare composti intermedi che portano alla sintesi di molecole volatili, quali il monossido (NO) e il protossido di azoto (N_2O), importanti gas serra. Quest'ultimo composto, in particolare, si produce per la riduzione del NO_2^- da parte di microrganismi che lo usano come accettore di elettroni quando l'ossigeno è carente (ad esempio nelle risaie sommerse). La trasformazione da ione ammonio in nitrito è svolta prevalentemente da batteri dei generi *Nitrosomonas* e *Nitrosococcus*; a essa segue la trasformazione dei nitriti in nitrati a opera dei batteri *Nitrobacter*, che hanno un'azione rapida e completa tanto che nel suolo non si riscontra quasi mai un accumulo di nitriti. Gli H^+ che si liberano nelle reazioni causano una leggera acidificazione del terreno, che viene facilmente neutralizzata dal potere tampone, soprattutto nei terreni alcalini.

Il fattore che limita maggiormente la nitrificazione è una bassa concentrazione dell' NH_4^+ nella soluzione circolante, che si verifica quando il catione è molto adsorbito sui colloidi, quindi nei terreni organici e in quelli argillosi. La presenza di ossigeno e la reazione del suolo sono fattori altrettanto importanti. Tutti i microrganismi nitrificanti sono aerobi obbligati e la nitrificazione procede lentamente nei suoli asfittici.

Anche nei suoli acidi l'azione dei nitrificanti è ridotta, tanto che con $\text{pH} < 5$ la loro attività è totalmente inibita. Le condizioni ottimali sono l'arieggiamento del suolo (incremento dell'ossigeno, favorito dalle lavorazioni), temperature elevate (optimum attorno ai 25-30 °C, con inibizione al di sotto dei 5 °C) e pH del terreno alcalino, con optimum attorno a 8,5-9.

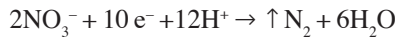
I nitrati che si formano entrano nella soluzione circolante e sono pronti per essere assorbiti dalle radici. Però sono molto solubili ed essendo caricati negativamente, poco trattenuti dalle superfici colloidali. Pertanto, in caso di piogge, sono facilmente lisciviabili negli strati profondi del terreno.

Denitrificazione

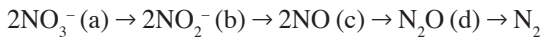
La denitrificazione rappresenta la trasformazione dei nitrati in forme di azoto più ridotte (N_2 , NO e N_2O), gassose, che si disperdono nell'atmosfera. Questo processo è negativo per l'agricoltore poiché porta a una perdita netta di elemento per la coltura, riducendo l'efficienza delle concimazioni azotate. Nelle acque, in particolare in quelle eutrofizzate, invece, può essere benefico per il ripristino dell'equilibrio ecologico sconvolto da un'eccessiva concimazione azotata. La denitrificazione viene compiuta da alcuni batteri anaerobi facoltativi (*Agrobacterium*, *Rhodopseudomonas*, *Sporovibrio* e *Flavobacterium*); da specie autotrofe, (es. *Micrococcus denitrificans* e *Thiobacillus denitrificans*), ma soprattutto da chemio-autotrofi, ad esempio da molte specie dei generi *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Achromobacter* e *Bacil-*

lus, che usano l'ossigeno degli ioni nitrici e nitrosi come accettori di elettroni.

Complessivamente, la denitrificazione consiste nella seguente reazione:



Ma essa avviene in reazioni consecutive, ciascuna catalizzata da uno specifico enzima:



Ove gli enzimi coinvolti sono: a = nitrato reductasi; b = nitrito reductasi; c = ossido nitrico reductasi; d = ossido nitroso reductasi.

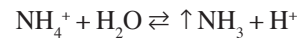
Tutti i passaggi sono favoriti dalla carenza di ossigeno che è legata a un'elevata microporosità del suolo o alla sommersione. Determinante è anche la temperatura: sotto i 20 °C la velocità delle reazioni rallenta drasticamente, fino ad arrestarsi a 2 °C. Anche la reazione del terreno influenza l'attività degli organismi denitrificanti, che è massima a pH attorno alla neutralità (pH = 6-8) e si arresta con pH < 5.

La denitrificazione è, dunque, un processo che si verifica raramente nelle normali condizioni di coltivazione italiane in quanto nel periodo estivo è ridotta dalla buona aereazione dei terreni mentre nel periodo invernale è limitata dalle basse temperature. Una buona sistemazione idraulico-agraria dei terreni è, infatti, in grado di limitare le perdite per denitri-

ficazione. I problemi più gravi si hanno in ambienti paludosi, con terreni saturi d'acqua, ove si instaurano processi di decomposizione anaerobica della sostanza organica. Ciò avviene, ad esempio, nelle risaie, che sono imputate di essere la prima fonte al mondo del protossido di azoto, un potente gas serra climalterante (FIGURA 11.1.6).

