

CICLO DELL'AZOTO (ciclo biogeochimico)

L'azoto è uno degli elementi nutritivi essenziali per la crescita delle piante. E' importante valutare la sua concentrazione nel suolo e non la sua presenza, perché può essere disponibile ma non assorbibile.

Il ciclo dell'azoto è il più complesso dal punto vista dei sottocicli che lo compongono; esso parte con la **fissazione biologica** di *azoto atmosferico* (N_2), che viene trasformato in *azoto ammoniacale* (NH_3) e termina con la **denitrificazione**, cioè il passaggio da *nitrato* (NO_3^-) ad *azoto atmosferico* (N_2).

La maggior parte di Azoto si trova in atmosfera, quindi N_2 è il principale serbatoio di azoto (93,8%) a seguire troviamo azoto in quantità nella litosfera (6,2%) poi nell'Idrosfera (0,04%) e nella biosfera (0,09%).

Nel mondo il consumo di Azoto è aumentato notevolmente ma se prendiamo in considerazione gli Stati Uniti il consumo non è aumentato perché beneficiano di Azoto già da molti anni (dagli anni '60) in quanto hanno iniziato prima ad adoperarlo.

ISOTOPI DELL'AZOTO

L'azoto ha due isotopi stabili: $^{14}N \rightarrow$ presente in natura maggiormente
 $^{15}N \rightarrow$ presente meno

Essi differiscono per la presenza di un neutrone in più.

Isotopi = sono uno dei diversi tipi di atomi dello stesso elemento chimico, ciascuno con una diversa massa atomica (numero di massa).

Gli isotopi di un elemento hanno nuclei con lo stesso numero di protoni (lo stesso numero atomico) ma numeri diversi di neutroni, pertanto gli isotopi hanno numero di massa diversi.

Anche il **carbonio** ha due isotopi stabili: ^{12}C e ^{13}C così come l'idrogeno: 1H 2H .

L'**ossigeno**, invece, presenta 3 isotopi stabili: ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O .

Lo **zolfo** presenta 4 isotopi stabili: ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S .

Gli isotopi sono importanti per capire i processi.

Le piante usano tre meccanismi fotosintetici: C3, C4 e CAM.

Una pianta C4 è ricca di ^{13}C (carbonio 13) rispetto ad una C3 quindi arricchisce maggiormente il suolo di ^{13}C .

Fotosintesi (non la chiede)

E' il meccanismo biochimico mediante il quale piante a partire da luce solare, acqua e CO_2 producono composti organici e liberano ossigeno. Nella prima fase la luce solare viene assorbita dalla clorofilla e convertita in energia chimica (ATP), nella seconda fase, ad opera di diversi enzimi, la CO_2 viene convertita in carboidrati. In relazione alle reazioni che avvengono in questa seconda fase le piante si distinguono in C3 e C4 adatte a crescere in ambienti diversi.

FORME AZOTATE

Azoto (gas) N_2

Non è disponibile per le piante

· Azoto (N) organico

Presente nel suolo intorno al 98%, è costituito da una miscela di composti contenenti azoto (amminoacidi, proteine, amminozuccheri ecc..) e non è disponibile per le piante.

· Ammonio (NH_4^+) (azoto ammoniacale) forma ionica

E' un catione attratto dalle superfici cariche negativamente ed è disponibile per la nutrizione delle piante che lo assorbono attraverso lo scambio ionico.

· Nitrato (NO_3^-)

E' un anione che viene respinto dalle superfici cariche negativamente ed è disponibile per la nutrizione delle piante.

· Ammoniaca (NH_3)

E' un gas che si solubilizza nella fase liquida del suolo da NH_4OH e, in forma NH_4^+ è disponibile per la nutrizione delle piante.

· Forme azotate come protossido di Azoto (N_2O) e monossido di Azoto (NO)

Si formano nella denitrificazione e sono potenti gas serra che non servono per la nutrizione delle piante.

N.B → Ammonio e nitrato sono le uniche forme che le piante sono in grado di assorbire. Le altre forme di azoto devono essere trasformate, mineralizzate per essere disponibili.

Quindi, non c'è un problema di presenza di azoto ma di disponibilità.

Il 98% di Azoto totale presente nel suolo si colloca nei diversi pool:

- Biomassa microbica → % di azoto organico totale 4-6
 - Frazioni poco stabili → % di azoto organico totale 6-10
 - Frazioni di media stabilità → % azoto organico tot. 3
 - Frazioni molto stabili → % azoto organico totale 50
- Tutti contribuiscono alla mineralizzazione dell'Azoto in quantità diverse.

PRINCIPALI TRASFORMAZIONI DELL'AZOTO NEL SUOLO

1. Fissazione (inizio ciclo)
2. Mineralizzazione
3. Immobilizzazione
4. Volatilizzazione
5. Nitrificazione
6. Lisciviazione
7. Denitrificazione (chiusura ciclo)

1) FISSAZIONE AZOTO

Azoto fissazione Biologica di tipo simbiotico

E' il processo che porta da azoto atmosferico (N_2) ad azoto ammoniacale (NH_3): $N_2 \rightarrow NH_3$ disponibile per le piante.

La fissazione biologica di tipo simbiotico avviene ad opera dei microrganismi rizobi che fissano l'azoto.

