

Elementi macronutritivi: C, H, O, N, P, K, S, Ca, Mg

Elementi micronutritivi: Fe, Mn, Cu, Zn, Cl, B, Mo

N, P e K sono i macroelementi di fertilità vegetale.

Azoto

Macroelemento più importante, 78% atmosfera, 1,5-3% sostanza secca delle piante, 1-2x1000 suolo (necessità concimi). Quest'ultima si suddivide in minerale (1-5% - unico disponibile alla pianta) e organico (95-99%).

L'azoto minerale ha diverse forme: Ammoniacale (Ione ammonio NH_4^+ solubilizzato in acqua), Nitroso NO_2^- (nitriti) e Nitrico NO_3^- .

L'azoto organico deve essere trasformato in azoto ammoniacale, ma soprattutto in azoto nitrico (mineralizzazione). 50% SO indecomposta, 50% SO umificata.

Ciclo dell'azoto

E' suddiviso in 4 fasi: mineralizzazione, azotofissazione, nitrificazione, denitrificazione.

1. La **Mineralizzazione** avviene per idrolisi delle proteine (ad amminoacidi) e deaminazione, attraverso quattro vie (in base al tipo di terreno):

- ossidativa – terreno ben areato con batteri aerobi – (amminoacido+ossigeno)
- riduttiva – terreni asfittici (inerti) – (amminoacido+ H^+)
- idrolitica (amminoacido+acqua)
- con eliminazione di ammoniaca (perdita gruppo ammoniacale e formazione doppio legame)

2. L'**Azotofissazione** avviene per opera di batteri e alche verdi-azzurre, che fissano l'azoto atmosferico in azoto ammoniacale. $\text{N}_2 \Rightarrow \text{NH}_3 \Rightarrow$ **amminoacidi**

E' un processo che comprende una serie di riduzioni, catalizzate dall'enzima **nitrogenasi**. Richiede 15 moli di ATP per ogni mole di N_2 fissato.

L'ossigeno inibisce le riduzioni ma può essere bloccato dalla proteina leg-emoglobina.

I microrganismi azotofissatori possono essere: liberi (non associati a piante – Azotobacter, ecc -) o simbionti (associati a determinate piante; cedono composti azotati in cambio di carboidrati – Rhizobium, ecc -).

3. La **Nitrificazione** è un processo ossidativo per cui si passa da NH_3 ad azoto nitrico. Consta di due fasi: nitrosazione (dal genere nitrosomas – 3 ossidazioni => ione nitroso – dunque acidifica il terreno) e nitrificazione (1 ossidazione => ione nitrico).

Le condizioni ottimali per questa fase sono: terreno ben areato, 30-35°C, pH sub-alcino.

4. La **Denitrificazione** è un processo di riduzione, da nitrati ad azoto molecolare o N_2O (protossido di azoto). Avviene dove non c'è sufficiente O_2 (terreni argillosi).

L'agricoltore deve stare attento a non perdere l'effetto della concimazione, se utilizza concimi con nitrati su terreni umidi (es riso).

Concimi azotati

Si suddividono in nitrici, ammoniacali, nitroammoniacali, ammidici e a lenta cessione.

1. Nitrici NO_3^- . Sono quelli a rapido effetto, apportati a terreni con presenza di vegetazione (di copertura).

a) **nitrate di sodio NaNO_3** (nitrate del Cile) titolo circa 16

b) **nitrate di calcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$** (più utilizzato ed economico, sintetizzato in laboratorio, utilizzato su terreni argillosi – il calcio migliora la struttura -) titolo circa 15

2. Ammoniacali NH_4^+ . Effetto un po' ritardato, apportati in presemina.

a) **solfo ammonico $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$** (forte azione acidificante, adatto a terreni italiani subalcalini) titolo circa 20-21;

b) **ammoniaca anidra NH_3** (titolo più alto 82%, è un gas => apportazione a -40°C liquefacendolo con costosissime attrezzature). **PRIMA SI IRRIGA, POI SI CONCIMA**

3. Nitroammoniacali. Azione sia immediata che ritardata (presenza di entrambi gli ioni).

a) **nitrate ammonico** NH_4NO_3 (rischio esplosione – solo aziende agricole certificate possono acquistarlo -, igroscopico) titoli 20-21 e 26-27

4. Ammidici. A lenta cessione perché devono passare ad ammoniacali e poi a nitrato.

a) **urea** $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (più usato in Italia, nel terreno subisce idrolisi catalizzata da enzimi extracellulari – ureasi -) titolo intorno a 46

b) **calcio cianamide** CaCN_2 (in commercio titolo 20-21 – mescolata con carbone perché sarebbe troppo igroscopica -, tra i più vecchi concimi sintetici)

5. A lenta cessione. Sempre più utilizzati perché il rilascio lento garantisce copertura per tutta la durata del ciclo. I più famosi sono i condensati urea-aldeidi (es Urea-formaldeide UF – tit 38).