Volatilizzazione dell'ammoniaca

La volatilizzazione è la dispersione dell'azoto dal terreno all'atmosfera, sotto forma di ammoniaca (NH₃). Anch'essa è un processo negativo dal punto di vista agronomico perché riduce l'efficienza della concimazione azotata. Nel terreno l'ammoniaca si forma a partire dallo ione ammonio, secondo un equilibrio rappresentato dalla seguente reazione:



L'ammoniaca prodotta, essendo volatile, si libera nell'atmosfera. Perché la volatilizzazione avvenga è necessario che nel terreno vi siano molti ioni ammonio disciolti nella soluzione circolante, in quanto la reazione non si applica a quelli adsorbiti sui colloidi.

Nei terreni acidi sono presenti numerosi ioni idrogeno che interagiscono con l'ammoniaca per formare ioni ammonio, mentre negli alcalini gli ioni idrogeno sono relativamente pochi e la reazione si sposta

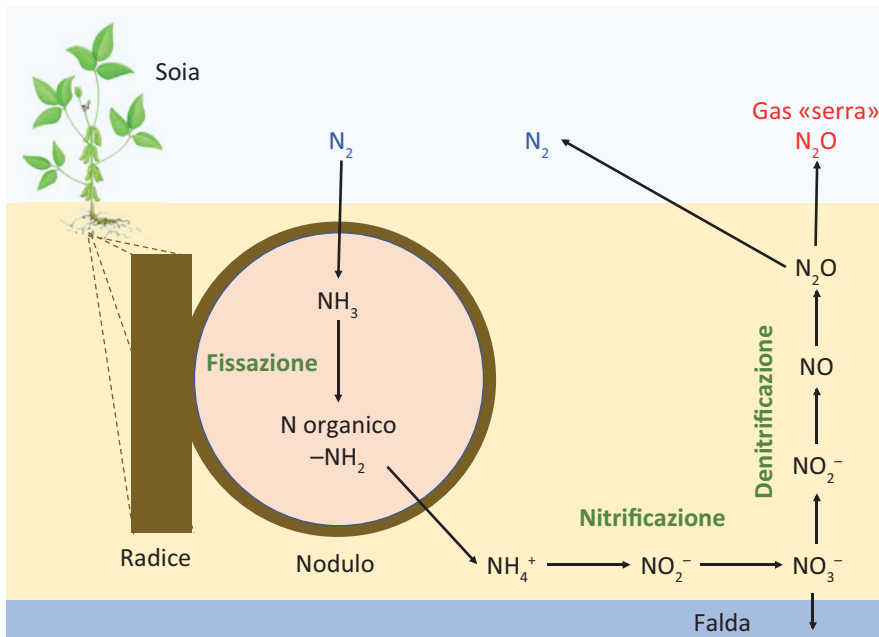


FIGURA 11.1.6
Fissazione biologica dell'azoto, sua mineralizzazione e denitrificazione con formazione dei gas serra.

verso destra. La presenza di ammoniaca nel terreno dipende quindi dalla reazione del terreno. Più precisamente, a pH acido essa è quasi nulla e a pH = 7 rappresenta poco più dello 0,5% dell'azoto ammoniacale. Quando il pH supera la neutralità il contenuto di ammoniaca nel terreno aumenta rapidamente, tanto che a pH 8 rappresenta più del 5% dell'azoto ammoniacale e a pH 9 raggiunge il 36%.

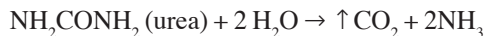
La volatilizzazione dell'ammoniaca aumenta:

- al crescere della temperatura, che provoca l'aumento della costante di volatilizzazione dell'ammoniaca.
- all'aumentare della velocità del vento, che diminuisce la concentrazione di ammoniaca nello strato d'aria immediatamente a contatto del terreno.

Nei terreni agricoli italiani le perdite di ammoniaca per volatilizzazione sono solitamente di entità modesta e possono assumere qualche rilievo soltanto in terreni a reazione nettamente alcalina. Perdite importanti possono però verificarsi in seguito all'applicazione di concimi ammoniacali (es. solfato ammonico) e urea qualora essi vengano distribuiti a una temperatura superiore ai 28-30 °C. Un modo per ridurre le perdite è quello di interrare prontamente i concimi dopo la loro distribuzione mediante una lavorazione superficiale (es. una sarchiatura) oppure con un'irrigazione a pioggia, a basso volume (5-10 mm).

Idrolisi dell'urea

Un altro processo importante nel ciclo dell'azoto è l'idrolisi dell'urea, che porta alla formazione di ammoniaca e conseguentemente ione ammonio, con la seguente reazione:



La reazione è catalizzata dall'ureasi, un enzima prodotto da microrganismi e piante, che agisce fuori dalle cellule (enzima extracellulare) ed è rinvenibile libero, nel suolo. Anche la sua attività dipende dalla temperatura e umidità del terreno. L'idrolisi può procedere anche a temperature di poco superiori allo zero, sebbene a velocità ridotta, e a umidità prossime alla capacità di campo.

La velocità con cui l'azoto apportato con l'urea diviene disponibile per la coltura dipende essenzialmente dall'attività di questo enzima. La disponibilità richiede un lasso di tempo variabile da pochi giorni in primavera, fino a una-due settimane per le distribuzioni invernali.