Essi necessitano di un complesso enzimatico: la **Nitrogenasi** che rompe il triplo legame N-N che è molto stabile.

Insieme a questo enzima, negli azoto fissatori simbiotici, c'è un'altra molecola: **Leghemoglobina**, che è una molecola simile all'emoglobina e che ha ruolo di assorbire l'azoto molecolare che si trova nella nitrogenasi.

E' fondamentale che ci sia la leghemoglobina a protezione della nitrogenasi perché gli elettroni sono attratti dall'ossigeno molecolare e questo deve stare fuori, non deve essere attratto.

La leghemoglobina è responsabile della colorazione rosa dei batteri azoto fissatori.

I rizobi hanno una relazione simbiotica con le leguminose (simbiosi mutualistica): i rizobi vengono quindi ospitati dalle radici delle piante, le quali traggono vantaggio da questa "invasione" perché i rizobi procurano azoto in cambio di zuccheri, quindi nutrienti.

I batteri azoto fissatori non sono solo simbiotici, possono esserci anche batteri azoto fissatori non simbiotici, ad esempio l'*Azotobacter* e le alghe blu e verdi.

NITROGENASI (Mo-nitrogenasi)

E' appunto l'enzima in grado di rompere il triplo legame N-N.

E' un metallo-enzima ed è costituito da Molibdeno; la nitrogenasi è una Molibdeno-proteina.

Questo enzima caratterizzata il molibdeno come elemento essenziale non per la pianta ma per l'azoto fissatore che ha bisogno di questa proteina Molibdeno perché se non ci fosse il Molibdeno la molecola di N_2 non procede con la sua riduzione.

La nitrogenasi (proteina con struttura quaternaria) è formata da due unità proteiche quindi sono due proteine a formare la struttura della nitrogenasi.

E' un metallo-enzima perché abbiamo:

- **Proteina 2: Ferro-nitrogenasi** → Il ferro è il metallo che caratterizza la proteina 2

- **Proteina 1: Ferro-Molibdeno-nitrogenasi**

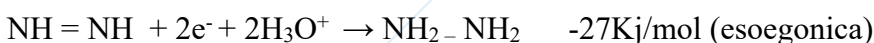
La proteina 2 precede la proteina 1, la quale trasporta elettroni alla proteina 2 nella quale avviene la riduzione dell'azoto elementare N_2 .

Per far sì che tutto ciò avvenga bisogna che le proteine siano attivate da ATP (energia chimica) per diminuire il potenziale redox della proteina 2 e permettere il trasferimento di elettroni alla proteina 1.

→ Gli elettroni si trasferiscono da molecole con un potenziale redox più elettronegativo verso valori positivi.

Quando parliamo di riduzione con passaggio di elettroni dell'azoto è evidente che l'azoto elementare ha come numero di ossidazione 0 mentre, l'ammoniaca ha come numero di ossidazione -3, quindi per ogni atomo di azoto avrò la necessità di 3 elettroni per compiere la sua riduzione, quindi trattandosi di una molecola di azoto N_2 avrò necessità di 6 elettroni (perché 3×2) per ogni molecola di N_2 ridotta.

Gli elettroni vengono trasferiti alla proteina 2 che consente la riduzione dell'azoto, il quale viene legato al Molibdeno e, di conseguenza si ha la riduzione con la formazione di 2 molecole di ammoniaca. Dopodiché, la nitrogenasi è pronta per essere nuovamente ridotta.



Reazione endoergonica – richiede energia

Reazione esoergonica → libera energia

Il passaggio da N_2 a $2NH_3$ è composto da 3 step, il primo è fortemente endotermico perché per attivare il primo processo ci vuole energia mentre gli altri due producono energia.

Il bilancio finale è positivo, quindi è una reazione esoergonica nel suo insieme.

Per ridurre il potenziale redox della proteina 2 ci vogliono 12 moli di ATP e 6 elettroni per ridurre una molecola di N_2 ad NH_3 .

Ci vuole quindi energia chimica, cioè ATP e potere riducente.

La **leghemoglobina** è fondamentale per proteggere questo sistema perché se ci fosse ossigeno molecolare, questo sarebbe molto più attraente di queste molecole in termini di potenziale redox e ciò vorrebbe dire perdere gli elettroni quindi si protegge la nitrogenasi con la leghemoglobina.

Fissazione biologica di azoto in ecosistemi differenti in ordine di grandezza

ecosistemi	Kg di azoto per Ha all'anno
- Terreni lavorati	7-28
- Pascolo (senza leguminose)	7-114
- Pascolo con leguminose	73-865
- Foreste	58- 594
- Riso	99

Nei terreni lavorati ci sono batteri azoto fissatori non simbiotici, ciò vuol dire che anche il terreno è in grado di fissare azoto con una certa quantità.

I pascoli con le leguminose ne fissano grandissime quantità così come le foreste.

A seconda dell'azoto fissato gli interventi di concimazione saranno diversi.

La vite non è un'azotofissatrice, è una pianta C3 che può contare di un po' di azotofissazione nel terreno e, normalmente, la vite ha bisogno di azoto come apporti esterni in fase di allevamento poi in fase di produzione si fanno colture di favino, quindi inerbimento, nell'interfilare e il sovescio.