Indice di attività

Valori da 40 a 100. Lenta cessione=> più alto. Indica la disponibilità di azoto nel tempo.

Calcolo $[(\text{N}\% \text{ insolubile in acqua a } 25^\circ - \text{N}\% \text{ insol in acqua a } 100^\circ)/\text{N}\% \text{ insol in acqua a } 25^\circ] \times 100$

Fosforo

Secondo macroelemento fondamentale, si trova nella SO (ATP, ADP, ecc) e nella **fitina** (sale misto). E' presente per lo 0,3-0,5% nella sostanza secca delle piante, per l' 1-2 x1000 nel suolo (metà origine organica e metà minerale).

Gli **apporti** di P al terreno derivano da SO, roccia madre, concimazioni; le **perdite** si hanno a causa delle asportazioni colturali, erosione, insolubilizzazione (precipita => poca disponibilità).

Subisce la cosiddetta **fissazione** (non sarà disponibile come fosfati di Fe, ma di Ca – terreni subalcalini -).

Le forme di P assimilabili dalle piante sono sotto forma di anioni H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} => H_3PO_4 per i terreni acidi, HPO_4^{2-} per i basici, ed entrambi per i neutri.

Il metabolismo si mantiene grazie al riciclo, che consiste nel rilascio degli **enzimi fosfatasi** (acide e alcaline, in base al pH), da parte di microrganismi e piante. Questi enzimi mineralizzano il fosforo.

Concimi fosfatici

Si suddividono in fosforiti, perfosfati e scorie di Thomas.

1. Fosforiti $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$. Azione a lungo termine, utilizzati come base dei concimi fosfatici. Titolo intorno a 27

2. Perfosfati. Più utilizzati.

a) **minerale** (più usato ed economico, fosfato monocalcico e bicalcico, presenza di zolfo derivante da acido solforico) Titolo 18-21

b) **triplo** (molto più costoso) Titolo 44-48

c) **d'ossa** (scarsamente usato, deriva da frantumazione ossa di animali macellati) Titolo 15-20

3. Scorie di Thomas, Di colore giallo scuro, sono un sottoprodotto della defosforazione della ghisa, adatte a terreni acidi. Titolo 16-18

Potassio

Nel terreno 0,5-2% (10 volte in più di N e P). Suddividibile in primario >90%, solubile, forma fissata e forma scambiabile, con l'1-2% del totale disponibile alla pianta.

E' presente come catione K^+ nella soluzione circolante.

Pregi: regola la permeabilità delle membrane cellulari, catalizza la sintesi degli zuccheri e grassi, regola l'equilibrio acido-base, garantisce resistenza ad avversità ed all'allettamento dei tessuti meccanici della pianta, aumenta la turgescenza cellulare, migliora la consistenza e il sapore della frutta.

Fenomeno "consumo di lusso", per il quale si consuma K oltre le necessità da parte di alcune piante (potassofile: es patata, tabacco, ecc)

Concimi potassici

Si apportano più che altro in serra. Si suddividono in Cloruro di K, solfato di K, nitrato di K e salino potassico.

1. Cloruro di Potassio KCl. Cloro in eccesso = tossico. Titolo 60-62

2. Solfato di Potassio K_2SO_4 . Più usato e costoso. Apporto di K e S, a terreni subalcalini. Tabacco e vite, irrorazioni fogliari. Titolo 50-52

a) **silvite** (minerale, macinata si utilizza come concime)

3. Nitrato di Potassio KNO_3 . Reazione neutra. Alla vite, per irrorazione fogliare. Titolo 44-46

4. Salino Potassico. Dai residui di barbabietola. Terreni acidi. Nella produzione c'è un passaggio in cui si forma la melassa, ricca di sali di potassio, che viene scartata. Titolo 38-40

Zolfo

La pianta lo assimila sotto forma anionica SO_4^{2-} . Deriva da minerali, SO, fertilizzanti e piogge acide. La richiesta delle piante è circa 2/3 quella del fosforo. Nel terreno è presente 0,1-4 x1000, nei terreni torbosi 16 x1000. Si producono le **arylsolfatasi**.