Lisciviazione dell'azoto

La lisciviazione rappresenta il movimento dell'azoto, ad opera delle acque di percolazione, lungo il profilo del terreno fino a oltrepassare lo strato interessato dall'apparato radicale. In conseguenza della lisciviazione, l'azoto viene sottratto all'utilizzazione da parte degli organismi e disperso nelle acque drenanti del terreno. Il processo rappresenta, quindi una perdita economica per la minore efficienza del concime distribuito e una fonte di inquinamento delle acque di falda. Quest'ultimo aspetto, spesso sottovalutato, merita una particolare attenzione per i rischi nei riguardi della salute umana da parte dei nitrati, che sono tossici.

La lisciviazione dell'azoto interessa quasi esclusivamente i nitrati; solo nei terreni sabbiosi, poveri di colloidi, può coinvolgere anche la forma ammoniacale. Lo ione NO_3^- , avendo carica negativa, è soggetto a fenomeni di repulsione anionica da parte della fase solida ed è quindi sempre disciolto nella soluzione circolante che può veicolarlo negli strati profondi del terreno. In pratica, la lisciviazione dei nitrati è rapida e inevitabile quando l'acqua del terreno migra verso gli orizzonti inferiori. Fanno eccezione i suoli fortemente acidi e quelli ricchi di superfici elettropositive (es. humus, idrossidi di ferro e alluminio) alle quali i nitrati possono legarsi. La stessa sorte tocca all'urea, che è un composto neutro e caratterizzato da un'elevata solubilità nell'acqua.

Per tutelare la popolazione, l'Unione Europea ha stabilito una soglia massima di 11 mg L⁻¹ di N-NO₃ nelle acque potabili (Direttiva 75/440/CEE). Nella normale pratica agronomica, con un terreno dotato di buone proprietà chimico-fisiche, adeguate scelte colturali e razionale apporto di concimi o ammendanti, la contaminazione delle falde profonde è improbabile.

I fattori che influenzano la lisciviazione dell'azoto da un campo coltivato sono tutti quelli in grado di accelerare la velocità di percolazione dell'acqua, quindi:

1. Le caratteristiche climatiche; soprattutto l'intensità delle piogge, la loro distribuzione e l'evapotraspirazione;
2. La pianta coltivata; la specie e il periodo dell'anno durante il quale si svolge il ciclo colturale;
3. Le caratteristiche pedologiche; in particolare, la tessitura, il pH e il contenuto di sostanza organica;
4. La concimazione; la dose di concime azotato che si distribuisce, il tipo di concime e l'epoca di distribuzione.

11.1.2 IL CICLO DEL FOSFORO

Il fosforo ha un ciclo tipicamente sedimentario poiché l'atmosfera non è quasi per nulla coinvolta (FIGURA 11.1.7).

La principale riserva dell'elemento è costituita dalla matrice litologica, soprattutto sotto forma di apatite (fosfato tricalcico), di fosfati di Fe e Al, del tutto insolubili. La parte biologicamente attiva si riscontra nella sostanza organica del terreno, sia morta sia vivente. Il fosforo che giunge nei sistemi acquatici alimenta la produzione primaria in vicinanza delle coste e si concentra nei pesci. L'avifauna predatrice permette un modesto ritorno alla terraferma del fosforo, attraverso depositi di escrementi (guano) che sono stati, per secoli, l'unico fertilizzante fosfatico, oltre alle ossa animali. Oggi i concimi fosfatici sono prevalentemente di origine minerale e vengono apportati in tutto il mondo, su tutte le colture. Il P utilizzabile per scopi agricoli sta diventando scarso, il 40% dell'elemento consumato nel mondo proviene dalle miniere del Sahara Occidentale (attualmente controllate dal Marocco) e da giacimenti negli Stati Uniti sud-occidentali, Australia e Russia (penisola di Kola). L'elemento risulta dunque un bene esauribile, poco rinnovabile e strategicamente importante.

I vegetali assorbono solo lo ione fosforico (PO_4^{3-}) disciolto nella soluzione circolante. In natura questo anione proviene in piccola parte dalla solubilizzazione delle rocce fosfatiche: un lento processo svolto ad opera di batteri ubiquitari, come *Alcalignes*, *Flavobacterium*, *Achromobacter* e *Arthrobacter*, questi ultimi molto numerosi e attivi. Il meccanismo di solubilizzazione è duplice: si può verificare o per reazione fra fosfati insolubili e alcuni prodotti del metabolismo microbico (ad esempio la CO_2 proveniente dalla respirazione, gli acidi della nitrificazione e della solfo-ossidazione, gli acidi organici con proprietà chelanti), oppure attraverso una temporanea immobilizzazione nella biomassa di organismi tellurici, seguita dalla degradazione dei loro polimeri di riserva (polifosfati, ecc.), che libera fosfati prontamente assimilabili. Entrambi i processi sono favoriti da terreni neutri o subalcalini e dall'incorporazione nel suolo di sostanza organica poco umificata.

Ben più importante, però, è la mineralizzazione del fosforo organico attuata in prevalenza da batteri (*Bacillus*, *Serratia*, *Proteus*, *Arthrobacter*) e streptomiceti (*Aspergillus*, *Penicillium*, *Rhizopus*, *Cunninghamella*), anch'essi normalmente presenti nel terreno.