Il favino è molto efficace come fissatore dell'azoto.

Fissazione chimica

Può avvenire anche naturalmente durante i temporali con le scariche elettriche. E' un fenomeno che avviene in condizioni con elevate temperature e pressione che consente questa reazione di azoto atmosferico N_2 in azoto disponibile per le piante.



Chi ha compreso l'importanza di arrivare ad una fissazione industriale dell'azoto sono stati Haber e Bosch che hanno messo a punto un processo che mette insieme l'idrogeno H_2 e l'azoto N_2 per formare $2 NH_3$.

N.B I rizobi non lavorano a pH acidi (<5,4) e l'azoto fissazione alza il pH.

Se il suolo ha pH da 6,5 in su il potere tampone contrasta l'acidificazione.

Il processo di azoto-fissazione acidifica quindi va bene nei suoli neutro-basici, qualche problema c'è nei suoli acidi.

2) MINERALIZZAZIONE (o ammonificazione)

La mineralizzazione è il processo che avviene nel suolo e che agisce sulla sostanza organica (perché riguarda le molecole organiche) ed è operato dai microorganismi.

Il processo di mineralizzazione, a livello di azoto, comporta la formazione dello Ione ammonio a partire dalla sostanza organica.

N.B Se la mineralizzazione riguarda l'azoto produrrà (NH₄) ammoniaca.

Se, invece, riguarda il carbonio produrrà CO₂, se riguarda lo zolfo avremo la produzione di solfato.

I legami covalenti tengono insieme la struttura, questi legami hanno energia che può in parte essere recuperata ATP dai microorganismi che smontano la componente organica perchè necessitano di energia.

I microrganismi non rilasciano rifiuti, in particolare i batteri, quindi sono in grado di chiudere il ciclo degli elementi.

I rifiuti sono, di fatto, la sostanza organica che utilizzano le piante e il suolo.

La mineralizzazione riguarda la decomposizione della sostanza organica ad opera di microorganismi, che sono eterotrofi perchè usano la sostanza organica come fonte energetica.

I microorganismi sono rappresentati fundamentalmente da batteri e funghi:

i batteri che prediligono ambienti neutro-basici (calcarei) e i funghi, invece, prediligono ambienti acidi.

Ciò significa che in suoli neutro-alcasini non è che non ci siano funghi ma non sono nel loro habitat preferito e stessa cosa vale per i batteri se si trovano in ambienti acidi.

La capacità dei microrganismi di smontare la sostanza organica e rilasciare azoto in forma ammoniacale dipende da alcuni parametri:

RAPPORTO C/N → carbonio-azoto (è uno dei principali)

Si fa l'analisi, si determinano le concentrazioni di azoto presenti e si fa il rapporto, quando il rapporto C/N è di circa 10 vuol dire che nel suolo si raggiunge un equilibrio tra i composti carboniosi e azotati; quindi ci saranno 10 atomi di carbonio ogni atomo di Azoto.

Se il suolo ha l'1% di carbonio, avrà l'1 per mille di azoto.

Intorno all'1-4% di azoto in forma organica, che è il 98% dell'azoto totale nel suolo, può essere mineralizzato, quindi perdiamo, di fatto, sostanza organica che però ci rilascia un po' di azoto, in termini complessivi circa 60-80 Kg Ha/anno.

Quindi, ogni anno il suolo ci rilascia azoto, se aggiungo sostanza organica, che contiene anche azoto aumento questa quota; se apporto, ad esempio, foglie o legno di pioppo che è costituito da cellulosa (che è un polimero del glucosio, il quale non contiene azoto) vuol dire che la lignina è povera di azoto se, invece, aggiungo il legno di altre piante, come le leguminose, l'apporto aumenta.

La mineralizzazione interessa la sostanza organica sia fresca che stabile; la sostanza organica presente nel suolo è molto spostata sulla stabilità, cioè saranno composti organici molto recalcitranti alla mineralizzazione (per nostra fortuna), perchè così ci possiamo permettere di commettere errori, possiamo gestire in modo tranquillo.

Pertanto, avremo sostanza organica fresca che si comporterà in maniera diversa rispetto alla sostanza organica stabile e cioè, se apporto materiali che contengono proteine, amminoacidi, ammino-zuccheri, lipidi, cioè biomolecole non stabilizzate, avremo una mineralizzazione rapida; se invece avremo sostanza organica con più composti lignificati, con più composti fenolici, cere, quindi con più macromolecole di struttura complessa, avremo la velocità di mineralizzazione più lenta, quindi una foglia si degraderà più velocemente rispetto ad un rametto.

Se apportiamo al suolo sostanze umiche, l'humus che è composto da molecole stabili, saranno molto più recalcitranti nella loro degradazione, tanto più che la degradazione delle sostanze polifenoliche deve essere operata dai funghi, quindi, se sono in un suolo neutro basico, calcareo, i funghi sono molto scarsi e quindi avrò più difficoltà a degradare le sostanze umiche perchè composte da componenti polifenoliche.

Rapporto C/N → è un'analisi poco costosa; si fa il rapporto e vengono dei risultati:

Quando $C/N = 20$ cioè 20 atomi di carbonio su un atomo di azoto, avremo che la liberazione di azoto da quella matrice avverrà in maniera netta, cioè avremo sicuramente liberazione di azoto; se invece il rapporto C/N è maggiore di 30, avremo la **immobilizzazione netta**.

