



[CHIMICA] Le sue funzioni sono legate alla sintesi di composti primari e di metaboliti secondari

Lo zolfo nella nutrizione vegetale gli aspetti della ricerca scientifica

[DI ALESSANDRO SAVIOZZI*]

Lo zolfo svolge nei vegetali due importanti funzioni: nutrizione e cura delle patologie fungine. Riguardo la nutrizione lo zolfo è considerato un elemento nutritivo essenziale, il cui fabbisogno è inferiore ai macroelementi, ma superiore ai microelementi.

Le funzioni dello zolfo nei vegetali sono legate alla sintesi di composti primari (vitamine, amminoacidi, cofattori) e di una vasta gamma di metaboliti secondari coinvolti nella risposta a vari tipi di stress ambientali, biotici e abiotici. Una limitata disponibilità dell'elemento nutritivo può quindi impedire la normale crescita dei vegetali e aumentarne la suscettibilità a condizioni ambientali avverse, con consistenti riduzioni delle produzioni agricole. È noto, inoltre, che la

disponibilità di zolfo nel suolo può influenzare l'acquisizione e l'assimilazione di altri elementi nutritivi essenziali quali l'azoto, il fosforo ed il ferro.

[CARENZE NEL TERRENO

A causa della sua natura anionica e dell'elevata solubilità dei suoi sali, come accade del resto anche all'azoto con i nitrati, lo zolfo può essere facilmente lisciviato dalla superficie del suolo, ma prima degli anni '90 le carenze dell'elemento erano rare per la sua presenza nei fertilizzanti e nelle deposizioni atmosferiche. I primi segnali di un potenziale deficit dell'elemento sono stati osservati agli inizi degli anni '90 nelle stazioni sperimentali di Rothamsted e Wobum e, secondo stime recenti, circa il 27% dei 45 milioni di ettari arabili presenta zolfo-carenze. La ri-

Il rifornimento
per le colture

dipende sia dalla
sostanza biologica
presente nel suolo
sia dal rapporto con
il carbonio organico

duzione delle deposizioni di zolfo provenienti dalle emissioni industriali nell'atmosfera, la diffusione di fertilizzanti praticamente privi dell'elemento e in particolare la diminuzione di apporti di natura organica hanno infatti determinato una sempre più frequente incidenza di manifestazioni nei vegetali riconducibili a un inadeguato rifornimento dell'elemento nutritivo.

Lo zolfo totale del suolo consiste di due forme: lo zolfo

minerale e quello organico. La forma minerale è presente in forma di solfato (SO_4^{2-}), solubile o insolubile, come solfato di bario, di stronzio, o legato a Fe e Al. Nei suoli calcarei più del 95% è co-cristallizzato come impurità nei calcio-carbonati. Tuttavia soltanto il solfato solubile risulta disponibile per la nutrizione vegetale.

Rispetto al contenuto totale di zolfo nel suolo, la frazione minerale rappresenta soltanto il 2-10% mentre quella organica è preponderante, intorno al 90-98%. La mineralizzazione della componente organica solforata del suolo è il fenomeno che determina il rilascio del solfato disponibile. Le forme organiche solforate prevalenti sono quella legata agli esteri, frazione soggetta a relativamente rapida mineralizzazione perché chimicamente più

[QUOTAZIONI 2008, anno di forti rincari

Da un anno a questa parte lo zolfo ha subito un rincaro sproporzionato. Fino alla primavera dell'anno scorso, infatti, una tonnellata di zolfo allo stato solido era quotata sotto i 100 dollari, e grandi quantitativi di questo prodotto di base rimanevano in attesa di acquirenti, mentre ora la stessa tonnellata di zolfo strappa pagamenti di 800-850 dollari. La sua produzione mondiale nel 2007 è salita del 4%, a 76 milioni di tonnellate, facendo incrementare sia i consumi sia il deficit, che è passato dalle 400mila tonnellate del 2006 a 1,3 milioni dello scorso anno.

