

16 LA CHIMICA DEL SUOLO

16.1. SUOLO E AGRICOLTURA

Il suolo e le attività agricole sono strettamente legate all'ambiente. Alcune di queste considerazioni saranno riprese più avanti in questo Capitolo, insieme con una discussione sull'erosione e la conservazione del suolo. La coltivazione della terra e le attività agricole possono entrambe influire sull'atmosfera e sull'idrosfera. Sebbene questo Capitolo tratti soprattutto del suolo, sarà introdotto anche un quadro generale sull'agricoltura per una visione più ampia.

Agricoltura

L'agricoltura, produzione di cibo tramite coltivazione e allevamento, provvede ai bisogni più elementari dell'uomo. Nessun'altra attività, compresa quella industriale, ha un impatto così grande sull'ambiente come quello che ha l'agricoltura; essa d'altronde è essenziale per il sostentamento delle vaste popolazioni umane attualmente presenti sulla Terra. La sostituzione delle piante originarie, la distruzione degli habitat naturali, l'erosione, l'inquinamento da pesticidi e altri aspetti ambientali dell'agricoltura hanno un gran peso sul degrado ambientale. D'altra parte la crescita delle colture domestiche rimuove dall'atmosfera (almeno temporaneamente) il gas principalmente responsabile dell'effetto-serra, il biossido di carbonio, e fornisce potenziali fonti di risorse rinnovabili di energia e fibre in grado di sostituire combustibili e materiali derivati dal petrolio.

L'agricoltura può dividersi in due principali categorie: **la coltivazione agricola**, dove la fotosintesi delle piante è utilizzata per produrre granaglie, frutta e fibre; **l'allevamento (del bestiame)**, dove gli animali addomesticati sono allevati per la carne, il latte ed altri prodotti. Le principali suddivisioni della coltivazione agricola comprendono la produzione di cereali come frumento, grano o riso; mangime per animali come il fieno; frutta; ortaggi e colture speciali come la canna da zucchero, la barbabietola, il té, il caffè, il tabacco, il cotone ed il cacao. L'allevamento (del bestiame) comprende l'allevamento di manzi, di pecore, di capre, di suini, di asini, di muli, di cammelli, di bufali, e di vari tipi di pollame. Oltre alla carne, il bestiame fornisce prodotti giornalieri come uova, lana e pellame. Pesce d'acqua dolce e anche gamberi di fiume sono allevati nelle acquicoltura; l'apicoltura fornisce il miele.

L'agricoltura impiega piante domestiche ottenute, ad opera dei primi agricoltori, dalle loro progenitrici selvatiche. I primi agricoltori, forse senza neanche avere la consapevolezza di quello che stavano facendo, selezionarono per la produzione di cibo piante con le caratteristiche desiderate. Questa selezione di piante per uso domestico apportò un rapido cambiamento evolutivo, così profondo che i prodotti spesso somigliano scarsamente ai loro progenitori selvatici (nascita di nuove specie). La riproduzione delle piante, basata su principi scientifici, si è sviluppata solo recentemente, agli inizi di questo secolo. Uno dei maggiori obiettivi della selezione delle piante è stato quello di migliorarne la produttività. Un esempio di successo, in questo campo, è stato la selezione di varietà nane del riso che hanno una resa migliore e maturano più velocemente delle varietà da cui provengono. Questo tipo di riso diede inizio a quella che è stata definita la "rivoluzione verde", che risale ai primi anni '50. La produttività dei raccolti può anche essere aumentata mediante selezione in base alla resistenza agli insetti, alla siccità e al freddo. In alcuni casi lo scopo è di migliorare il valore nutrizionale del prodotto, come nella produzione di granturco con elevate quantità di lisina, un amminoacido essenziale nell'alimentazione dell'uomo.

Lo sviluppo di ibridi ha ampiamente migliorato le rese e le altre caratteristiche desiderate di una grande quantità di importanti raccolti. Fondamentalmente gli **ibridi** sono

la discendenza di incroci tra due differenti **ceppi puri** di riproduzione. Gli ibridi, spesso molto diversi dai rispettivi ceppi genitori, tendono a presentare un "vigore ibrido" e ad avere rese significativamente più elevate. Il maggior successo nell'ibridizzazione delle colture si è avuto con il granturco (mais). Il granturco è una delle più semplici piante da ibridizzare a causa della separazione fisica dei fiori maschili che crescono come pannocchie sulla cima della pianta, dai fiori femminili, che sono legati lateralmente alle pannocchie appena spuntate dalla pianta. Nonostante i successi ottenuti dai metodi più tradizionali ed i primi insuccessi della ingegneria genetica, l'applicazione delle tecniche del DNA ricombinante (vedi Paragrafo 16.9) potrà alla fine superare tutti i progressi finora compiuti nella riproduzione delle piante.

Oltre alle specie e varietà delle piante, molti altri fattori sono importanti per la produttività delle colture. Le condizioni climatiche sono uno di questi fattori; la scarsità di acqua, cronica in molte aree del mondo, viene equilibrata dall'irrigazione. In queste zone le tecniche automatizzate ed il controllo computerizzato cominciano a svolgere un ruolo importante, spesso più compatibile con l'ambiente, minimizzando le quantità di acqua necessarie.

L'applicazione di fertilizzanti chimici ha migliorato molto le rese dei raccolti. La corretta applicazione dei pesticidi, soprattutto erbicidi, ma anche insetticidi e fungicidi, ha incrementato le rese e ridotto fortemente le perdite dei raccolti.

L'uso di erbicidi ha avuto un beneficio ambientale riducendo il grado di coltivazione meccanica del suolo. Infatti, tecniche agricole "senza aratura" e "a bassa aratura" sono attualmente ampiamente praticate per alcune colture.

Le colture che forniscono la maggior parte dell'apporto calorico alimentare necessario all'uomo e agli animali, sono i **cereali**, coltivati per i loro semi ad elevato contenuto di amido. Oltre al granturco, sopra citato, al frumento utilizzato per la produzione di pane ed altri cibi, ed al riso, consumato direttamente, vi sono altre importanti colture cerealicole che comprendono orzo, avena, segale, sorgo e miglio. Gli **ortaggi**, relativamente al loro uso agro-alimentare, sono piante o loro prodotti che possono essere mangiati direttamente dall'uomo. Una grande varietà di prodotti vegetali sono consumati come ortaggi. Questi sono foglie (lattuga), steli (asparago), radici (carote), tuberi (patata), bulbi (cipolla), fiori maturi (broccoli), frutti immaturi (cetriolo), frutti maturi (pomodoro), e semi (piselli). I frutti, parti della pianta contenenti il seme, possono essere considerati come una sottoclasse degli ortaggi. I frutti comuni sono mela, pesca, albicocca, agrumi (arancia, limone, limetta, pompelmo), banana, ciliegia, e vari tipi di bacche.

L'allevamento degli animali domestici può avere significativi effetti ambientali. L'industria olandese del maiale si è espansa a tal punto che il letame suino e i suoi derivati hanno causato seri problemi. Capre e pecore hanno distrutto suoli da pascolo nel vicino Oriente, nell'Africa del Nord, in Portogallo e in Spagna. Di particolare interesse sono gli effetti ambientali dell'allevamento del manzo. Significative quantità di foreste sono state convertite a pascoli marginali per allevare il manzo. La produzione di una libbra di manzo richiede circa quattro volte la quantità di acqua e quattro volte la quantità di mangime necessarie per la produzione di una libbra di pollo. Un aspetto interessante del problema è l'emissione di gas metano da parte dei batteri anaerobi presenti nel sistema digerente del manzo e di altri ruminanti; il bestiame si colloca subito dopo le paludi e le risaie come produttore di metano atmosferico. D'altra parte, grazie all'azione di batteri specializzati, presenti nel loro stomaco, il bestiame bovino ed altri ruminanti sono capaci di trasformare in cibo la cellulosa, altrimenti inutilizzata.

Pesticidi ed agricoltura

I pesticidi, in particolar modo gli insetticidi e gli erbicidi, sono parte integrante della moderna produzione agricola. Negli Stati Uniti i pesticidi agricoli sono controllati da una

legge federale sugli insetticidi, fungicidi e rodenticidi (FIFRA). Questa legislazione è stata l'ultima volta profondamente revisionata nel 1972, ed è ora sottoposta a udienze parlamentari per un suo aggiornamento. A partire dal 1989, grazie a questa legge, i pesticidi precedenti al 1972 furono sottoposti ad una nuova registrazione. Da quando questo processo è iniziato, i produttori hanno ritirato dal mercato circa 20.000 dei 40.000 prodotti a causa del costo del processo di revisione per la sicurezza. Il problema è stato particolarmente severo per i **pesticidi di minor uso** perché non hanno un mercato molto ampio. A differenza dei pesticidi utilizzati su circa 220 milioni di acri per le più importanti colture negli Stati Uniti - grano, soia, frumento e cotone - i pesticidi a minor uso sono usati solo su circa otto milioni di acri di frutteto, alberi, piante ornamentali, erba di prati, frutta, nocciole e ortaggi. Nonostante il loro uso limitato, circa il 40% del valore monetario dei pesticidi agricoli si riferisce ai pesticidi di minor uso. A complicare il processo della nuova registrazione attualmente è l'emendamento Delaney del 1958 alla legge su cibo, spezie e cosmetici che proibisce la presenza nel cibo di sostanze chimiche che si siano dimostrate cancerogene per gli animali e per gli uomini. Molte sostanze chimiche che sono quasi certamente innocue, per contaminazioni nei cibi a livello di tracce, possono invece essere causa di insorgenza di cancro se somministrate in dosi massicce ad animali di laboratorio.