Se il rapporto è inferiore a 20 i microorganismi smontano la sostanza organica e per crearsi le loro proteine hanno bisogno di azoto che lo prendono dalla degradazione ma, se la quantità di azoto che si ottiene dalla degradazione è superiore alle loro necessità, una parte di azoto non lo utilizzano per le loro esigenze e il resto lo lasciano nel terreno che sarà disponibile per la pianta.

Il microorganismo quindi lavora prima per se stesso poi, se avanza azoto lo lascia alla pianta.

→ Questo vale per tutti gli elementi che vanno a far parte di una molecola organica, non solo per l'azoto.

Se invece il rapporto C/N è superiore a 30, gli stessi microorganismi degradano il materiale ma ottengono una quantità di azoto dalla matrice insufficiente alle loro esigenze, a quel punto si accorgono che in fase liquida c'è dell'azoto e quell'azoto viene intercettato dal microorganismo che lo prende per farsi la proteina.

A questo punto succede che l'azoto minerale viene immobilizzato dalla cellula microbica, cioè organicato e diventa azoto organico.

L'azoto contenuto nelle cellule microbiche è un azoto organico; pertanto, dal punto di vista agronomico, quando c'è la immobilizzazione vuol dire che, se abbiamo apportato sostanza organica sperando che rilasciasse azoto, ci troviamo in un situazione in cui non solo non abbiamo ottenuto azoto ma addirittura ci è stato sottratto dal suolo, quindi abbiamo ottenuto l'effetto contrario.

Quindi conoscere il rapporto C/N è importantissimo perché, se ad esempio nel suolo c'è troppo azoto, per limitare gli effetti negativi di questo eccesso, apporto sostanza organica con un C/N alto e quindi facilito l'immobilizzazione e ottengo meno azoto minerale cosicché il vigneto non avrà gli svantaggi dell'eccessiva vegetazione/rigoglio per il troppo azoto.

→ Mineralizzazione e immobilizzazione dipendono dal rapporto C/N .

Materiali con rapporto C/N

Le leguminose hanno rapporto C/N favorevoli al rilascio di Azoto.

Le paglie (di mais e grano) hanno rapporti C/N superiori, quindi vengono sotterrate e durante la degradazione immobilizzano azoto.

I legni, invece, tanto più sono lignificati e tanto più la componente azotata è scarsa.

N.B → Nel suolo ci sono 3 competitori: la fase solida del suolo, i microorganismi del suolo e la pianta, tra questi la più debole, il soggetto più fragile è la pianta che ha meno strumenti per approvvigionarsi di elementi.

Fattori ambientali che condizionano la mineralizzazione della S.O

(in generale per tutti i processi di mineralizzazione)

- **Umidità:** microorganismi ed enzimi necessitano di acqua e di ambiente umido.

L'umidità ottimale è l'umidità che si ha nel suolo alla capacità idrica di campo, che è un valore di umidità che varia da tipologia di suolo a tipologia di suolo; difficilmente il suolo si trova alla sua capacità idrica di campo ma si può avvicinare.

-**Temperatura:** i valori minimi di temperatura per questi processi sono sopra lo zero, sotto zero si bloccano. Se durante l'estate abbiamo temperature elevate, sopra i 30 gradi, il suolo va in crisi per eccesso di temperatura perché fa calare anche l'umidità.

-**Aria:** la maggior parte dei batteri coinvolti nei processi di mineralizzazione sono aerobi obbligati, quindi hanno bisogno di ossigeno molecolare, l'aria deve essere assolutamente presente, sono reazioni aerobiche, quindi necessitano di aria ed ossigeno. Quindi l'umidità non può essere eccessiva perché se aumenta oltre certi valori cala l'aria nel suolo quindi l'ossigeno molecolare.

Reazione del suolo: cioè il pH. I batteri sono sensibili al pH, se il pH è favorevole alla loro crescita avremo la velocità di mineralizzazione più veloce, altrimenti, se il pH si avvicina all'acidità i processi saranno più lenti.

Gestione della Sostanza organica e dei fertilizzanti a base organica

La mineralizzazione è un processo "stagione-dipendente" perché in inverno, a causa delle temperature troppo basse, è estremamente rallentata quindi, anche il rilascio di nutrienti è rallentato. D'altra parte, non tutte le colture richiedono azoto nello stesso periodo: ad esempio grano è una coltura che richiede la componente azotata prima, ad esempio, del mais perché il grano non ha lo stesso ciclo fenologico del mais, il quale necessita di azoto quando le temperature sono più alte perché non regge le temperature del grano.

Il mais lo si semina ad aprile mentre il grano a ottobre.

Un concime organico mal si presta alla concimazione del grano perché necessita di due botte azotate già in questo periodo mentre, la sostanza organica che abbiamo somministrato deve essere ancora mineralizzata quindi non possiamo concimare con sostanza organica.

La vite può fare concimazione organica ed è anche efficace perché le richieste della vite sono più simili a quelle del mais che a quelle del grano.