Non esiste un concime che dia solo zolfo, ma questo fa parte di altri concimi (solfato di ammonio, perfosfati, solfato di potassio, salino potassico).

Calcio

0,3% terreni acidi, 25% calcarei. Assimilato sottoforma di catione Ca^{2+} .

E' contenuto in molti concimi (calcio cianammide e concimi fosfatici visti).

Magnesio

Costituente fondamentale della clorofilla. 0,05-5% nel terreno.

Concime più usato è solfato di magnesio.

Ferro

Molto presente nel terreno, soprattutto come ossido e idrossido. Poco assimilabile. Catalizzatore nelle sintesi di clorofilla.

Fertilità

Attitudine del terreno a produrre, riferito al sistema suolo-pianta.

Fattori naturali: clima (mollisuoli), giacitura (pianura) e composizione organica (r madre, SO, ecc).

Fattori antropici: es terreno argilloso; fertilità migliorata da lavorazioni e concimazioni (>% elementi disponibili)

Fertilità chimica (presenza di micro e macroelementi), **fisica** (tessitura e struttura) e **biologica** (macro, meso e microfauna)

Fertilizzante è qualsiasi sostanza che aumenti la capacità produttiva di un terreno.

1. Concimi. Apporto elemento chimico (fertilità chimica).

2. Ammendanti. Fertilità fisica.

a) **sabbia:** terreno troppo argilloso, con acqua dolce

b) **argille:** terreno troppo sabbioso; possono apportare anche elementi chimici

c) **torba:** simile all'humus, parzialmente decomposto, utilizzato nei vivai. Calciche o acide.

d) **letame:** diversi elementi di fertilità, ma dà problemi non maturo (elementi tossici concentrati)

e) **compost:** moderno, ricavato da diversi rifiuti. Compost verde, RSU, da salse di olive.

3. Correttivi. Correzione pH (alcalinità e acidità).

a) **calcitazioni** Ca su terreni acidi

b) **solfatazioni** S su terreni alcalini

4. Matrici organiche. Sottoprodotti industriali (bestiame e derivati – pollina, sangue secco, ecc -)

CONCIMI NON A CONTATTO CON ALTRI E NON APPORTI CONTEMPORANEI
 Concimazione di fondo: P e K; dura mesi o anni perché non vengono lisciviati velocemente.
 Concimi composti: uniti due o tre dei principali elementi (N, P e K)

1. binari

a) **fosfato biammonico** $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Caro e usato nella semina.

b) **polifosfato di ammonio**

c) **nitrate di potassio** KNO_3 . Concimazione di soccorso fogliare, ma caro.

2. ternari

a) **10-10-10**

b) **Nitrophoska**: da poco nel commercio, una parte di N è a lenta cessione (formaldeide)

Campionamento del suolo

Fondamentale per analizzare. Si compongono campioni omogenei (dopo aver eliminato la SO nettamente distinta). Da osservare colore, consistenza, vegetazione.

Si prendono almeno **tre campioni** per uno stesso appezzamento omogeneo, per poi fare la media dei tre. Si abbiano campioni separati e miscelati (analisi di controllo e caratterizzazione). Si lavora su g e mg. In laboratorio, si frantuma manualmente per poi lasciar seccare all'aria; si setaccia con maglie di 2mm di diametro e si eliminano i residui organici superflui.

Per ottenere un campione omogeneo e rappresentativo è necessario: definire l'epoca del campionamento (dopo la raccolta più SO, dopo concimazione quantità nutrienti falsate, ecc), individuare zona di campionamento, definire il numero e la ripartizione dei campioni (sub-campioni), stabilire profondità e modalità prelievo, formare il campione mediato dei sub-campioni.
 Attrezzatura: **trivella a sonda, vanga**. Secchi, sacchetti di nylon resistenti. Teli di plastica. Penne ed etichette.

NON CAMPIONARE ZONE DI CONFINE => ALMENO 5m DI BORDO

1. Individuazione della zona.

a) **analisi di caratterizzazione**: la zona deve avere caratteristiche più possibile omogenee rispetto alle fertilizzazioni, ecc.

b) **analisi di controllo**: alterazioni tipo inquinanti o concimazioni sbagliate.

2. Modalità.

a) **sistematica**; b) **non sistematica a X o W**; c) **irregolare/random**.