Il suolo

Il suolo è il parametro fondamentale per l'agricoltura. La composizione e le proprietà del suolo sono state brevemente introdotte nel Capitolo 15. In questo Capitolo sarà trattata con maggiori dettagli la chimica ambientale del suolo. Il suolo è la parte più importante della geosfera sia per gli uomini che per la maggior parte degli organismi terrestri. Sebbene costituisca soltanto un sottile strato, se confrontato con il diametro totale della Terra, il suolo è il mezzo che fornisce la quasi totalità del cibo necessario per la maggior parte degli esseri viventi. Un buon suolo ed un clima favorevole alla sua produttività è il bene più prezioso che una nazione possa avere.

Il suolo, oltre ad essere la sede della maggior parte della produzione di cibo, è anche recettore di grandi quantità di inquinanti, come ad esempio il particolato proveniente dai fumaioli degli impianti di produzione di energia. Fertilizzanti, pesticidi e altre sostanze aggiunte al suolo spesso contribuiscono all'inquinamento dell'aria e dell'acqua. Quindi il suolo è un componente chiave dei cicli chimici ambientali.

Come discusso nella Paragrafo 15.5, i suoli si sono formati dall'alterazione superficiale delle rocce madri, come risultato di processi di interazione geologica, idrologica e biologica. I suoli sono porosi e sono stratificati in orizzonti come risultato della percolazione dell'acqua verso il basso e dei processi biologici, compresa la produzione e la decomposizione della biomassa. I suoli sono dei sistemi aperti sottoposti a continui scambi di materia ed energia con l'atmosfera, l'idrosfera e la biosfera.

La soluzione del suolo

La soluzione del suolo è la porzione acquosa del suolo che contiene materiale disciolto proveniente dai processi chimici e biochimici del suolo e dagli scambi con l'idrosfera e la biosfera. Questo mezzo trasporta le sostanze chimiche alle e dalle particelle del suolo permettendo uno stretto contatto tra soluti e particelle. Oltre a fornire acqua per la crescita delle piante, per esse è un mezzo essenziale in quanto agevola gli scambi di nutrienti tra le radici ed il suolo solido.

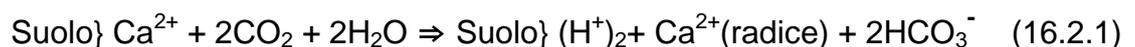
Ottenere un campione di soluzione di suolo è spesso molto difficile perché la parte più significativa di essa è trattenuta in capillari e sotto forma di film superficiale. Il metodo più diretto è la raccolta dell'acqua di drenaggio. Possono essere impiegate tecniche di separazione tramite fluido immiscibile in acqua, di separazione meccanica mediante centrifugazione o trattamenti con pressione o sotto vuoto.

I minerali disciolti nel suolo sono soprattutto presenti sotto forma di ioni. I più importanti tra i cationi sono H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ e generalmente livelli molto bassi di Fe^{2+} , Mn^{2+} e Al^{3+} . Gli ultimi tre cationi possono essere presenti in forma parzialmente idrolizzata, come $FeOH^+$, o complessati dai legandi della sostanza organica umica. Gli anioni che possono essere presenti sono HCO_3^- , CO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , Cl^- e F^- . Oltre ad essere legati a ioni H^+ in sostanze come il bicarbonato, gli anioni possono essere legati con ioni metallici, come in AlF^{2+} . Cationi ed anioni polivalenti nella soluzione del suolo formano tra di loro composti ionici come $CaSO_4$ e $FeSO_4$.

16.2. REAZIONI ACIDO-BASE E DI SCAMBIO IONICO NEI SUOLI

Una delle funzioni più importanti del suolo è lo scambio cationico. Come discusso nel Capitolo 5, la capacità di un sedimento o di un suolo a scambiare cationi è espressa come capacità di scambio cationico (CEC), numero di milli-equivalenti (meq) di cationi monovalenti che può essere scambiato per 100 g di suolo (come peso secco). La capacità di scambio cationico potrebbe essere considerata come una costante condizionale, dal momento che può variare con le condizioni del suolo come il pE e il pH. Sia la frazione organica del suolo che quella minerale, scambiano cationi. I minerali dell'argilla scambiano cationi per la presenza su di essi di siti carichi negativamente, risultanti dalla sostituzione di un atomo a numero di ossidazione più basso, con uno a numero più alto; per esempio, il magnesio con l'alluminio. Le sostanze organiche scambiano cationi per la presenza del gruppo carbossilato e di altri gruppi funzionali basici. L'humus, tipicamente, ha una capacità di scambio cationico molto alta. La capacità di scambio cationico della torba può variare da 300 a 400 meq/100 g. La capacità di scambio cationico di suoli con normali livelli di sostanza organica varia tra 10 e 30 meq/100g.

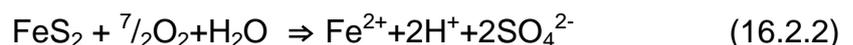
Lo scambio di cationi nel suolo è il meccanismo tramite il quale potassio, calcio, magnesio e tracce di metalli essenziali si rendono disponibili alle piante. Quando gli ioni metallici nutrienti vengono assorbiti dalle radici, lo ione idrogeno è scambiato con gli ioni metallici. Questo processo, oltre alla lisciviazione del calcio, del magnesio e di altri ioni metallici dal suolo tramite l'acqua contenente acido carbonico, tende a mantenere il suolo acido:



Il suolo agisce da tampone e resiste alle variazioni di pH. La sua capacità tamponante dipende soprattutto dal tipo di suolo.

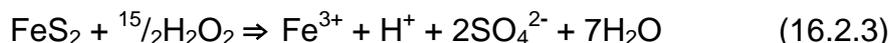
Produzione di minerali acidi nel suolo

L'ossidazione della pirite nel suolo causa la formazione di suoli solfato-acidi talvolta chiamati "cat clays":



Le "cat clays" possono avere valori di pH bassi fino a 3,0. Questi suoli, che si trovano comunemente in Delaware, in Florida, nel New Jersey e nel Nord Carolina, si sono formati quando sedimenti marini neutri o basici contenenti FeS_2 divennero acidi in seguito all'esposizione all'aria, per ossidazione della pirite. Per esempio, il suolo recuperato da paludi e usato per la coltura del cedro ha sviluppato un'alta acidità dannosa per la crescita delle piante. In più, l' H_2S rilasciato dalla reazione di FeS_2 con gli acidi è molto tossico per le radici del cedro.

I suoli sono testati per la potenziale formazione di solfato-acidi utilizzando un test al perossido ; tale test consiste nell'ossidazione di FeS_2 nel suolo con H_2O_2 al 30 %, e successiva misura di acidità e solfato.

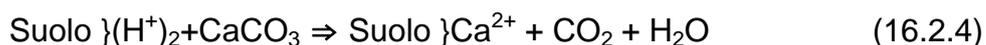


Livelli apprezzabili di solfato e un pH minore di 3,0 indicano potenzialità a formare suoli solfato-acidi. Se il pH è maggiore di 3,0, è presente poco FeS_2 oppure vi è sufficiente CaCO_3 nel suolo per neutralizzare l'acido solforico e la specie acida Fe^{3+} .

La pirite contenente detriti (residui provenienti dall'estrazione) forma anche suoli simili a quelli solfato-acidi di origine marina. Oltre all'alta acidità e alla tossicità di H_2S , la specie chimica maggiormente limitante per la crescita delle piante su simili suoli è l'alluminio Al(III) . Lo ione alluminio liberato nei suoli acidi è infatti molto tossico per le piante.

Regolazione dell'acidità del suolo

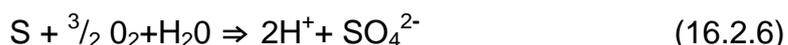
La maggior parte delle piante comuni crescono meglio in suoli con un pH vicino alla neutralità. Se il suolo diventa troppo acido per la crescita ottimale della pianta, esso può essere riportato alla produttività mediante concimazione, generalmente eseguita con aggiunta di carbonato di calcio:



In aree con scarse precipitazioni, i suoli possono diventare troppo basici (alcalini) a causa della presenza di sali basici come Na_2CO_3 . I suoli alcalini possono essere trattati con solfato di ferro o alluminio, che rilasciano acidi per idrolisi:



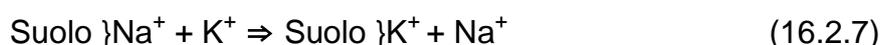
Lo zolfo aggiunto ai suoli è ossidato ad acido solforico con reazioni mediate da batteri:



e lo zolfo è pertanto usato per acidificare i suoli alcalini. L'enorme quantità di solfuri che attualmente vengono rimossi dai combustibili fossili per prevenire l'inquinamento atmosferico da biossido di zolfo potrebbe rendere economicamente molto attraente il trattamento con solfuri dei suoli alcalini.

Equilibri di scambio ionico nel suolo

La competizione dei diversi cationi per i siti di scambio degli scambiatori cationici del suolo può essere descritta semiquantitativamente da costanti di scambio. Per esempio, un suolo recuperato da un'area inondata da acqua marina avrà la maggior parte dei siti di scambio dei cationi occupati da Na^+ , e il recupero della fertilità richiederà la sostituzione con cationi nutrienti come K^+ :

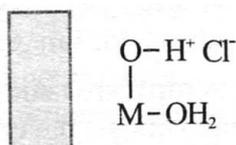


La costante di scambio è K_c che esprime la tendenza relativa del suolo a trattenere K^+ e Na^+ .