Aspetti gestionali della mineralizzazione

Bisogna avere una gestione di un certo tipo perché il rilascio di azoto dalla sostanza organica dipende dalle condizioni ambientali, quindi non solo dal tipo di materiale ma anche dall'ambiente. La disponibilità di azoto dai residui colturali dipende dal tipo di sostanza organica e dalle condizioni ambientali e di suolo.

I biosolidi, che prendono il nome di compost, sono sottoprodotti organici che derivano dai materiali organici della raccolta differenziata; non è come il letame ma è simile.

I rifiuti liquidi e semi-solidi vanno a finire negli impianti di depurazione che portano alla produzione di fango ed acqua; questi sono i prodotti della depurazione.

Le acque vanno a finire nei corsi d'acqua e i fanghi, invece, vanno a costituire i "fanghi di depurazione".

Questi sono tutti materiali di rifiuto che diventano prodotti per le piante, per l'ambiente e per il suolo.

Inoltre, la disponibilità di azoto avviene, ovviamente, anche da parte delle leguminose.

Le lavorazioni del suolo condizionano molto la mineralizzazione della sostanza organica perché aumentano l'ossigenazione: più ossigeno c'è e più il materiale è esposto alla mineralizzazione, quindi alla trasformazione di sostanza organica CO_2 quindi alla chiusura del ciclo del carbonio perché torna a CO_2 .

N. B → mineralizzazione e umificazione sono processi che avvengono contemporaneamente, parte dei prodotti di degradazione della sostanza organica che non sono mineralizzati possono condensare, aggregarsi e dare luogo a materiali che sono refrattari alla mineralizzazione e che vanno a costituire molecole complesse (macromolecole) che prendono il nome di sostanze umiche.

3) IMMOBILIZZAZIONE

È quel processo che vede coinvolto lo ione ammonio che viene utilizzato dai microorganismi per fare sostanza organica, cioè viene utilizzato per creare molecole che servono alla creazione della struttura del microorganismo e quindi ritorna ad essere azoto organico.

L'immobilizzazione è quindi la trasformazione dell'azoto minerale in azoto organico ad opera dei microorganismi, è il processo inverso della mineralizzazione.

Gli organismi che decompongono la sostanza organica richiedono azoto come fonte energetica.

I materiali organici con un basso contenuto di azoto non possono soddisfare i bisogni di questi organismi quindi usano l'azoto del suolo e vanno in competizione con la coltura.

L'immobilizzazione è tipico di sostanza organica con elevato rapporto C/N quindi maggiore 30.

L'immobilizzazione può comportare carenza azotata nella coltura, dipende dall'azoto che abbiamo nel suolo. Se l'azoto è quantitativamente sufficiente e i microorganismi usano questo azoto, la pianta va in crisi perché ce n'è poco, se, invece, è in abbondanza viene utilizzato dai microorganismi come nutrimento, quindi può essere uno strumento per limitare le perdite di azoto nei suoli con eccesso di azoto minerale perché l'azoto minerale, in eccesso, viene riconvertito in sostanza organica.

L'immobilizzazione è temporanea quindi è un turnover molto rapido che può risolversi anche nello stesso anno.

Fattori che condizionano l'immobilizzazione (sono gli stessi della mineralizzazione):

- Ossigeno
- Temperatura
- Umidità
- pH
- O₂.

Materiali resistenti alla degradazione

I materiali molto lignificati sono resistenti alla degradazione, perché ricchi di sostanze polifenoliche.

4) VOLATILIZZAZIONE

A questo punto abbiamo lo ione ammonio, che rappresenta una forma minerale assorbibile dai vegetali; inoltre lo ione ammonio è un catione e quindi può essere anche adsorbito sui siti di scambio (pur non essendo un catione di scambio)

Lo ione ammonio presenta due vantaggi:

- 1) Essendo un catione ed essendo il suolo un polianione ha meno probabilità di essere lisciviato, cioè di andarsene con l'acqua di drenaggio.
- 2) Non denitrifica quindi non potrà trasformarsi in azoto elementare.

Tuttavia, lo ione ammonio può essere fissato da alcuni fillosilicati, ad esempio le vermiculiti, come catione interstrato perché ha dimensioni simili a quelle del potassio (si sostituisce al potassio perché ha stesso ingombro sterico).

Lo ione ammonio è assorbito dai vegetali ed è una fonte diffusa nei suoli perché legato alla mineralizzazione quindi laddove c'è mineralizzazione della sostanza organica c'è ione ammonio. Un problema che può avere, invece, lo ione ammonio è che può volatilizzare se il pH è superiore a 6,5.

Inoltre, non è una specie stabile nei suoli aerati perché lo ione ammonio va incontro ad un processo che lo trasforma a nitrato, quindi non si accumula nel suolo.

Viene rapidamente ossidato, cioè nitrificato a nitrato e quindi non si accumula nel suolo, pertanto nei suoli avremo una quantità di ione ammonio molto bassa perché instabile invece il nitrato è stabile quindi si accumulerà il nitrato, cioè la forma stabile, nei suoli.

La volatilizzazione è il processo che parte dallo ione ammonio e se il pH è superiore a 6,5 comporta la produzione di ammoniaca, che è un gas che torna in atmosfera e quindi in atmosfera avremo liberazione di ammoniaca che se ne andrà nel suolo.

L'agricoltore ha l'obiettivo di trattenere l'azoto nel suolo e non di farlo uscire.