I fattori di regolazione della mineralizzazione includono il rapporto P/N, che vede prevalere la mineralizzazione sull'immobilizzazione a valori superiori

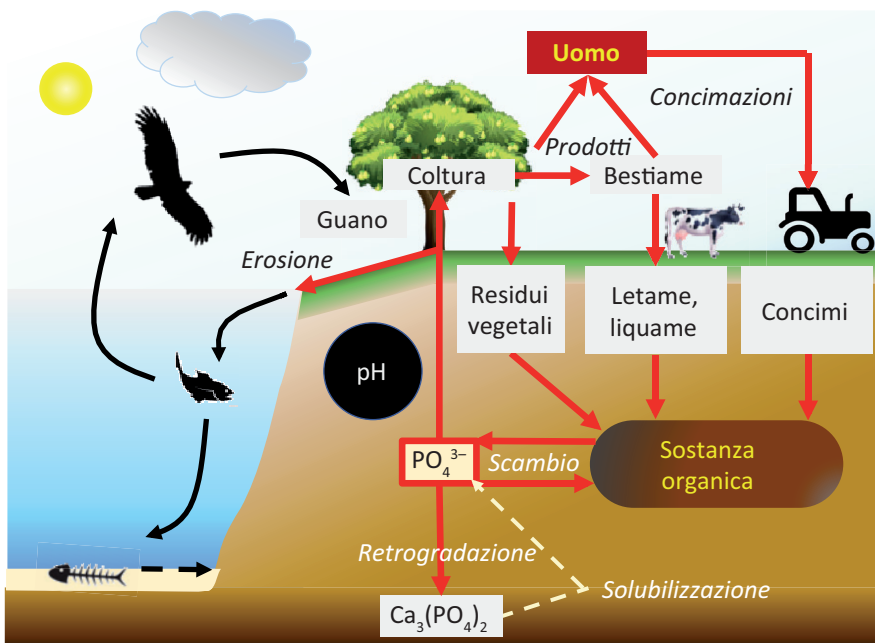


FIGURA 11.1.7
Ciclo del fosforo.

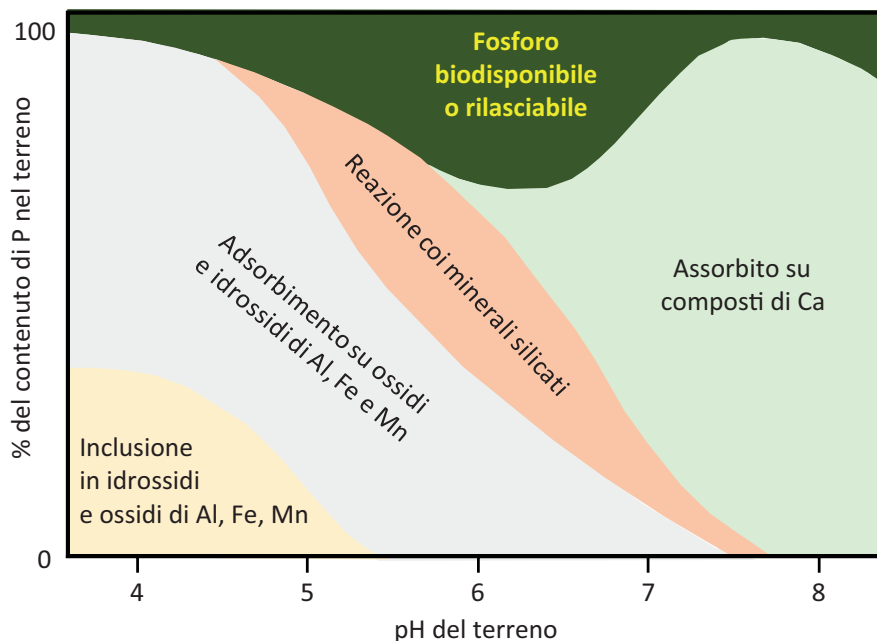


FIGURA 11.1.8
Influenza della reazione del suolo sul destino del fosforo inorganico apportato con i concimi fosfatici (fonte: Stevenson, 1986).

a 200 – 300, e la temperatura, che velocizza la mineralizzazione, ma solo quando supera i 40 °C, il che si verifica spesso negli ambienti tropicali.

A seconda che gli ioni idrogeno dell' H_3PO_4 siano del tutto o in parte sostituiti dal Ca, si può avere: fosfato monocalcico ($Ca(H_2PO_4)_2$), solubile in acqua, fosfato bicalcico ($CaHPO_4$), solubile in citrato ammonico, e fosfato tricalcico ($Ca_3(PO_4)_2$), praticamente insolubile. Il monocalcico è una fonte di fosforo subito disponibile per la pianta; il $CaHPO_4$, meno solubile, può essere liberato nel suolo dalle secrezioni acide delle radici e delle micorrize. Il fosfato tricalcico deve venir trattato con acidi forti per diventare solubile. I fosfati apportati sui terreni ricchi di carbonato di calcio si trasformano subito in fosfato tricalcico e precipitano (retrogradazione dei concimi fosfatici), mentre nei terreni acidi si formano fosfati di Fe o Al, anch'essi insolubili. Il pH del suolo svolge, dunque, il ruolo più rilevante sulla disponibilità del P per le piante, che è massima nei terreni con reazione compresa fra pH 5,5 e 7,2 (FIGURA 11.1.8).