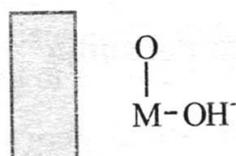
$$K_c = \frac{N_k [Na^+]}{N_{Na} [K^+]}$$

In questa equazione, N_k e N_{Na} sono, rispettivamente, le frazioni ioniche equivalenti legate al suolo del potassio e del sodio, e $[Na^+]$ e $[K^+]$ sono le concentrazioni di questi ioni nell'acqua circostante il suolo. Per esempio, un suolo con tutti i siti di scambio occupati da Na^+ , dovrebbe avere un valore di 1,00 per N_{Na} ; con metà dei siti di scambio occupati da Na^+ , N_{Na} sarebbe 0.5; etc. Lo scambio di anioni nel suolo non è chiaramente definito così come lo è lo scambio dei cationi. In molti casi lo scambio di anioni non coinvolge un semplice processo di scambio di ioni. Questa è la causa della forte ritenzione degli ortofosfati da parte del suolo. All'altro estremo della scala vi è lo ione nitrato, solo debolmente trattenuto dal suolo.

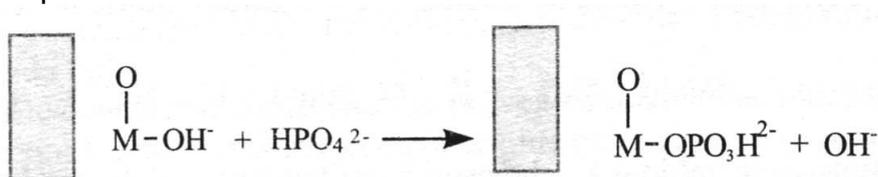
Lo scambio di anioni può essere visualizzato come avviene sulla superficie degli ossidi nella frazione minerale del suolo. Un meccanismo per l'acquisizione di carica superficiale da parte degli ossidi metallici è mostrato in Figura 5.5, utilizzando MnO_2 come esempio. Ad un basso pH, la superficie dell'ossido può avere una carica netta positiva, che la rende in grado di fissare anioni, come ad esempio il cloruro, per attrazione elettrostatica:



A più alti valori di pH l'ossido metallico ha una netta carica negativa dovuta alla formazione dello ione OH^- sulla superficie per la perdita di H^+ dalle molecole di acqua legate sulla superficie stessa:



In tali casi, per anioni come HPO_4^{2-} è possibile rimuovere lo ione idrossido e legarsi direttamente sulla superficie dell'ossido:



16.3. MACRONUTRIENTI NEL SUOLO

Una delle più importanti funzioni del suolo nel sostenere la crescita della pianta è di fornire ad essa i nutrienti essenziali (**macronutrienti** e **micronutrienti**). I **macronutrienti** sono quegli elementi che sono presenti in quantità notevoli nei tessuti vegetali e nei fluidi della pianta. I **micronutrienti** (Sezione 16.5) sono elementi indispensabili soltanto in quantità molto basse e generalmente sono necessari per il funzionamento di enzimi essenziali.

Gli elementi macronutrienti per i vegetali sono: carbonio, idrogeno, ossigeno, azoto, fosforo, potassio, calcio, magnesio e zolfo. Il carbonio, l'idrogeno e l'ossigeno sono assorbiti dall'atmosfera. Gli altri macronutrienti essenziali devono essere assorbiti dal suolo. Di questi, l'azoto, il fosforo ed il potassio sono quelli che tendono maggiormente a

scarseggiare e sono comunemente aggiunti nel suolo come fertilizzanti. A causa della loro importanza, questi elementi saranno trattati singolarmente nel Paragrafo 16.4.

Suoli carenti di calcio sono poco diffusi. La concimazione con carbonato di calcio, un procedimento usato per trattare i suoli acidi (vedi Sezione 16.2), fornisce un rifornimento più che adeguato di calcio per le piante. Comunque, il calcio assorbito dalle piante e trasportato dall'acido carbonico (Reazione 16.2.1) può causare una diminuzione di calcio nel suolo. I suoli acidi possono anche contenere un livello apprezzabile di calcio che, però, a causa della competizione con lo ione idrogeno, non è disponibile per la pianta. Il trattamento per ristabilire il pH vicino alla neutralità di un suolo acido generalmente risolve la carenza di calcio. In suoli alcalini, la presenza di alti livelli di sodio, magnesio e potassio talvolta causa carenza di calcio perché questi ioni competono con il calcio per essere utilizzati dalle piante.

Sebbene il magnesio costituisca il 2,1 % della crosta terrestre, la maggior parte di esso nei minerali è legato piuttosto fortemente (non disponibile). Generalmente, il magnesio scambiabile è considerato disponibile per le piante ed è legato al materiale organico o all'argilla. La disponibilità del magnesio per le piante dipende soprattutto dal rapporto calcio/magnesio. Se tale rapporto è troppo alto, il magnesio può non essere disponibile per le piante portando come risultato una carenza di magnesio. Allo stesso modo, eccessivi livelli di potassio o sodio possono causare carenza di magnesio.

Lo zolfo è assimilato dalle piante sotto forma di ione solfato SO_4^{2-} . Inoltre, in aree dove l'atmosfera è contaminata da SO_2 lo zolfo può essere assorbito sotto tale forma dalle foglie delle piante. I livelli di biossido di zolfo atmosferico sono stati abbastanza alti da distruggere la vegetazione in alcune aree (vedi Capitolo 11). Tuttavia alcuni esperimenti progettati per dimostrare la tossicità di SO_2 per le piante hanno dato come risultato un aumento della crescita della pianta quando nel suolo utilizzato per l'esperimento vi era un'inaspettata carenza di zolfo.

I suoli carenti di zolfo non consentono una buona crescita delle piante, soprattutto perché lo zolfo è un componente di alcuni aminoacidi essenziali e di tiamina e biotina. Lo ione solfato è generalmente presente nel suolo sotto forma di minerali solfati immobilizzati insolubili o sotto forma di sali solubili, che sono facilmente lisciviati dal suolo e persi tramite percolamento. A differenza del caso dei nutrienti cationici come il K^+ , ben poco solfato è assorbito dal suolo (cioè legato tramite reazione di scambio ionico) dove resiste al percolamento rimanendo disponibile per l'assimilazione attraverso le radici delle piante.

Suoli carenti di zolfo si trovano in numerose regioni del mondo. Mentre la maggior parte dei fertilizzanti nel passato contenevano zolfo, la sua presenza negli attuali fertilizzanti sta diminuendo. Se questo andamento dovesse continuare, lo zolfo potrebbe diventare in molti casi un nutriente limitante.

Come visto nel Paragrafo 16.2, la reazione del FeS_2 con acidi in suoli solfato-acidi può rilasciare H_2S , che è molto tossico per le piante e può anche uccidere molti utili microrganismi. H_2S può anche essere prodotto dalla riduzione dello ione solfato, attraverso reazioni mediate da microrganismi con il materiale organico. La produzione di H_2S in suoli saturi d'acqua può essere inibita per trattamento con composti ossidanti, dei quali uno dei più efficienti è KNO_3 .

16.4. AZOTO, FOSFORO E POTASSIO NEL SUOLO

Azoto, fosforo e potassio sono nutrienti delle piante che derivano dal suolo. Essi sono così importanti per la produttività delle colture che spesso vengono aggiunti nel suolo come fertilizzanti. La chimica ambientale di questi elementi è trattata qui, mentre la loro produzione come fertilizzanti nel Paragrafo 16.6.

Azoto

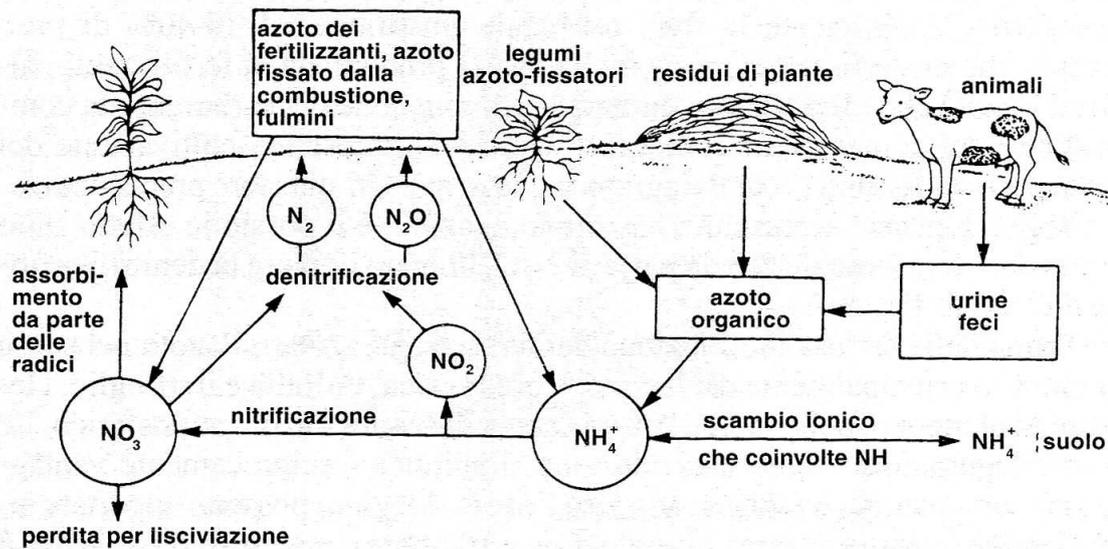


Figura 16.1. Ciclo dell'azoto nel suolo.

La Figura 16.1 sintetizza le fasi principali del ciclo dell'azoto nel suolo. Nella maggior parte dei suoli, oltre il 90% dell'azoto contenuto è organico. Tale azoto organico è principalmente il prodotto della degradazione biologica di animali e piante morte. Esso è eventualmente idrolizzato ad NH_4^+ , che può essere ossidato ad NO_3^- ad opera dei batteri presenti nel suolo.