Siccome lo ione ammonio si comporta da acido, quando il pH tende verso la neutralità e soprattutto la basicità, calano protoni e aumentano gli OH⁻, questi se li mettiamo vicini allo ione ammonio si combinano e nasce la molecola di ammoniaca ed acqua, che è una molecola stabile quindi questa reazione è spostata verso destra (l'equilibrio non si raggiunge mai).

Tutto è regolato dal pH del suolo, la volatilizzazione è un processo che parte quando il pH è tra 6.00-6.5.

Gestione agronomica dell'urea

Se distribuisco urea in copertura (in copertura vuol dire quando c'è la coltura) nel suolo, questa va incontro ad idrolisi da parte dell'ureasi, che produce ione ammonio.

L'urea determina un'idrolisi alcalina e un innalzamento del pH fino 9.

Suoli con pH elevato e distribuzione in copertura di urea, che non è in grado di migrare nel suolo nei primi cm, rischiano di perdere azoto.

Per cui bisogna distribuire sapendo che la notte fa rugiada o prima di irrigare o prima di una pioggia, anche poco intensa.

L'urea è igroscopica, cioè si scioglie solo captando acqua/umidità dall'aria.

Urea viene trasformata in ammonio e carbonato e l'idrolisi del carbonato può portare a pH alti quindi c'è il rischio di perdita di ammoniaca, volatilizzazione.

Tutto ciò avviene nel terreno a contatto con una particella di urea o una goccia che la contiene.

L'urea di per sé non volatilizza se non si trasforma ma, siccome ha una trasformazione rapida si deve interrare.

N. B → Quindi, qualsiasi materiale deve essere interrato, perché deve entrare nel suolo.

Siccome l'idrolisi dell'urea è un processo enzimatico, si possono usare degli inibitori dell'ureasi, che vanno a rallentare la trasformazione nel suolo dell'urea.

Si mette l'inibitore insieme all'urea.

L'inibitore approvato a livello europeo è l'NBPT che blocca, appunto, l'idrolisi dell'urea, inibisce quindi l'enzima ureasi.

5) NITRIFICAZIONE

E' il processo più presente nei suoli perché legato alla trasformazione dello ione ammonio a ione nitrato. Le due molecole hanno differente stabilità nel suolo: lo ione ammonio è poco stabile mentre il nitrato è molto stabile e non c'è un processo inverso.

La nitrificazione è, quindi, un processo chimico unidirezionale perché non abbiamo microorganismi in grado di trasformare lo ione nitrato in ione ammonio.

La nitrificazione è il processo in cui lo ione ammonio viene ossidato a nitrato, con formazione di acqua e protoni che vengono rilasciati nell'ambiente.

E' un processo aerobio, ossidativo, perché l'azoto passa da numero di ossidazione +3 a -5, ed è, inoltre, un processo acidificante.

La nitrificazione è operata da batteri autotrofi obbligati che necessitano di una fonte energetica inorganica, che deriva da questo processo di ossidazione dello ione ammonio.

Quindi, questi batteri non sono interessati alla sostanza organica perché hanno bisogno di una fonte energetica che non ha niente a che fare con la sostanza organica.

La nitrificazione è un processo rapido in condizioni favorevoli.

Il processo si suddivide in 2 fasi:

- 1) La prima fase è operata dai **nitrosomonas** e porta da ione ammonio a produzione di nitrito.
- 2) La seconda fase dell'ossidazione è operata dai **nitrobacter** e porta da nitrito a nitrato.

Entrambi i ceppi sono autotrofi quindi non necessitano di sostanza organica.

Complessivamente abbiamo la reazione che porta alla produzione di nitrato.

Un aspetto importante da segnalare è che la reazione operata dai nitrobacter è più rapida della prima operata dai nitrosomonas; ciò significa che in condizioni normali appena si forma il nitrito, questo si trasforma in nitrato quindi non avremo mai accumulo di nitrito, cioè del reagente della prima reazione.

Questo aspetto è fondamentale perché non si accumuli nitrito che ha è tossico per i microorganismi. Il primo step che porta allo ione nitrito si chiama “**nitrosazione**” ed è operata da questi enzimi: dall’**ammonio ossigenasi** e dalla **idrossilammin ossido-reduttasi**.

Il secondo step è la “**nitricazione**” che porta alla trasformazione da nitrito a nitrato, processo operato dall’enzima **nitrito ossido-reduttasi**.

Condizioni ottimali per la nitrificazione

- **Umidità**→ deve essere all’ottimo alla capacità idrica di campo. Nei suoli sommersi non ha luogo perché manca ossigeno molecolare, anche nei suoli secchi. In assenza di ossigeno molecolare la reazione si blocca quindi sia se manca l’acqua che l’ossigeno la reazione si blocca.

- **Temperatura del suolo**→ è ottimale è tra 15-25 gradi; si blocca a -5 gradi. Quando l’acqua gela si blocca. Se voglio determinare la presenza di nitrati nel terreno vado a campionare ma, tra il campionamento e il momento dell’analisi passa un giorno quindi se il campione viene prelevato a temperatura = 10 e in laboratorio passa a 20 gradi, la cinetica aumenta quindi vado ad analizzare il campione che ha nitrati diversi, quindi bisogna essiccare o meglio congelare i campioni. Quando si scongela si ha il tempo per fare la determinazione.