L'assorbimento del fosforo viene coadiuvato dalle micorrize, soprattutto da quelle vescicolo-arbuscolari che interessano le radici degli alberi delle foreste temperate.

La mobilità dello ione fosforico non è mai così elevata quanto quella dei nitrati. Una buona parte di esso si trova nella sostanza organica o è trattenuto dalle cariche positive sugli spigoli dei cristalli argil-

losi. Rimane dunque fissato alle particelle di terreno e può essere veicolato per erosione verso i bacini di raccolta delle acque. Nel caso il bacino sia piccolo, i fosfati creano accumuli di nutrienti per le alghe che si moltiplicano rigogliosamente. Si verifica così il fenomeno dell'eutrofizzazione, consistente in un eccessivo sviluppo algale che intorbidisce l'acqua, facendo morire i pesci (FIGURA 11.1.9). Si stima che il 30% dell'inquinamento delle acque superficiali sia da attribuire alla distribuzione dei concimi fosfatici sui terreni agricoli.



FIGURA 11.1.9 Corpo idrico eutrofizzato con conseguente fioritura (blooming) algale.

L'humus contribuisce a rallentare la retrogradazione formando umo-fosfati, in cui il fosforo si trova in una forma più assimilabile. Per questa ragione, l'efficacia della concimazione fosforica aumenta se viene svolta assieme all'apporto di letame o su terreni sufficientemente dotati di sostanza organica.

11.1.3 IL CICLO DEL POTASSIO

Il potassio è contenuto nel suolo in quantità così elevate da superare l'insieme dei contenuti azotati e potassici. Solo nei terreni sabbiosi la disponibilità dell'elemento può rappresentare un fattore limitante le produzioni agrarie nei nostri climi. La sua massiccia presenza dipende dalla grande diffusione nel mantello terrestre dei minerali che lo contengono. Le riserve mondiali di potassio sono notevoli. I principali giacimenti sono situati in Canada, nei paesi dell'ex URSS e nell'Europa centrale, specialmente in Germania. Il 93% circa del potassio estratto è usato per la produzione di fertilizzanti, esportati dalle aree estrattive a tutte le parti del mondo. Ma non tutto il potassio dei concimi distribuiti è ugualmente disponibile per le piante. Quello

fissato tra i foglietti dei minerali argillosi (es, le illiti) non è facilmente utilizzabile. Lo è, invece, quell'1-2% che si trova nella soluzione circolante (potassio assimilabile) e quello adsorbito sui colloidi minerali e organici, sotto forma di catione potassico (K^+), detto potassio scambiabile (FIGURA 11.1.10). La restante parte è destinata a entrare nel sottosuolo o nell'idrosfera, da dove difficilmente può tornare nella rizosfera.

11.1.4 IL CICLO DEI MACROELEMENTI SECONDARI

Zolfo

Come l'azoto, il ciclo dello zolfo è molto complesso (FIGURA 11.1.11), interessando tutti i componenti dell'ecosistema (atmosfera, pedosfera, litosfera, biosfera e, non certo ultima, l'antroposfera) ed è contraddistinto da un numero di ossidazione variabile da -2 (FeS) a +6 (solfati).

Le forme in cui può trovarsi lo zolfo sono, pertanto, molte (più o meno ridotto od ossidato, soluto nell'acqua tellurica, gassoso in atmosfera, ecc.). Di grande importanza per le sue trasformazioni sono i

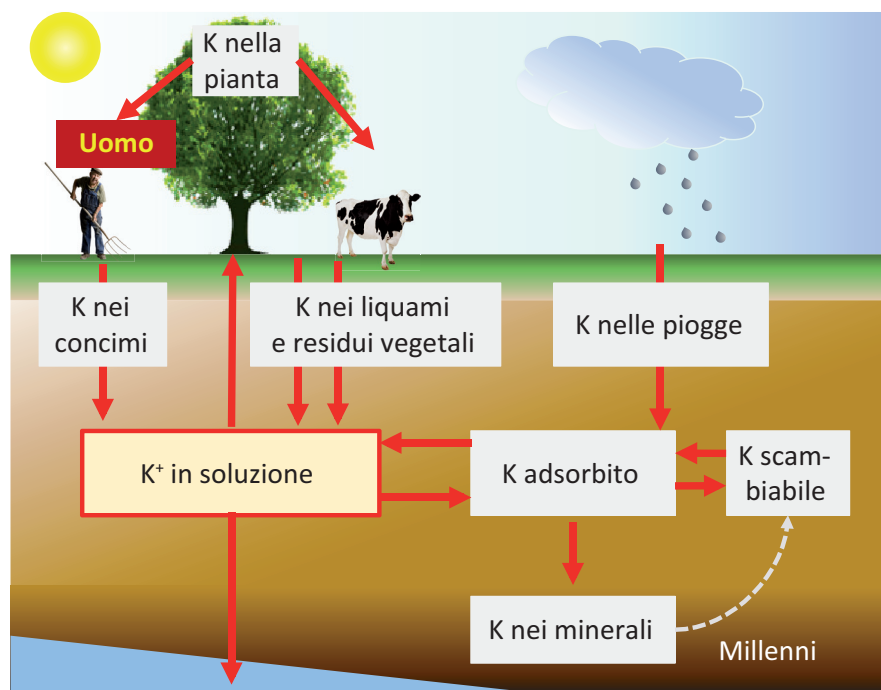


FIGURA 11.1.10
Ciclo del potassio in un agroecosistema.