L'azoto legato all'humus (vedi Paragrafo 15.5) è particolarmente importante per mantenere la fertilità del suolo. A differenza del potassio e del fosfato, l'azoto non è un prodotto significativo dell'alterazione superficiale dei minerali (vedi Paragrafo 15.6). Gli organismi azoto fissatori generalmente non sono in grado di fornire sufficiente azoto per soddisfare la domanda di picco. L'azoto inorganico proveniente dai fertilizzanti e dall'acqua piovana è spesso largamente perso per lisciviazione. L'humus del suolo, tuttavia, serve come riserva di azoto necessaria per le piante. Esso ha un particolare vantaggio, che è la sua velocità di decomposizione; l'andamento del rilascio di azoto alla pianta procede all'incirca parallelo alla sua crescita: rapido nella stagione calda e lento durante i mesi invernali.

L'azoto è un componente essenziale delle proteine e di altri costituenti della materia vivente. Piante e cereali cresciuti su suoli ricchi di azoto, non solo forniscono rese più alte, ma sono spesso sostanzialmente più ricchi in proteine e quindi più nutrienti. L'azoto è disponibile alle piante soprattutto sotto forma di ione, NO_3^- . Alcune piante, come ad esempio il riso, possono utilizzare direttamente l'azoto ammoniacale; tuttavia, altre piante hanno la preferenza per l'azoto nitrico. Quando l'azoto è aggiunto ai suoli in forma di ammonio, i batteri nitrificanti assumono un ruolo essenziale nel renderlo disponibile come ione nitrato.

Le piante possono assorbire eccessive quantità di azoto organico dal suolo. Questo fenomeno avviene particolarmente in suoli altamente fertilizzati, in condizioni di siccità. Il foraggio contenente quantità eccessive di nitrati può avvelenare i ruminanti come bovini e ovini. Piante con eccessivi livelli di nitrato possono creare danno alle persone quando sono utilizzate per l'insilamento, cibo per animali consistente di materiale vegetale

finemente tritato, come ad esempio intere piante di granturco parzialmente maturate, fatte fermentare in strutture chiamate silos. Nelle condizioni riducenti della fermentazione, il nitrato nell'insilamento può essere ridotto a gas tossico NO_2 , il quale può accumularsi a livelli elevati nei silos chiusi. Vi sono stati molti casi di persone morte per NO_2 accumulato nei silos.

La fissazione dell'azoto è il processo attraverso cui l'azoto atmosferico N_2 viene convertito in composti azotati disponibili per le piante. Le attività umane comportano la fissazione di molto più azoto di quanto naturalmente sarebbe necessario. Attualmente le fonti artificiali giustificano il 30-40% di tutto l'azoto che viene fissato. Queste includono la produzione di fertilizzanti chimici; l'azoto che viene fissato durante la combustione dei carburanti; la combustione dei combustibili contenenti azoto e l'accresciuta coltivazione dei legumi azoto-fissanti (vedi Paragrafo successivo). Un'ulteriore preoccupazione, legata a questa accresciuta fissazione di azoto, è il possibile effetto sullo strato di ozono atmosferico da parte di N_2O , liberato durante la denitrificazione dell'azoto fissato.

Prima della diffusa introduzione dei fertilizzanti azotati, l'azoto nel suolo era fornito principalmente dai legumi. Come la soia, l'alfalfa e il trifoglio, i legumi contengono, nelle radici, batteri capaci di fissare l'azoto atmosferico. Le piante leguminose hanno una relazione simbiotica (reciprocamente vantaggiosa) con i batteri che forniscono loro l'azoto. I legumi possono apportare significative quantità di azoto al suolo, fino a 10 libbre per acro all'anno, il che è confrontabile con i quantitativi normalmente forniti con i fertilizzanti sintetici. La fertilità del suolo in relazione all'azoto può essere mantenuta attraverso la rotazione delle colture di piante consumatrici di azoto con colture di legumi, un fatto accertato dagli agricoltori fin dall'epoca dei Romani.

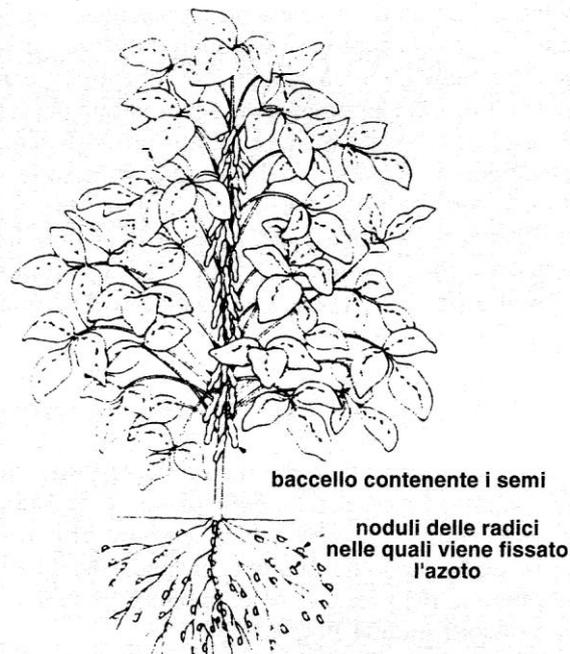


Figura 16.2. Una pianta di soia; sono mostrati i noduli sulle radici dove viene fissato l'azoto.

I batteri fissatori dell'azoto nei legumi si trovano in speciali strutture sulle radici, chiamate noduli (vedi Figura 16.2). I batteri a forma di bastoncino che fissano l'azoto sono membri di una particolare specie chiamata *Rhizobium*. Questi batteri possono esistere indipendentemente, ma non possono fissare l'azoto tranne che in combinazione simbiotica con le piante. Sebbene tutte le specie di *Rhizobium* appaiono essere molto simili, esse dimostrano molta specificità nella scelta delle piante ospiti. Curiosamente, i noduli delle

radici dei legumi contengono anche una forma di emoglobina, che deve essere in qualche modo coinvolta nel processo di fissazione dell'azoto.

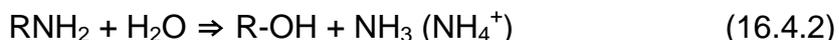
L'inquinamento da nitrati di alcune acque superficiali e di falda è diventato un rilevante problema in alcune aree agricole (vedi Capitolo 7). Sebbene i fertilizzanti siano stati implicati in tale inquinamento, vi è evidenza che i terreni da pascolo rappresentino una rilevante fonte di inquinamento da nitrati. L'aumento del numero di capi di bestiame e della loro densità nei terreni da pascolo hanno aggravato il problema. La concentrazione del bestiame, unita al fatto che un manzo produce circa 18 volte la quantità di rifiuti organici di un uomo, ha portato ad alti livelli di inquinamento delle acque nelle aree rurali con scarsa popolazione umana. Torrenti e bacini idrici in queste aree sono spesso altrettanto inquinati quanto quelli che si trovano in aree densamente popolate ed industrializzate.

La presenza di nitrati nei pozzi delle fattorie è una manifestazione comune e particolarmente dannosa dell'inquinamento da azoto degli allevamenti, a causa della suscettibilità dei ruminanti all'avvelenamento da nitrati.

Il contenuto dello stomaco di ruminanti, bovini e ovini, costituisce un mezzo riducente (basso pE) e contiene batteri capaci di ridurre lo ione nitrato a ione nitrito, tossico:



L'origine della maggior parte del nitrato prodotto negli scarichi degli allevamenti è l'azoto amminico presente nei prodotti di rifiuto. Approssimativamente la metà dell'azoto escreto dai ruminanti è contenuta nelle urine; parte di questo azoto è proteico e parte è sotto forma di urea, NH_2CONH_2 . Come primo passo nel processo di degradazione, l'azoto amminico viene probabilmente idrolizzato ad ammoniaca o a ione ammonio:



Questo prodotto viene quindi ossidato a ione nitrato attraverso reazioni catalizzate da microrganismi:



Sotto certe condizioni, un'apprezzabile quantità dell'azoto che si forma dalla degradazione dei rifiuti di allevamenti è presente come ione ammonio. Lo ione ammonio è legato al suolo piuttosto strettamente (bisogna ricordare che il suolo è generalmente un buon scambiatore di cationi) e una piccola frazione viene fissata come ione ammonio non scambiabile nel reticolo cristallino dei minerali argillosi. Poiché lo ione nitrato non è legato fortemente al suolo, viene velocemente trasportato dall'acqua attraverso le formazioni del suolo stesso. Molti fattori, incluso il tipo di suolo, l'umidità e il livello di materiale organico, influenzano la produzione, a partire dai rifiuti dei terreni da pascolo, di ammoniaca e ione nitrato, che nelle aree di allevamento possono variare anche di molto sia come livello che come distribuzione.

Fosforo

Sebbene la percentuale di fosforo nel materiale vegetale sia relativamente bassa, esso è un componente essenziale delle piante. Il fosforo, come l'azoto, deve essere presente in una forma inorganica semplice prima che possa essere assorbito dalle piante. Nel caso del fosforo, la specie assimilabile è uno ione ortofosfato. Nel range di pH

presente nella maggior parte dei suoli, le specie ortofosfato predominanti sono H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} .

L'ortofosfato è quasi tutto disponibile per le piante a valori di pH vicini alla neutralità. Si ritiene che in suoli relativamente acidi, gli ioni ortofosfato precipitino o vengano adsorbiti da Al (III) e Fe (III). Nei suoli alcalini, l'ortofosfato può reagire col carbonato di calcio per formare una idrossiapatite relativamente insolubile:



In generale, a causa di queste reazioni, una piccola parte del fosforo che viene applicato come fertilizzante non è più disponibile per il suolo. Ciò è importante dal punto di vista sia dell'inquinamento idrico che dell'utilizzo dei fertilizzanti a base di fosfati. Molte ricerche sono state fatte per cercare di capire la natura delle interazioni chimiche che determinano la disponibilità degli ortofosfati nei suoli.