-**Aerazione**: è un processo ossidativo quindi l’ossigeno è fondamentale, se l’ossigeno molecolare è sotto 10% si ha un decremento del processo di nitrificazione.

-**pH**: i batteri nitrificanti sono sensibili al pH del suolo. La nitrificazione rallenta a bassi valori di pH (<6,5). A pH basici l’ammoniaca libera è tossica per i nitrobacter: ciò che succede è che lo ione ammonio si può formare a seguito dell’idrolisi dell’urea. L’idrolisi dell’urea causa l’innalzamento del pH e comporta problemi ai nitrobacter che rallentano la loro attività e accumulano nitrito, tossico che rallenta la nitrificazione con problemi transitori che possono crearsi.

I nitrosomonas producono nitriti, i nitrobacter hanno una inibizione dovuta all’aumento di pH e quindi la prima reazione diventa più veloce della seconda e si possono essere problemi (in colture in vaso).

Nel complesso la nitrificazione abbassa il pH.

Se usiamo urea in colture in vaso può creare fitotossicità.

Anche la nitrificazione, che è un processo molto rapido, può godere di uno stop operato dagli inibitori della nitrificazione, che vanno a bloccare il primo processo operato dai nitrosomonas.

L’inibitore deve essere quindi specifico per i nitrosomonas.

L’inibitore cerca di mantenere lo ione ammonio, instabile che non viene lisciviato e si instaura nel suolo e non denitrifica.

E’ un sistema opportuno per rallentano il processo che altrimenti avverrebbe molto rapidamente.

Si usano diverse molecole:

- **DMPP (più utilizzato)**
- **DCD (diciandiammide)**
- **Nitrapirina**

Condizione in cui ci si attende che gli inibitori siano efficaci

La nitrapirina è efficace in ambienti molto umidi, sono utili nei suoli a tessitura grossolana (quindi franco sabbiosi, suoli ossidanti) e quando l’azoto viene applicato a distanza (di tempo) dalla necessità della pianta perché altrimenti potrebbe andare incontro a perdite per lisciviazione.

→ Nel caso del vigneto gli inibitori non si usano.

DMPP (i prodotti di ENTEC propongono inibitori della nitrificazione validi)

Il nitrato è la seconda tipologia di azoto minerale che la pianta assorbe.

Una volta assorbito, il nitrato attraversa lo xilema poi arriva nelle parti aeree.

L'azoto serve per formare amminoacidi e proteine e nella pianta abbiamo dei sistemi enzimatici che riducono l'azoto da nitrato ad ammoniaca mentre nel suolo no.

Nella pianta il processo che porta i nitrati in ammoniaca si chiama **riduzione assimilatoria**, che è una riduzione per assimilare il nitrato. Infatti, il processo che forma l'ammoniaca per consentire

l'organizzazione dell'azoto vede coinvolti due enzimi: la nitrato reduttasi e la nitrito reduttasi.

E' necessaria la riduzione perché l'azoto nelle molecole organiche si trova sotto forma di massima riduzione.

Quindi occorre energia per ridurre i nitrati; si spende ATP e NADPH.

Il NADPH si produce nei cloroplasti e serve per ridurre la CO₂.

Il NADPH si produce a livello fotosintetico.

Le piante con le foglie esposte alla luce, come la vite, non si accumulano nitrati se il processo fotosintetico sarà attivo ma se sarà meno attivo i nitrati saranno meno ridotti.

6) LISCIVIAZIONE

Quando nel suolo entra più acqua di quella utilizzata, parte della fase liquida deve uscire per drenaggio asportando i soluti in essa contenuti, tra cui i nitrati che non sono trattenuti dalle superfici di scambio; la pioggia è dunque maggiore dell'evapotraspirazione della pianta.

Il nitrato è carico negativamente quindi non viene adsorbito sui siti di scambio e si sposta perciò con la fase liquida.

L'alta infiltrazione e percolazione delle acque del suolo è influenzata dalla tessitura e struttura del suolo.

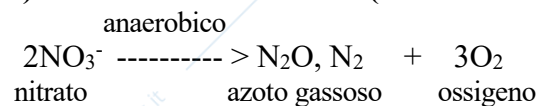
Gestione della lisciviazione dei nitrati

Bisogna avere delle tempistiche adeguate.

Applicare l'azoto il più vicino possibile alle colture e ridurre il rischio di perdite.

Quando il pericolo di lisciviazione è elevato evitare l'apporto di azoto.

7) DENITRIFICAZIONE (è una riduzione assimilatoria)



In questo processo anaerobico i microorganismi che riescono a vivere sono i batteri denitrificanti che respirano i nitrati.

Il nitrato viene ridotto e viene portato ad azoto elementare con liberazione di ossigeno (ci sono 5 elettroni in gioco perché l'azoto nitrico ha numero di ossidazione +5 e l'azoto elementare ha numero di ossidazione 0).

La condizione fondamentale per la denitrificazione è che ci siano condizioni anaerobiche, quindi la denitrificazione è un processo che chiude il ciclo dell'azoto solo se in quel microsito manca ossigeno molecolare, altrimenti la denitrificazione non avviene.