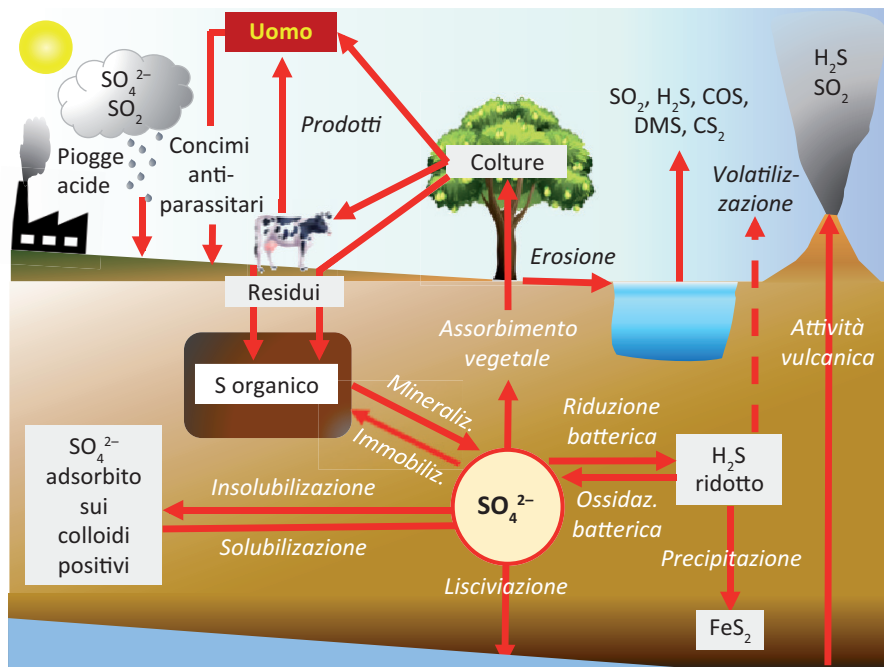


FIGURA 11.1.11
Ciclo dello zolfo.

microrganismi, sia nel terreno, che regolano le forme di zolfo immobilizzate o solubili in acqua, sia nell'idrosfera; ambiente riducente, ove i microrganismi riducono il solfato e provocano l'emissione di solfuro diidrogeno H_2S , dimetilsolfuro ($DMS = (CH_3)_2S$) o carbonio disolfuro (CS_2). Tutti questi gas, nell'aria, si trasformano rapidamente in SO_2 e SO_4^{2-} che acidificano le piogge. Se la volatilizzazione non avviene, nei vegetali si accumula H_2S , che è tossico. In forma organica lo zolfo entra nella composizione di molte sostanze di grande valore biologico, come gli aminoacidi solforati (cistina, cisteina e metionina), la biotina (vitamina H), la tiamina (vitamina B_1) e il coenzima A. Le quantità mediamente assorbite dalle piante sono molto variabili; si passa dai 50 kg ha^{-1} di anidride solforica assimilata dal tabacco, fino ai 155 kg ha^{-1} dell'erba medica. Nel suolo, il contenuto di zolfo dipende molto dalla reazione del terreno. Dalle radici viene prevalentemente assorbito come solfato disciolto nella soluzione circolante. L'ossidazione a solfati avviene a opera di numerosi batteri, quali le specie del genere *Thiobacillus* (aerobiche), *Pseudomonas* e *Arthrobacter* (anaerobiche). La riduzione, invece, viene svolta da *Desulfobivrio* e *Desulfotomaculum*. Una notevole importanza, tra gli input nel suolo, è svolta dalle eruzioni vulcaniche e dalle piogge acide. Le une di origine naturale, le altre causate

prevalentemente dall'attività industriale e trasportistica umana. I solfati, facilmente assorbibili, si riscontrano maggiormente in aree asciutte, arieggiate; le forme più ridotte nelle aree più umide o sommerse. Come output di zolfo dalla rizosfera si ha anche la lisciviazione dei composti solubili, il trasporto nei bacini dovuto all'erosione e la precipitazione della forma ridotta col ferro, la pirite (FeS_2).

Nella maggior parte dei terreni coltivati il contenuto di zolfo è superiore alla richiesta delle piante e gran parte dell'elemento assorbito dalle colture ritorna al terreno sotto forma di residui vegetali e animali. I sintomi di carenza da zolfo sono dunque rari e una concimazione con lo zolfo non è generalmente prevista. Peraltro, parecchio zolfo può giungere sui suoli coltivati attraverso i concimi fosfatici, che sono ricchi anche in solfati, nonché dall'uso di antiparassitari, molti dei quali sono composti solforati.