Potassio

Livelli relativamente alti di potassio vengono utilizzati da parte delle piante durante la crescita. Il potassio attiva alcuni enzimi, gioca un ruolo nel bilancio dell'acqua nelle piante ed è anche essenziale per alcune trasformazioni dei carboidrati. Le rese cerealicole, generalmente, sono fortemente ridotte nei suoli poveri di potassio. Più è alta la produttività dei raccolti, maggiore è il potassio che viene prelevato e sottratto dal suolo. Quando vengono aggiunti dei fertilizzanti per aumentare la produttività, viene incrementata la rimozione del potassio. Di conseguenza il potassio può divenire un nutriente limitante nei suoli pesantemente fertilizzati con altri nutrienti.

Il potassio è uno degli elementi più abbondanti della crosta terrestre, della quale costituisce il 2,6%; tuttavia buona parte di esso non è facilmente disponibile per le piante. Per esempio, alcuni silicati come la leucite, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, contengono potassio fortemente legato; è relativamente più disponibile per le piante, invece, il potassio scambiabile contenuto nei minerali.

16.5. I MICRONUTRIENTI NEL SUOLO

Il boro, il cromo, il ferro, il manganese, il molibdeno (per la fissazione dell'azoto) e lo zinco sono considerati micronutrienti essenziali per le piante. Questi elementi sono necessari per le piante solo a livelli molto bassi e spesso sono tossici a livelli più elevati. Qualora le tecniche di crescita delle piante in ambienti privi di elementi specifici migliorino, è possibile che altri elementi diventino micronutrienti essenziali. La maggior parte di questi elementi funzionano come componenti di enzimi essenziali. Il manganese, il ferro, il cromo e lo zinco possono essere coinvolti nella fotosintesi. Sebbene non sia stato accertato per tutte le piante, è possibile che il sodio, il silicio e il cobalto possano essere nutrienti essenziali per le piante.

Il ferro e il manganese ricorrono in un certo numero di minerali. Il sodio e il cloro (sotto forma di cloruro) si trovano naturalmente nel suolo e vengono trasportati sotto forma di particolato atmosferico dagli aerosol marini (vedi Capitolo 10). Alcuni degli altri micronutrienti ed elementi in traccia si trovano in minerali primari (non alterati dagli agenti atmosferici) contenuti nel suolo. Il boro è sostituito isomorfo del silicio in alcune miche ed è presente nella tormalina, un minerale con formula $\text{NaMg}_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH},\text{F})_4$. Il rame è presente, sostituito isomorficamente ad altri elementi, nei feldspati, anfiboli, olivine, pirosseni e miche; si ritrova anche in tracce come solfuro di rame nei minerali silicati. Il molibdeno si rinviene come molibdenite (MoS_2). Il vanadio è sostituito isomorfo di ferro e alluminio negli ossidi, pirosseni, anfiboli e miche. Lo zinco è presente come risultato di sostituzione isomorfa di Mg, Fe e Mn negli ossidi, anfiboli, olivine e pirosseni e come

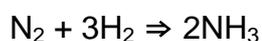
tracce di solfuro di zinco nei silicati. Altri elementi in traccia che si ritrovano nei minerali, come solfuri o per sostituzione isomorfa di altri elementi, sono il cromo, il cobalto, l'arsenico, il selenio, il nichel, il piombo ed il cadmio.

Gli elementi in tracce sopra elencati possono essere coprecipitati con minerali secondari (vedi Paragrafo 15.2) che sono coinvolti nella formazione del suolo. Tali minerali secondari includono ossidi di alluminio, ferro e manganese e il precipitato di ossidi idrati di ferro e manganese rimuove molto efficacemente, dalla soluzione molti ioni di metalli presenti in tracce; carbonati di calcio e magnesio; smectiti; vermiculiti e illiti. Alcune piante accumulano livelli estremamente elevati di specifici metalli in traccia. Quelle che ne accumulano più di 1,00 mg/g di peso secco sono chiamate **iperaccumulatori**. L'iperaccumulazione di nichel e rame è stata oggetto di numerosi studi; per esempio / *'Aeolanthus biformifolius DeWild*, che cresce nelle regioni ricche di rame della Provincia di Shaba, nello Zaire, contiene fino all'1,3 % di rame (peso secco) ed è conosciuto come il "fiore di rame".

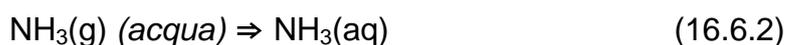
16.6. I FERTILIZZANTI

I fertilizzanti impiegati per le coltivazioni contengono come principali componenti azoto, fosforo e potassio; possono anche venire aggiunti magnesio, solfato e micronutrienti. I fertilizzanti sono designati con dei numeri, come ad esempio 6-12-8, che indicano le rispettive percentuali di azoto espresso come N (in questo caso 6%), fosforo come P₂O₅ (12%), e potassio nella forma K₂O (8%). Il letame di fattoria, relativamente povero di nutrienti, corrisponde circa a un fertilizzante 0,5-0,24-0,5. I fertilizzanti organici come il letame devono subire biodegradazione per poter rilasciare le specie inorganiche semplici, assimilabili dalle piante (NO₃⁻, H_xPO₄^{x-3}, K⁺).

La maggior parte dei moderni fertilizzanti azotati sono prodotti attraverso il processo Haber, con il quale N₂ e H₂ sono posti a reagire su di un catalizzatore a temperature di circa 500° C e pressioni fino a 1000 atmosfere:



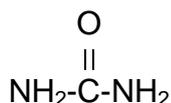
L'ammoniaca anidra prodotta ha un contenuto molto alto di azoto, pari all'82%. Può essere addizionata direttamente al suolo, per il quale ha una forte affinità a causa della sua solubilità in acqua e della formazione dello ione ammonio:



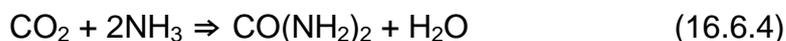
Ovviamente è necessaria una speciale apparecchiatura a causa della tossicità della ammoniaca gassosa. L'idrossido di ammonio, una soluzione al 30 % di NH₃ in acqua, può invece venire utilizzato con molta più sicurezza; a volte viene aggiunto direttamente all'acqua per l'irrigazione. Occorre precisare che il vapore di ammoniaca è tossico e l'NH₃ è reattiva con alcune sostanze; essa può costituire un rifiuto pericoloso se eliminata o conservata in modo improprio.

Il nitrato di ammonio, NH₄NO₃, è un comune fertilizzante azotato solido. Viene prodotto ossidando l'ammoniaca su un catalizzatore di platino, convertendo in acido nitrico l'ossido nitrico prodotto, e facendo reagire l'acido nitrico con l'ammoniaca. Il nitrato di ammonio fuso che si ottiene viene spruzzato mediante effusori al vertice di una torre (*prilling tower*) dove, cadendo all'interno della torre, solidifica formando piccole sfere. Le particelle vengono rivestite con un repellente all'acqua. Il nitrato di ammonio contiene il 33,5 % di azoto. Sebbene conveniente nell'applicazione al suolo, esso richiede una notevole attenzione durante la produzione e lo stoccaggio poiché è esplosivo. Anche il nitrato di ammonio pone qualche rischio. Viene mescolato con olio combustibile per formare un esplosivo che serve come sostituto della dinamite nei cantieri edili. Circa 45.000 libbre di questa miscela, in seguito ad un incendio, furono coinvolte in due

massicce esplosioni che uccisero 6 vigili del fuoco in un'area in costruzione a Kansas City, nel Missouri, il 29 Novembre 1988. L'urea,



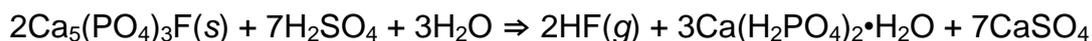
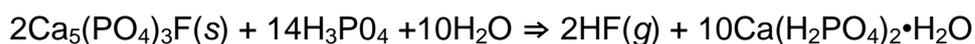
è più facile da produrre e da trattare rispetto al nitrato di ammonio. Attualmente è il fertilizzante azotato preferito. La reazione complessiva per la sintesi dell'urea è :



che coinvolge un processo piuttosto complicato nel quale il carbammato di ammonio, $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$, è un intermedio.

Altri composti usati come fertilizzanti azotati includono il nitrato di sodio (ottenuto in gran parte dai depositi Cileni, vedi Paragrafo 1 5.2), il nitrato di calcio, il nitrato di potassio e i fosfati di ammonio. In passato il solfato di ammonio, un sottoprodotto dei forni da coke, era largamente utilizzato come fertilizzante. I nitrati dei metalli alcalini inducono alcalinità nel suolo, mentre il solfato di ammonio lascia un residuo acido.

I minerali fosfati si trovano in diversi stati, inclusi Idaho, Montana, Utah, Wyoming, Nord Carolina, Sud Carolina, Tennessee e Florida; di questi il principale è la fluoroapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Poiché la fluoroapatite è relativamente non disponibile per le piante, questo minerale è di solito trattato con acido fosforico o solforico per produrre perfosfati:



I perfosfati sono molto più solubili degli originari minerali fosfati. L'HF, prodotto come scarto della produzione di perfosfati, può creare problemi di inquinamento dell'aria.

I minerali fosfati sono ricchi di elementi in tracce richiesti per la crescita delle piante, come il boro, il rame, il manganese, il molibdeno e lo zinco. Paradossalmente, questi elementi vengono persi nel processo per rendere il fosfato fertilizzante e vengono spesso aggiunti più tardi attraverso altri fertilizzanti.

I fosfati di ammonio sono fertilizzanti eccellenti, altamente solubili. Attualmente stanno diventando molto popolari, come fertilizzanti, i polifosfati di ammonio, consistenti di pirofosfato, trifosfato e di piccole quantità di ioni fosfato a più alta polimerizzazione in soluzione acquosa. Si pensa che i polifosfati abbiano un addizionale vantaggio di chetare il ferro e altri ioni metallici micronutrienti, rendendo così i metalli più disponibili per le piante.