3. **Profondità**. Dipende dalla coltura e dal terreno stesso. In generale 25 cm. Per analisi enzimatiche 10-15 cm.

a) terreni arativi 60 cm

b) terreni a prato/pascolo 10-15 cm

Principali analisi sul terreno

1. **Tessitura**. Ideale, Franco: sabbia 60%, limo 15-20%, argilla 15-20%.

2. **pH**. Italia da 5 a 9. Ideale, sub-alcalino.

3. **Sostanza organica**. Minimizzazione dei lavori per mantenere la SO più stabile (umificata).

4. **Capacità di Scambio Cationico**. Da tessitura ed SO si riesce a prevedere. Ideale, intorno a 20.

5. **Calcare Totale**. Per via gas volumetrica. Se >10% si calcola il Calcare Attivo; se anche questo è >10% si prendono provvedimenti (es portainnesti resistenti). pH 5 e calcare totale 20% è un'analisi falsa!

6. Elementi di fertilità.

a) azoto: **metodo di Kirdal** (si distilla l'ammoniaca e si risale alla quantità di N)

b) forforo: **metodo Olsen** (estrazione con bicarbonato a pH 8,5 e spettrofotometro)

c) potassio: terreno in soluzione con acetato, poi si va all'assorbimento atomico.

7. **Frazioni della sostanza organica**. Umina, acidi fulvici e acidi umici.

8. Salinità.

9. **Mesoelementi** (Ca, Mg, S e Fe) e **Microelementi** (gruppo prostetico degli enzimi – es Fe -)

10. **Presenza di sostanze xenobiotiche** ("straniere")

11. Test enzimatici.

Qualità del suolo

Il suolo ha un'importanza fondamentale per la vita sulla Terra, in quanto rappresenta il 95-99% della biodiversità. Questa garantisce la vita e, perché si mantenga, è obbligatoria la sua.

Il suolo perde qualità con: precipitazioni violente, passaggio di mezzi pesanti, riduzione della porosità, urbanizzazione, irrigazione salinica, concimazioni sbagliate o esasperate, diminuzione SO e biodiversità.

La **biodiversità** può essere definita come un insieme dinamico e approfondita:

1. **Diversità ecologica:** definisce il numero di ecosistemi, habitat e comunità biologiche.
2. **Diversità della specie:** definisce il numero (richness) e l'abbondanza (evenness) delle specie.
3. **Diversità funzionale:** definisce i processi biochimici, fisiologici ed ecologici in una nicchia.
4. **Diversità genetica:** definisce la variazione di geni e genotipi all'interno di una specie.

La qualità del suolo è un ramo della biologia che si è evoluto negli anni. Oggi si definisce come la **Capacità di funzionare all'interno di un ecosistema nel sostenere la produttività biologica, mantenere la qualità dell'ambiente e promuovere la salute degli esseri viventi.**

Può essere **intrinseca** (proprietà statiche) o **dinamica** (in base ad interventi esterni).

ISQ inherent soil quality (dipende da Porosità, Nutrienti, Condizioni fisiche, Condizioni chimiche)

Le componenti fondamentali della qualità del suolo sono:

1. **Resistenza.** Capacità di opporsi a una perturbazione, continuando a funzionare.
2. **Resilienza.** Capacità di recuperare post-perturbazione.

Entrambe dipendono dal clima e dalla stessa perturbazione, oltre che dal terreno stesso e dalla cura dell'uomo.

Fondamenti di Biorisanamento

La molecola **DDT (Dicloro-difenil-tricloro-etano)** è una molecola persistente, cioè non si degrada.

La molecola **TCDD (Tetraclorodibenzodiossina)** è una diossina molto tossica – diserbanti -.

E' xenobica una sostanza la cui struttura è estranea ai sistemi biologici e, non essendo riconosciuta dagli enzimi presenti in natura, si accumula nell'ambiente. E' in dosi superiori rispetto a quelle naturali.

L'inquinamento deriva generalmente dallo smaltimento sregolato di rifiuti pericolosi, uso sconsiderato di varie sostanze, da accidentali sversamenti di liquame, ecc.

L'operazione più importante è la prevenzione: avere regole nella produzione, nel trasporto, nell'immagazzinamento e nell'uso di "certe sostanze".

Le sostanze inquinanti sono:

1. **PCB (Policlorobifenili).** Vernici e antiruggini.
2. **Pesticidi.** Fungicidi, insetticidi, diserbanti.
3. **Metalli pesanti.** Elementi con densità $>5 \text{ g/cm}^3$. Più tossici cromo 6, cadmio, mercurio e piombo
4. **Derivati del petrolio.** Benzina, kerosene, gasolio.