Calcio

Anch'esso è uno degli elementi più diffusi nell'ambiente e più necessari per la crescita delle piante. Se da un lato si trova in moltissimi minerali della litosfera, dall'altro risulta prezioso per le numerose azioni che esplica nella biosfera. Ad esempio, determina il pH dei protoplasti, accumulandosi nei vacuoli sotto forma di ossalato di calcio regola l'apertura stomati-

ca, entrando nelle cellule di guardia è un costituente primario delle membrane cellulari, ecc. Anche la sua importanza nel terreno è notevole, per il ruolo che gioca nei processi strutturali, nei meccanismi di scambio e nel potere tampone. Il suo dinamismo è evidente in pedologia, con ampie variazioni di concentrazione negli orizzonti del profilo, formazioni di crostoni, lisciviazioni e acidificazioni. Come per il fosforo, la sua mobilità e biodisponibilità è determinata dal pH del suolo. La sua presenza può essere eccessiva, ad esempio se satura troppo la capacità di scambio cationico, impedendo al suolo di trattenerne una sufficiente quantità di fitonutrienti. Il calcio è assorbito come catione bivalente Ca_2^+ e nei terreni neutri e alcalini, come sono prevalentemente quelli italiani, difficilmente risulta carente. Una sua eventuale carenza nei terreni acidi richiede una correzione del pH, eseguita usando vari composti del calcio.

Magnesio

L'elemento può derivare tanto da rocce sedimentarie, come la dolomia ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$), quanto vulcaniche, come il serpentino ($\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$). È richiesto dalle piante in misura minore del calcio, sebbene anch'esso partecipi alla sintesi di importanti composti biologici, quali la clorofilla, la pectina, la fitina e alcuni enzimi. Inoltre, svolge alcune funzioni nel metabolismo dei grassi e di regolazione della pressione osmotica.

Per la fertilità del suolo, è importante tener conto del rapporto Ca/Mg. Il calcio contribuisce alla strutturazione del suolo, quindi tende a migliorarne l'aerazione; il magnesio, invece, incrementa la coesione delle particelle, il che tende a ridurre la permeabilità del terreno, con rischi di asfissia radicale. Un rapporto Ca/Mg compreso fra 8 e 12 è ottimale. Di grande interesse è anche il rapporto tra magnesio e potassio (Mg/K) dato che un eccesso di K^+ può portare a un calo dell'assorbimento di magnesio. Il rapporto ideale, quando entrambi i contenuti sono espressi in mg kg^{-1} , è compreso fra 0,6 e 1,6.

I terreni italiani presentano concentrazioni molto variabili di magnesio. Quelli nordorientali, con matrice dolomitica, sono ricchi dell'elemento, mentre quelli dell'Italia centro meridionale, ricchi di potassio e calcio, ne sono spesso carenti.

I microelementi

I microelementi si trovano nel suolo in concentrazioni estremamente variabili e la loro presenza dipende soprattutto dall'origine del suolo e, in secondo luogo, da

particolari condizioni pedologiche, come la reazione, la sostanza organica, la permeabilità, ecc. Eventuali carenze si riscontrano per lo più in terreni autoctoni e si manifestano con sintomi ben visibili, su foglie, frutti, ecc.

Dei micronutrienti, più che il contenuto totale nel terreno, è importante rilevare la quantità nella forma disponibile all'assorbimento delle piante, che viene determinata con soluzioni estraenti standard.

In particolare, per i cationi

- in suoli non acidi ($\text{pH} > 6,5$) mediante estrazione con soluzione di DTPA/ CaCl_2 e TEA tamponata a pH 7,3 (metodo Lindsay e Norvell, 1978);
- in suoli acidi ($\text{pH} < 6,5$) mediante estrazione con soluzione di EDTA/ CH_3COOH tamponata a pH 4,65 (metodo Lakanen e Ervio, 1971).

e per gli ioni negativi:

- il B richiede un'estrazione con soluzione acquosa salina bollente;
- il Mo va estratto con soluzione di Tamm (Grigg, 1953)
- il Cl con estrazione in acqua

Il grado di reazione del suolo e la temperatura rappresentano le variabili più influenti la disponibilità della maggior parte dei micronutrienti.

Ferro

Tra i microelementi più importanti, si può citare il ferro che, in ambiente areato, si trova soprattutto come ione ferrico (Fe^{3+}). La sua presenza dipende principalmente dal lento rilascio dovuto alla disgregazione dei materiali che lo contengono, influenzata dalla sostanza organica, dall'umidità e dalla temperatura del suolo. È assorbito come ione bivalente o chelato in composti organici, che ne aumentano la mobilità ambientale. I suoi idrossidi sono importanti per le proprietà colloidali elettropositive, fondamentali nel regolare lo scambio anionico del suolo. Nelle piante il ferro è coinvolto in numerose reazioni catalitiche, che regolano i processi ossido-riduttivi, come la respirazione, la fotosintesi, la riduzione dei nitrati e solfati. In carenza di ferro non si forma la clorofilla. L'elemento è assorbito dalle radici come composto organico chelato, o ione bivalente. La forma trivalente è meno assimilabile. Essa è presente soprattutto in terreni alcalini, ricchi di calcare attivo, ove il ridotto assorbimento del ferro si manifesta con la clorosi ferrica.

Boro

Il boro è diffuso sotto forma di acido borico, borati e borosilicati. Nel terreno si muove soprattutto come

ione borico (BO_2^-). Nelle terre sciolte e acide viene facilmente dilavato. In tutte le piante è essenziale per la germinazione del polline, quindi nella fecondazione, per la formazione di fiori e frutti. Le sue concentrazioni dovrebbero essere pari a 2-80 mg kg^{-1} della sostanza secca delle foglie. Però contenuti eccessivi nel suolo (superiori a 5 g di boro solubile kg^{-1}) possono essere dannosi.