Quindi le condizioni necessarie per la denitrificazione sono suoli anossici e assenza di ossigeno molecolare.

Ci vuole un suolo anossico, l'anossia deve riguardare dei micrositi e non tutto il suolo, dove c'è anossia il processo può procedere.

Il processo è tanto più forte quanto più l'anossia è diffusa.

Se un campo è sommerso per più ore o per giorni siamo al 100% dei siti anossici, anche perché è veloce il processo di consumo di ossigeno molecolare; un suolo quando è completamente sommerso passano 24 ore e poi diventa completamente anossico, quindi in 24 ore si passa da un

potenziale redox massimo ad potenziale che è ai minimi; quindi bastano poche ore per andare in completa anossia.

N.B La vite non regge l'anossia

Questi batteri necessitano di sostanza organica come fonte energetica, quindi sono batteri eterotrofi ma l'ossigeno su cui va a scaricare gli elettroni durante l'ossidazione della sostanza organica è quello dei nitrati che vengono ridotti.

I fattori che favoriscono la denitrificazione

- Le temperature elevate favoriscono il processo: se il processo avviene in inverno i batteri lavorano poco ma, se la denitrificazione avviene in primavera o estate è molto rapida.

- La reazione del suolo è favorevole quando è neutro basica, quindi è favorita a pH elevati:

ci sono però condizioni di pH del suolo che non ci assicurano che la denitrificazione porti esclusivamente alla formazione di N_2 (azoto elementare) perché:

- Quando il $pH > 6 \rightarrow N_2$ si forma esclusivamente azoto elementare (suoli calcarei)
- Se in un microsito il pH si colloca tra 6 - 5,5 $\rightarrow N_2O$ si produce il protossido di azoto, che è un gas.
- Se il suolo è acido quindi $pH < 5,5 \rightarrow NO$ le condizioni sono favorevoli alla formazione di monossido di azoto che è sempre un gas.

Quindi non c'è la chiusura del ciclo perché la chiusura del ciclo è la formazione di solo azoto elementare, qui torniamo, invece, con due forme gassose che non sono N_2 .

Queste due forme ci preoccupano perché il monossido di azoto e il protossido di azoto sono gas serra quindi una cattiva denitrificazione ha anche una ripercussione sui gas climalteranti (green house gasses, cioè gas con effetto serra).

E' evidente che più nitrati abbiamo, più le condizioni sono anossiche e maggiore è la possibilità che si possano formare questi gas.

- Le perdite per denitrificazione possono essere elevate (10-15%)
- La denitrificazione si verifica molto rapidamente quando il suolo è saturo d'acqua, cioè quando va in anossia. I batteri in queste condizioni possono lavorare.
- Una bassa denitrificazione avviene quando il nitrato si trova nelle aree sotterranee per mancanza di energia per i microorganismi: cioè le acque di falda non perdono i nitrati per denitrificazione perché i batteri nitrificanti hanno bisogno di sostanza organica (carbonio organico) per le loro esigenze energetiche e le acque di falda hanno tanto carbonio organico quindi, la mancanza di carbonio organico non permette lo sviluppo ai denitrificanti che a loro volta non possono ridurre i nitrati.

Quindi le acque di falda hanno i nitrati perché i batteri denitrificanti non si possono sviluppare.

- Le piante in crescita possono aumentare la denitrificazione utilizzando O_2 del suolo:

Questo significa che, se abbiamo un suolo che ospita della vegetazione che cresce molto velocemente, quindi la respirazione radicale è importante, se aggiungiamo della sostanza organica che altrettanto può essere ossidata velocemente, pensiamo ai liquami che sono in forma fluida, che entrano nel suolo che ospita già le radici delle piante, questi liquami sono ottimi substrati per i microorganismi che li utilizzano come fonte energetica, quindi i microorganismi si sviluppano in maniera veloce, respirano molto e consumano ossigeno molecolare, le radici fanno lo stesso e si verificano così fenomeni di anossia.

→Quindi l'ossigeno nel suolo cala per eccessiva respirazione.

- Aumento del potenziale di denitrificazione quando vengono applicati materiali organici instabili, per esempio reflui zootecnici, è un motivo di incremento di denitrificazione.

- Aumentare il potenziale di denitrificazione nei suoli lavorati: quando abbiamo terreno umido e sostanza organica facilmente ossidabile.
- Evitare perdite di denitrificazione quando non applicando azoto prima dei periodi umidi dell'anno.
- La denitrificazione può essere utilizzata nelle zone umiche per rimuovere NO_3^- dalle acque: viene quindi sfruttata a scopo di cercare di abbassare il contenuto di nitrato dalle acque.
- La gestione del pH viene fatta negli impianti di depurazione: da una parte si facilita l'ossidazione dell'azoto a nitrato poi c'è la vasca che invece favorisce la denitrificazione. Serve per evitare che le acque, che vengono messe poi nei corsi d'acqua superficiali, contengano un eccesso di nitrati però non è una gran trovata perché buttiamo via azoto che è stato fissato usando energia fossile poi quando ce l'ho in forma organica lo voglio in forma inorganica, voglio produrre il nitrato che poi devo buttare quindi non ha senso, bisogna lavorare in modo che quelle acque siano utilizzate per l'agricoltura.

La denitrificazione è una riduzione dissimilatoria