I fertilizzanti al potassio consistono di sali di potassio, generalmente KCl. Tali sali si rinvergono come depositi nel suolo o possono essere ottenuti dalle soluzioni saline. Depositi molto grandi si trovano nel Saskatchewan (Canada). Questi sali sono tutti abbastanza solubili in acqua. Un problema che si incontra con i fertilizzanti contenenti potassio è l'eccessivo prelievo di potassio da parte di alcune coltivazioni, che assorbono più potassio di quanto sia realmente necessario per la loro massima crescita. In una coltivazione dove viene mietuta solo la spiga del grano, lasciando il resto della pianta nel suolo, l'eccessivo assorbimento non crea molti problemi in quanto la maggior parte del potassio ritorna al suolo con la pianta morta. Tuttavia, quando viene raccolto fieno o foraggio, il contenuto di potassio nella pianta, conseguente a un eccessivo assorbimento, viene perduto definitivamente dal suolo.

16.7. RIFIUTI E INQUINANTI NEL SUOLO

Il suolo riceve grandi quantità di prodotti di scarto. Molto del biossido di zolfo emesso nella combustione di carburanti contenenti zolfo cade sul suolo sotto forma di

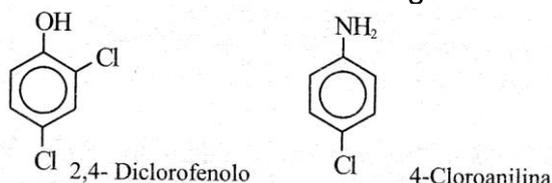
solfati. Gli ossidi di azoto atmosferici vengono convertiti in nitrati nell'atmosfera ed infine essi sono depositati al suolo. NO e NO₂ sono anche adsorbiti direttamente dal suolo. Il monossido di carbonio viene convertito in CO₂ ed eventualmente in biomassa da parte dei funghi e dei batteri presenti nel suolo (vedi Capitolo 11). Il piombo, sotto forma di particolato, proveniente dagli scarichi delle automobili si ritrova a livelli elevati nel suolo lungo le strade e autostrade molto trafficate. Elevati livelli di piombo proveniente dalle miniere e dalle fonderie si ritrovano nel suolo vicino agli impianti.

Il suolo è il recettore di molti rifiuti pericolosi provenienti da lisciviazione di interramenti, dalle lagune e da altre fonti (vedi Paragrafo 19.6). In alcuni casi, l'uso agricolo di rifiuti organici pericolosi degradabili viene praticato come mezzo di smaltimento. Il materiale degradabile viene immesso nel suolo dove i processi microbici conducono alla sua degradazione. Come discusso nel Gap. 8, possono venire applicati al suolo le acque di scarico ed i relativi fanghi in quanto ricchi di fertilizzanti.

Composti organici volatili (VOC) come benzene, toluene, xileni, dicloro-roetano, tricloroetano e tricloroetilene sono comuni inquinanti del suolo in aree industrializzate e commercializzate. Una delle fonti più comuni di questi inquinanti è la perdita da parte di serbatoi posti nel sottosuolo. Interramenti eseguiti prima che le attuali severe leggi venissero imposte e solventi, smaltiti in modo improprio, sono altre fonti significative di VOC nel suolo.⁶

Misure dei livelli di policlorobifenili (PCB) presenti nel suolo, raccolte per diversi decenni, forniscono interessanti informazioni sull'inquinamento del suolo da parte degli inquinanti chimici e sulla successiva perdita di queste sostanze dal suolo stesso. Analisi del suolo nel Regno Unito, che vanno dai primi anni '40 al 1992, mostrano che i livelli di PCB aumentarono decisamente dagli anni '40, raggiungendo livelli massimi intorno al 1970. In seguito i livelli scesero nettamente ed ora sono di nuovo alle concentrazioni dei primi anni '40. Questa caduta fu accompagnata da uno spostamento, nella distribuzione, verso PCB maggiormente clorurati, che fu attribuito, da coloro che effettuarono lo studio, alla volatilizzazione e al trasporto a lunga distanza dei PCB a più basso peso molecolare. Questi andamenti sono stati paralleli ai livelli di produzione e relativo uso di PCB in Gran Bretagna a partire dai primi anni '40 fino ad oggi. Ciò è coerente con l'osservazione che concentrazioni relativamente alte di PCB sono state riscontrate, in regioni remote antiche e subartiche, attribuite alla condensazione, nei climi più freddi, dei PCB volatilizzati nelle regioni più calde.

Si ritiene che alcuni composti organici inquinanti si leghino all'humus durante il processo della sua formazione nel suolo, immobilizzando fortemente tali composti e rendendoli non tossici. Il legame tra composti inquinanti e humus avviene, con maggiore probabilità, con composti che hanno somiglianze strutturali con le sostanze che formano l'humus, come i composti fenolici e anilini illustrati dai seguenti due esempi:



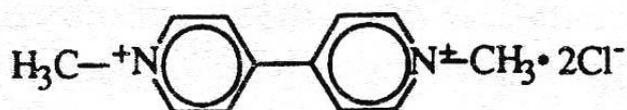
Tali composti possono essere legati covalentemente alle molecole delle sostanze dell'humus, in gran parte attraverso l'azione degli enzimi microbici. Una volta legati, essi sono noti come "**bound residues**" e sono molto resistenti agli attacchi chimici e biologici.

Il suolo riceve un'enorme quantità di pesticidi come inevitabile risultato della loro applicazione ai raccolti. E' stato stimato che ogni anno vengono spesi nel mondo 20 miliardi di dollari per l'acquisto e l'uso di 2,5 milioni di tonnellate di pesticidi, mentre negli Stati Uniti le cifre corrispondenti sono 4,1 miliardi di dollari e 500.000 tonnellate. La

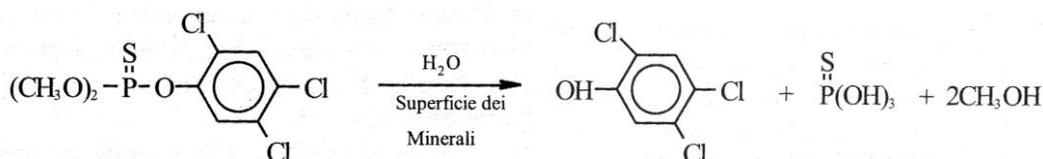
degradazione ed il destino di queste enormi quantità di pesticidi applicati sul suolo determina in buona parte i loro effetti ultimi sull'ambiente. La conoscenza dettagliata di questi effetti è ora richiesta per l'autorizzazione di nuovi pesticidi (negli Stati Uniti in forza del FIFRA: Federal Insecticide Fungicide and Rodenticide Act). Tra i fattori da considerare vi sono l'adsorbimento del pesticida da parte del suolo, il percolamento del pesticida in relazione al suo potenziale di inquinamento delle acque, gli effetti del pesticida sui microrganismi e sulla vita animale nel suolo e la possibile formazione di prodotti di degradazione relativamente più tossici.

L'adsorbimento da parte del suolo è un passo chiave nel processo di degradazione di un pesticida. Il grado di adsorbimento e la velocità e l'estensione della definitiva degradazione sono influenzati da un certo numero di fattori. Alcuni di questi, quali solubilità, volatilità, carica, polarità e peso e struttura molecolari, sono proprietà del mezzo. L'adsorbimento di un pesticida da parte dei componenti del suolo può avere diversi effetti; sotto certe condizioni esso ritarda la degradazione, separando il pesticida dagli enzimi microbici che lo degradano, mentre sotto altre condizioni è vero il contrario. Reazioni di degradazione puramente chimica possono venire catalizzate dall'adsorbimento. La perdita del pesticida per volatilizzazione o per percolamento viene diminuita. La tossicità che può avere un erbicida verso le piante può essere fortemente diminuita dall'adsorbimento da parte del suolo.

Le forze che legano un pesticida alle particelle di suolo possono essere di diversi tipi. L'adsorbimento fisico coinvolge le forze di Van Der Waals, generate dalle interazioni dipolo-dipolo tra le molecole del pesticida e le particelle cariche del suolo. Lo scambio ionico è particolarmente efficace nel legare i composti organici cationici, come l'erbicida paraquat:



sui siti anionici del suolo. Alcuni pesticidi neutri diventano cationici legando l' H^+ e vengono legati nella forma positiva protonata. Il legame idrogeno è un altro meccanismo attraverso il quale alcuni pesticidi sono trattenuti dal suolo. In alcuni casi un pesticida può agire da legando coordinando i metalli nel materiale minerale del suolo. Le tre vie primarie attraverso le quali i pesticidi vengono degradati nel suolo sono la *degradazione chimica*, le *reazioni fotochimiche* e la *biodegradazione*, quest'ultima molto importante. Nella degradazione chimica di un pesticida possono operare varie combinazioni di questi processi. La **degradazione chimica** di un pesticida è stata osservata sperimentalmente in suoli e argille sterilizzate al fine di rimuovere tutta l'attività microbica. Per esempio, si è dimostrato che le argille catalizzano l'idrolisi del *o,o*-dimetil-*o*-2,4,5-triclorofenil tiofosfato (chiamato anche Trolene, Ronnel, Etrolene o triclorometafos), un effetto attribuito ai gruppi -OH presenti sulla superficie del minerale:



(16.7.1)

Nel suolo avvengono molte altre reazioni idrolitiche puramente chimiche i pesticidi. Si è dimostrato che un certo numero di pesticidi incorrono in **reazioni fotochimiche**; cioè reazioni chimiche dovute all'assorbimento della luce (vedi Cap. 9). Frequentemente i prodotti ottenuti sono isomeri degli stessi pesticidi. Molti degli studi riportati riguardano i

pesticidi nell'acqua o su film sottili, mentre le reazioni fotochimiche dei pesticidi su suolo e sulle superfici vegetali sono attualmente oggetto di ricerca.