Manganese

Il manganese (Mn) proviene prevalentemente dalla disgregazione delle rocce. In forma bivalente è sia trattenuto dalla C.S.C. del suolo sia assorbito dalle piante, andandosi ad accumulare nelle foglie. Per la facilità con cui cede o accetta elettroni è uno dei principali elementi che partecipano alle reazioni redox nel terreno e nelle piante.

Zinco

Il contenuto nei terreni di zinco dipende dalla loro origine. L'assorbimento dell'elemento, che avviene sotto forma di catione bivalente (Zn^{2+}), è legato alle condizioni del terreno. Nelle terre ricche di calcio e di sostanza organica la sua disponibilità è ridotta. Nei vegetali entra nella composizione di fondamentali enzimi che partecipano alla formazione di alcuni aminoacidi (es. triptofano) e delle auxine. Tende ad accumularsi nei semi, la cui germinazione è limitata da una zinco-carezza.

Rame

Il rame partecipa, al pari del ferro e del manganese, alle reazioni ossido-riduttive del suolo mentre nei vegetali catalizza numerose reazioni. Come per lo zinco e molti altri microelementi, la disponibilità del rame (assorbito come Cu^{2+} o come forma chelata) è fortemente condizionata dal pH del terreno, nonché dal contenuto di sostanza organica. Il terreno alcalino e quello organico lo ritengono fortemente e la sua disponibilità risulta ridotta.

Molibdeno

Il molibdeno (Mo) proviene da rocce ferromagnesiche. Come il fosforo e il boro, la sua forma maggiormente attiva è lo ione molibdato (Mo_4^{2-}) e, come tale, viene assorbito dalle piante o trattenuto dai colloidali positivi del terreno, costituiti, prevalentemente, dalle particelle umifere.

Nickel

Microelemento che è stato da poco riconosciuto importante sia per l'attività enzimatica del suolo (è un costituente di enzimi, quali l'idrogenasi e l'ureasi) sia per alcune colture (le carenze di Ni si riflettono in cali di resa di alcuni cereali, come il frumento e l'orzo). Una gran parte del Nickel nell'ambiente agricolo è conseguente dell'attività umana (sottoprodotto delle fonderie, impianti di laminazione e industrie chimiche dei fertilizzanti) che ne causano anche una diffusa deposizione atmosferica.

Cloro

Il cloro è coinvolto nel processo fotosintetico che porta alla formazione dell'ossigeno molecolare, nel trasporto dei cationi e nella regolazione dell'apertura stomatica. In quantità adeguate è necessario alla vita delle piante, ma oltre certe soglie è nocivo, causando avvizzimenti per eccessiva traspirazione. L'elemento è presente nei terreni sotto forma di anione (Cl^-), generalmente incluso nella soluzione circolante. Proviene spesso dalle acque irrigue salmastre, che insteriliscono i terreni, e causano notevoli danni sulle colture sensibili. Barbabietola, cotone e colza sono tolleranti; grano, foraggere e patate si situano in posizione intermedia, mentre tabacco, pisello, fagiolo e altre leguminose sono decisamente sensibili. L'aggiunta di cloro è una parte integrante del piano di fertilizzazione di colture come la noce di cocco, le palme da olio e da datteri.

Bibliografia

Brady N., Weil R.R., 2017. *The nature and properties of soils*. 15th ed., Pearson education, Boston (USA). ISBN-10 0-13-227938-X.

Grigg, J.L., 1953. *Determination of the available molybdenum of soils*. N.I. Sci. Tech., A34, pp. 405-415.

Lakanen E., Ervio R., 1971. *A Comparison of Eight Extractants for the Determination of Plant Available Micronutrients*. Soils. Acta Agralia Fennica, 123, pp. 223-232.

Lindsay W.L., Norvell W.A., 1978. *Development of a Dtpa Soil Test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper*. Soil Science Society of America Journal, 42, pp. 421-428. <https://doi.org/10.2136/sssaj1978.03615995004200030009x>.

Masoni A., Ercoli L., 2010. *Azoto nel terreno*. In «Riduzione dell'inquinamento delle acque dai nitrati provenienti dall'agricoltura», Masoni A. (ed.), Felici Editore, Pisa, pp. 211-241. ISBN: 9788860193803.

Salisbury F.B., Ross C.W., 1994. *Fisiologia Vegetale*. Zanichelli, Bologna. ISBN: 8808098389.

Sequi P., 2006. *Fondamenti di chimica del suolo*. Pàtron, Bologna. ISBN: 8855528416.

Stevenson F.J., Cole A., 1986. *Cycles of Soil (Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrients)*. John Wiley and Sons, New York (USA). ISBN: 978-0-471-32071-5.

Taiz L., Zeiger E., Moller I.M., 2016. *Elementi di fisiologia vegetale*. Piccin – Nuova Libreria, Padova. ISBN: 8829927872.

Violante P., 2013. *Chimica e fertilità del suolo*. Edagricole, Bologna. ISBN: 978-88-506-5417-8.