Termini

Nocivo: rischi limitati per la salute.

Tossico: rischi gravi, acuti o cronici e anche la morte.

Cancerogeno: cancro o aumentarne la frequenza. Es amianto.

Teratogeno: malformazioni congenite non ereditarie o aumentarne la frequenza. Es diossina.

Mutageno: difetti genetici ereditari o aumentarne la frequenza.

-

Biodegradabili: facilmente degradabili dai cicli naturali. L'effetto inquinante finisce con la trasformazione.

Persistenti: struttura sconosciuta ai sistemi biologici; difficilmente degradabili => persistenza che può causare la loro diffusione.

Recalcitranti: resistono alla degradazione e possono manifestare gravi fenomeni di accumulo. Le sostanze xenobiche possono essere **Mineralizzate** (degradazione totale) o **Trasformate** (parziale). La biodegradabilità dipende da fattori **intrinseci** (struttura chimico-fisica e concentrazione della sostanza) ed **extrinseci** (parametri chimico-fisici del terreno). La **biodisponibilità** di una sostanza è quella sua frazione che può essere utilizzata dai microrganismi. Più è attaccabile, più è biodisponibile.

I microrganismi possono essere **indigeni** (isolabili in laboratorio), **isogeni** (estranei alla matrice inquinata) o **OGM** (modificati per aumentare le capacità degradativa).

Il **biorecupero** è il processo di raccolta e rimozione degli inquinanti tossici da parte di enzimi degradativi e piante.

La **detossificazione** è il processo per il quale si provoca la variazione strutturale in una molecola rendendola meno tossica e quindi meno dannosa.

In Italia vige la **legge n°152 del 3 aprile 2006 norme in materia ambiente**. Eccede in burocrazia.

Parte III: lotta alla desertificazione e tutela acque.

Parte IV: rifiuti e bonifica.

Parte V: aria ed emissioni.

Parte VI: tutela risarcitoria contro i danni ambientali.

Classificazione degli interventi di biorisanamento

1. In situ. Nello stesso posto, senza movimento terra, per contaminazioni da prodotti petroliferi.

a) **natural attenuation:** meno costoso (analisi parametri, attento monitoraggio => corso spontaneo alla natura)

b) **bioventing:** trivellazioni, aria in pompe a vuoto e nutrienti e umidità per attivazione microflora => si aspirano le molecole complesse di inquinanti

c) **biosparging:** diversi pozzi che penetrano fino alle falde; aria per muovere e ossigenare la matrice inquinata; dopo la degradazione le sostanze tossiche si aspirano

d) **barriere microbiologiche:** nella zona satura del terreno, per disinquinare le falde.

2. Ex situ. Bonifica post-movimento terra.

a) **on site:** viene rimosso il terreno per essere trattato temporaneamente. **Landfarming:** la matrice si estrae e posta su uno strato sabbioso con una rete drenante posta su uno strato argilloso impermeabile. Viene continuamente arata, ossigenata, irrigata con nutrienti.

b) **off site:** impianto di trattamento lontano dalla zona da bonificare (costo maggiore). **Biopila:** suolo accumulato in pila alta 3-4 metri, in cui si immettono tubi per aria, acqua e nutrienti; si copre con teli per l'umidità. **Bioslurry:** materiale trasferito in un reattore controllato nei parametri. Ottimo per sostanze difficilmente biodegradabili. Alti costi.

I parametri chimici e fisici per un ottimale e veloce: ossigeno, macro e micronutrienti, umidità, temperatura, pH ottimizzato, porosità, SO, biodisponibilità dell'inquinante.

Stimolo sostanze inquinanti:

1. Bioavailability. Per aumentare la biodisponibilità; aggiunta detergenti pre-risanamento.

2. Bioenhancement. Fare moltiplicare le popolazioni microbiche indigene.

3. Bioaugmentation. Preparazione inoculi costituiti da microrganismi selezionati.

4. Biostimulation. Fornire N e P in rapporti ben precisi rispetto al carbonio.

Titolo concime

È la presenza percentuale dell'elemento scelto. Es Titolo 20 => 20kg di N su 1q di concime

L'azoto si esprime come elemento semplice N

Il forforo si esprime come P_2O_5 anidride forforica

Il potassio si esprime come K_2O ossido di potassio/potassa

Nel titolo di un composto ternario compaiono 3 cifre che corrispondono ai rispettivi titoli di N, P e K

Per calcolarlo **PM molecola concime : PM macroelemento nella molecola = 100 : titolo**