Biodegradazione e rizosfera

Sebbene gli insetti, i vermi di terra e le piante possano avere un ruolo nella biodegradazione dei pesticidi e di altre sostanze chimiche inquinanti, sono i microrganismi a svolgere la parte più importante. Nel Capitolo 6 vengono dati diversi esempi di degradazione tramite microrganismi di specie chimiche organiche.

Negli ultimi anni è stato messo in evidenza che la rizosfera è una parte particolarmente importante del suolo in relazione alla biodegradazione dei rifiuti. La rizosfera è lo strato del suolo in cui le radici delle piante sono particolarmente attive; essa è una zona ad alto contenuto di biomassa ed è fortemente influenzata dal sistema delle radici delle piante e dai microrganismi associati ad esso. La rizosfera può avere un contenuto di biomassa microbica, per unità di volume, più di 10 volte maggiore rispetto a quella presente nelle altre zone del suolo. Questa popolazione varia con le caratteristiche del suolo, delle piante e delle radici, col contenuto di umidità e con l'esposizione all'ossigeno. Se questa zona viene esposta a composti inquinanti, in essa possono essere presenti anche quei microrganismi che sono adatti alla loro biodegradazione.

Piante e microrganismi mostrano una forte relazione sinergica nella rizosfera, che apporta benefici per le piante e consente in essa l'esistenza delle ingentissime popolazioni di microrganismi. Cellule epidermiche staccatesi dalle radici, durante la crescita, carboidrati, aminoacidi e il mucigel, lubrificante della crescita delle radici secreto dalle stesse, forniscono nutrienti per la crescita dei microrganismi. La peluria delle radici fornisce una superficie biologica ospitale per le colonie dei microrganismi.

Nella rizosfera è stata dimostrata la biodegradazione di un certo numero di composti organici sintetici. Comprensibilmente, gli studi in quest'area sono stati focalizzati sugli insetticidi e sugli erbicidi che vengono ampiamente utilizzati nei raccolti. Tra le specie organiche per le quali è stata dimostrata un'accresciuta biodegradazione nella rizosfera vi sono le seguenti (tra parentesi sono indicate le piante o i raccolti ad esse associati): 2,4-D erbicida (grano, trifoglio africano, canna da zucchero, lino), parathion (riso, fagiolo arbustivo), carbofuran (riso), atrazina (granturco), diazinon (grano, mais, piselli), idrocarburi e clorocarburi alchil e aril aromatici volatili (canne), e tensioattivi (granturco, soia, stancie). È interessante notare che l'accresciuta biodegradazione degli idrocarburi aromatici policiclici (PAH) è stata osservata nelle zone rizosferiche delle erbe nelle praterie. Questa osservazione è coerente col fatto che in natura tali erbe regolarmente bruciano e, come risultato, significative quantità di composti PAH vengono depositati sul suolo.

16.8. PERDITA DI SUOLO E DEGRADAZIONE

Il suolo è una risorsa fragile che può essere persa per erosione o degradarsi a tal punto da non essere più utile a sostenere i raccolti. La **desertificazione** è quel processo associato a siccità e perdita di fertilità tramite il quale il suolo diviene incapace di far crescere significative quantità di vita vegetale. La desertificazione causata dalle attività umane è un problema comune a livello globale, che avviene in diverse località, come Argentina, Sahara, Uzbekistan, il Sud-Ovest degli Stati Uniti, Siria e Mali. È un problema molto antico, risalente a molti secoli fa, all'introduzione cioè di animali da pascolo addomesticati in aree dove le precipitazioni e la copertura del suolo erano marginali. L'esempio più rilevante è la desertificazione aggravata dalle capre addomesticate nella regione del Sahara. La desertificazione coinvolge un numero di fattori intercorrelati, quali l'erosione, le variazioni di clima, la disponibilità di acqua, la perdita di fertilità, la perdita di humus del suolo e il deteriorarsi delle sue proprietà chimiche."

Un problema collegato è la **deforestazione**, cioè la perdita di foreste. Il problema è particolarmente acuto nelle regioni tropicali, dove le foreste contengono la maggior parte delle piante e delle specie animali esistenti. Oltre all'estinzione di queste specie, la deforestazione può causare un devastante deterioramento del suolo attraverso l'erosione e la perdita di nutrienti.

L'erosione del suolo può avvenire per azione sia del vento che dell'acqua, sebbene la principale causa sia l'acqua. Milioni di tonnellate di suolo superficiale, ogni anno, vengono trasportate dal fiume Mississippi e spazzate via dalla sua foce. Circa 1/3 del suolo fertile superficiale degli Stati Uniti è stato perso da quando sul continente è cominciata la coltivazione. Attualmente circa 1/3 della terra coltivata negli Stati Uniti viene erosa ad una velocità sufficiente a ridurre la produttività del suolo. E' stato stimato che circa 48 milioni di acri di terra, qualcosa più del 10% di quella coltivata, vengono erosi a livelli intollerabili: si ha infatti una perdita, ogni anno, superiore a 14 tonnellate di suolo superficiale per acro. Specifiche aree in cui avviene la più grossa erosione includono il Missouri del nord, il sud dello Iowa, il Texas occidentale, l'ovest del Tennessee e il bacino del Mississippi.

I problemi che coinvolgono l'erosione del suolo furono aggravati negli anni '70 e nei primi anni '80 quando gli alti prezzi del suolo agricolo condussero alla coltivazione intensiva dei raccolti ad alto reddito, particolarmente granturco e soia. Questi raccolti crescono in filari con poco suolo in mezzo, che tende ad essere dilavato con ogni pioggia. In più, divenne diffusa la pratica di piantare granturco e soia ogni anno, senza frapporre piantagioni di trifoglio o erba, reintegratori del suolo. Il problema di una diminuita produttività dovuta all'erosione del suolo è stato in qualche modo mascherato da un incremento nell'uso di fertilizzanti chimici.

L'erosione del vento, come quella che si verifica sugli altopiani generalmente asciutti del Colorado orientale, costituisce un'ulteriore minaccia. Dopo i giorni della "Dust Bowl" degli anni '30, molta terra fu riconvertita in prateria e il suolo superficiale venne trattenuto al suo posto dai forti sistemi delle radici della copertura erbosa. Tuttavia, per coltivare più grano e aumentare il valore di vendita del suolo, recentemente molto di esso è stato messo a coltura. Per esempio, dal 1979 fino a tutto il 1982, furono arati più di 450.000 acri delle praterie del Colorado. Molto di questo fu fatto dagli speculatori che acquistarono la prateria al basso prezzo di 100-200 dollari per acro, la frazionarono e la rivendettero come terra coltivata a più del doppio dell'originale prezzo di acquisto. Sebbene la prateria coltivata da poco possa rendere bene per uno o due anni, i nutrienti e l'umidità del suolo vengono rapidamente esauriti, e la terra diventa molto suscettibile all'erosione del vento.

La preservazione del suolo dall'erosione viene comunemente definita **conservazione del suolo**. Vi è un certo numero di soluzioni al problema dell'erosione del suolo. Alcune sono delle pratiche agricole antiche e ben conosciute, come il terrazzamento, l'aratura del contorno e la semina di raccolti di copertura, come il trifoglio. Per alcune colture, **l'agricoltura senza scasso** riduce grandemente l'erosione. Questa pratica consiste nel piantare un raccolto tra i residui del raccolto del precedente anno, senza aratura. Le erbe infestanti, nella fila del nuovo raccolto, vengono distrutte con l'applicazione di un erbicida prima della piantagione. Il materiale vegetale residuo rimasto previene l'erosione.

Una soluzione, più sperimentale, al problema dell'erosione del suolo è la coltivazione di piante perenni, che sviluppano un ampio sistema di radici e che ricrescono ogni primavera, dopo essere state mietute l'autunno precedente. Per esempio, una pianta perenne di granturco è stata ottenuta incrociando il mais con una lontana parente selvatica, la teosinte, che cresce in America centrale. Sfortunatamente la pianta risultante non dà rese notevoli di chicchi. Dovrebbe essere messo in evidenza che l'abilità di una

pianta annuale a propagarsi dipende dalla sua capacità di produrre grandi quantità di semi, mentre una pianta perenne deve sviluppare un forte sistema di radici, con sviluppi bulbiferi chiamati rizomi, che immagazzinano il cibo per l'anno successivo. Tuttavia è possibile che l'applicazione dell'ingegneria genetica (vedi Paragrafo 16.9) possa condurre allo sviluppo di coltivazioni perenni con buone rese di semi, la cui coltivazione abbatterebbe in gran parte l'erosione del suolo.

La pianta perenne più conosciuta è l'albero, che è molto efficace nel fermare l'erosione del suolo. Il legno degli alberi può essere utilizzato come biomassa combustibile, come fonte di materiale greggio e come cibo (vedi sotto). Vi è un enorme potenziale, non sfruttato adeguatamente, per un aumento nella produzione di biomassa dagli alberi. Per esempio, la produzione di biomassa dalle foreste naturali di alberi di pino "loblolly", nel Sud Carolina, è stata di circa 3 tonnellate di peso secco per ettaro/anno ; attualmente, questa produzione, è stata aumentata, almeno di 4 volte, attraverso la selezione di alberi superiori e alla fine saranno possibili 30 tonnellate. In Brasile sono stati condotti esperimenti, con una specie di Eucalipto, che ha un ciclo di crescita di 7 anni. Con una migliorata selezione degli alberi, le rese annuali, per tre successivi cicli di questi alberi, sono state rispettivamente di 23,33 e 40 tonnellate secche per ettaro per anno.

L'uso più importante del legno è naturalmente quello di materiale da costruzione. Quest'uso resterà importante allorché, più alti costi dell'energia, aumenteranno i costi di altri materiali da costruzione, come acciaio, alluminio e cemento. Il legno è per circa il 50% cellulosa, che può essere efficientemente idrolizzata attraverso processi enzimatici al fine di produrre glucosio. Il glucosio può essere usato direttamente come cibo, fermentato per avere alcool etilico come combustibile, o impiegato come fonte di carbone e di energia per lieviti che producono proteine. Dati questi ed altri usi potenziali, il futuro degli alberi come fonte energetica a basso impatto ambientale è molto promettente.

Suolo e risorse idriche

La conservazione del suolo e la protezione delle risorse d'acqua sono fortemente correlate. La maggior parte dell'acqua dolce cade inizialmente sul suolo e la condizione di questo ne determina, in gran parte, la sorte e la quantità trattenuta in uno stato utilizzabile. L'area di suolo sulla quale cade l'acqua piovana è chiamata **bacino**. Oltre a raccogliere l'acqua, il bacino determina la direzione e la velocità del flusso e il grado di infiltrazione dell'acqua nelle falde acquifere (vedi il ciclo idrologico in Fig. 2.1). Ritmi eccessivi di flusso idrico impediscono l'infiltrazione, conducono a violente inondazioni e causano l'erosione del suolo. Misure prese per incrementare l'utilità del territorio visto come bacino, fortunatamente aiutano anche a prevenire l'erosione. Alcune di queste misure comportano modificazioni del profilo del suolo, in particolare: il terrazzamento, la costruzione di vie d'acqua e la costruzione di bacini artificiali che trattengono l'acqua. I canali sono tappezzati con erbe al fine di prevenire l'erosione, così pure, per raggiungere lo stesso risultato, vengono anche piantati raccolti che trattengono acqua e fasce di alberi lungo i margini. La riforestazione e il controllo delle pratiche di pascolo dannose, preservano sia il suolo che le acque.

16.9 AGRICOLTURA

Ingegneria genetica e agricoltura

I nuclei delle cellule viventi contengono le informazioni per la riproduzione cellulare. Queste istruzioni sono contenute in una speciale sostanza chiamata acido desossiribonucleico, DNA. In combinazione con delle proteine, il DNA forma i cromosomi della cellula. Durante gli anni settanta, la capacità di manipolare il DNA, mediante

l'ingegneria genetica, divenne una realtà e durante gli anni ottanta divenne la base di una delle maggiori industrie. Tale manipolazione ricade nella categoria delle tecniche del DNA ricombinante. Il DNA ricombinante deve il suo nome al fatto che contiene DNA proveniente da due differenti organismi, ricombinati insieme. Questa tecnologia promette alcuni notevoli sviluppi in agricoltura.

La "rivoluzione verde" della metà degli anni sessanta utilizzò tecniche convenzionali di riproduzione delle piante, di riproduzione selettiva, di ibridizzazione, di impollinazione incrociata e di incroci di ritorno per sviluppare nuove varietà di riso, di frumento e di granturco, le quali, se usate con grandi quantità di fertilizzanti chimici, producevano rese di raccolti eccezionalmente elevate. Per esempio la produzione del grano in India aumentò del 50%.

Lavorando a livello cellulare è ora possibile accelerare grandemente il processo di riproduzione delle piante. Così, possono essere sviluppate piante che resistono a particolari difficoltà, come crescere in acqua di mare, o avere una più alta produttività. Esiste la possibilità per lo sviluppo di tipi di piante del tutto nuovi.

Una eccitante possibilità è lo sviluppo, mediante l'ingegneria genetica, di altre piante, oltre ai legumi, in grado di fissare autonomamente l'azoto. Per esempio, se potesse essere prodotto granturco azoto-fissatore, i risparmi di fertilizzanti potrebbero essere notevoli. Inoltre, poiché, in tal caso, l'azoto viene fissato in forma organica nelle radici delle piante, non vi sarebbero deflussi superficiali inquinanti di fertilizzanti chimici.

Un'altra promettente possibilità dell'ingegneria genetica è il miglioramento dell'efficienza fotosintetica. Le piante utilizzano soltanto l'1% della luce solare incidente sulle foglie, per cui in questo settore vi è un notevole spazio per un miglioramento.

Possono essere applicate tecniche di colture cellulari in cui miliardi di cellule sono coltivate per sviluppare mutanti capaci di resistere ad esempio a particolari virus o erbicidi o avere altre desiderate qualità. Se le cellule con le caratteristiche desiderate potessero essere riprodotte nell'intera pianta potrebbero ottenersi risultati che, con le tecniche convenzionali, richiederebbero decenni.

Nonostante la notevole potenzialità della "rivoluzione verde", tecnologie come l'ingegneria genetica e una coltivazione più intensiva del suolo, per produrre cibo e fibra, non possono sostenere una crescita incontrollata della popolazione mondiale, ma possono semplicemente ritardare un'inevitabile presa di coscienza sulle conseguenze di tale crescita. I cambiamenti delle condizioni climatiche che risultano dal surriscaldamento globale (effetto serra, Paragrafo 14.2), dalla deplezione dell'ozono (per mezzo dei fluoroclorocarburi, Paragrafo 14.4) oppure dai disastri naturali, come le massicce eruzioni vulcaniche o le collisioni con grandi meteoriti, possono causare, e quasi certamente causeranno nel futuro, condizioni di carestia nel mondo intero che le tecnologie agricole non saranno in grado di alleviare.

16.10. AGRICOLTURA E SALUTE

Alcune autorità sostengono che il suolo ha un effetto importante sulla salute. Una via attraverso la quale un simile effetto si manifesta è la presenza nel cibo di micronutrienti, elementi essenziali per la salute dell'uomo. Un nutriente di questo tipo (che è tossico a livelli di overdose) è il selenio. E' noto che la salute degli animali è compromessa sia nelle aree carenti di selenio, sia in quelle con eccesso di selenio; allo stesso modo potrebbe essere danneggiata la salute umana.

Vi sono anche alcune sorprendenti correlazioni geografiche con il manifestarsi del cancro. Alcune di queste correlazioni potrebbero essere causate dal tipo di suolo. Un'alta incidenza di cancro allo stomaco è stata riscontrata in aree con particolari tipi di suolo in Olanda, Stati Uniti, Francia, Galles e Scandinavia. Questi suoli hanno un alto contenuto di materiale organico, sono acidi e frequentemente sommersi. Si è parlato a proposito di uno

"stile di vita che predispone al cancro allo stomaco", che include il consumo di cibo coltivato nel proprio orto, il consumo di acqua del proprio pozzo e la fiducia in prodotti naturali non comuni.

Un possibile motivo per l'esistenza di suoli che favoriscono il cancro allo stomaco è la produzione di metaboliti secondari cancerogeni, prodotti dalle piante e dai microrganismi. I metaboliti secondari sono composti biochimici per i quali non si ha evidenza circa la loro utilità agli organismi che li producono. Si pensa che essi siano formati dai precursori dei metaboliti primari quando questi ultimi si accumulano a livelli eccessivi.

Il ruolo del suolo sull'ambiente non è ben conosciuto e non è stato ampiamente studiato. La quantità di ricerche sull'influenza del suolo nella produzione di cibi che, nel contempo, sono più nutrienti e hanno un minore contenuto di sostanze tossiche, è veramente piccola se comparata alle ricerche sul come ottenere una maggiore produttività del suolo. Si spera che gli aspetti sulla salute del suolo e dei suoi prodotti ricevano maggiore interesse in futuro.

La contaminazione chimica

Talvolta le attività umane contaminano i prodotti alimentari che crescono sul suolo. Più spesso ciò avviene a causa della contaminazione da pesticidi. Un interessante esempio di tale contaminazione fu osservata alle Hawaii agli inizi del 1982. Fu riscontrato che il latte che proveniva da diverse località in Oahu conteneva livelli molto elevati di eptacloro (vedi Tabella 7.5). Questo pesticida causa cancro e disturbi al fegato nei topi; si sospetta, quindi, che sia cancerogeno anche per l'uomo. E' sorprendente come in questo caso il pubblico venne informato della contaminazione dal Dipartimento della Salute solo dopo 57 giorni dalla iniziale scoperta. La provenienza dell'eptacloro fu individuata nel "green chop", foglie verdi staccate da alberi di ananas per nutrire il bestiame. Sebbene l'uso dell'eptacloro fosse stato per lo più bandito, i coltivatori havaiani di ananas avevano ottenuto uno speciale permesso federale per usarlo al fine di controllare l'appassimento ad opera degli pseudococchi (cocciniglia farinosa). Sebbene fosse stato specificato che le foglie verdi non potevano essere raccolte entro un anno dall'ultima applicazione del pesticida, evidentemente questa regola era stata violata, e il risultato fu la distribuzione ai consumatori di latte contaminato.

Alla fine degli anni '80, i residui di Alar nei cibi causarono notevoli controversie sul mercato. **L'Alar**, daminozide, è un regolatore della crescita che venne ampiamente utilizzato nella coltivazione delle mele per portare ad un uniforme riempimento del frutto e per migliorarne solidità e colore. L'uso per questo scopo fu interrotto dopo il 1988 per il timore che potesse causare il cancro, particolarmente in quei bambini che consumano quantità relativamente grandi di mele, succo di mele ed altri prodotti da queste derivati. Vennero fatte previsioni funeste nell'industria circa perdite di raccolti e disastri finanziari. Tuttavia, il raccolto di mele del 1989, che fu il primo senza Alar negli Stati Uniti, ebbe un valore di un miliardo di dollari, solo 0,1 miliardi di dollari inferiore a quello del 1988, e la produzione di mele è continuata da allora senza particolari problemi derivanti dall'indisponibilità dell'Alar.