A soffrire per i rincari sono sia il settore dei fertilizzanti, che necessita di acido solforico per ottenere i prodotti per l'agricoltura, sia i settori che si occupano della produzione di batterie, gomme, plastiche e coloranti.

I motivi di questo trend in ascesa sono diversi. Tra i primi c'è la crescita dei consumi alimentari e zootecnici, che ha imposto un maggior uso di fertilizzanti, con incrementi soprattutto in Asia, Paese che è anche al centro dell'aumento dei consumi per batterie e pneumatici.

Un duplice effetto contrario viene inoltre dalla ricerca di alternative al petrolio, di cui lo zolfo è un diretto scarto inquinante da eliminare. L'uso di bioetanolo e biodiesel, infatti, finisce per consumare lo zolfo usato per i fertilizzanti e non fornisce il materiale normalmente ottenuto dalla purificazione delle benzine.

Infine anche la lisciviazione, o leaching, il metodo di estrazione con solvente di nickel dal minerale detto laterite, è corresponsabile della carenza di questo elemento nutritivo.

Tutto ciò ha anticipato il deficit mondiale di zolfo, che era sì atteso, ma solo dopo il 2011. ■

labile, e quella direttamente legata al carbonio, frazione difficilmente attaccabile e quindi meno prontamente disponibile. Numerosi studiosi sottolineano l'importanza, a fini pratici, di tale suddivisione mentre altri ritengono che la ripartizione dello zolfo organico tra le due frazioni non offra molte informazioni in termini di disponibilità, soprattutto nel breve periodo.

La letteratura è concorde nell'affermare che la sostanza organica del suolo rilascia solfato secondo due vie principali: a) biochimica, consistente nell'idrolisi extracellulare degli esteri organici - catalizzata da enzimi - importante in caso di carenze; b) biologica, che comporta l'ossidazione intracellulare della sostanza organica assorbita dai microrganismi, dove l' SO_4^{2-} è rilasciato come sottoprodotto. È interessante notare che parte del solfato rilasciato è usato dagli stessi microrganismi per la sintesi cellulare durante la loro proliferazione e solo la quota in eccesso risulta disponibile per la nutrizione dei vegetali.

La mineralizzazione dello zolfo organico è soltanto circa il 2% su base annua e, di conseguenza, il contenuto di sostan-

za organica di un suolo diviene fondamentale quando l'apporto di zolfo dipende esclusivamente da fenomeni di mineralizzazione. Per inquadrare il fenomeno è sufficiente ricordare che suoli con concentrazioni di sostanza organica inferiori al 5% non sono in grado di fornire sufficiente zolfo in seguito ai fenomeni di mineralizzazione. Ne deriva che vegetali coltivati su suoli a tessitura grossolana, in quanto poveri di sostanza organica e sottoposti a fenomeni di lisciviazione, sono maggiormente soggetti a carenza di zolfo e necessitano di pesanti reintegrazioni dell'elemento.

[IL RAPPORTO C/S

In questi ultimi anni alcuni ricercatori hanno tuttavia osservato che, piuttosto che il contenuto di sostanza organica, è il rapporto tra il contenuto di zolfo e quello del carbonio del suolo, il rapporto C/S, che ne indica la disponibilità al rilascio. Quando tale rapporto è maggiore di 400 si assiste all'immobilizzazione dell'elemento all'interno della biomassa microbica, e quindi alla difficoltà di reperimento per i vegetali, mentre si verifica un accumulo di solfato disponibili

quando C/S è inferiore a 200; all'interno dell'intervallo possono avvenire entrambi i processi.

Le principali fonti di zolfo sono costituite da residui di piante, acqua di irrigazione, piogge e atmosfera, concimi e ammendanti: la loro importanza varia secondo il tipo di coltura, posizione e pratiche agronomiche. Alcuni studi hanno messo in evidenza effetti negativi dovuti all'aggiunta di zolfo minerale somministrato con i concimi, tra i quali la diminuzione di biomassa microbica del suolo (batteri, funghi, protozoi), l'inibizione dell'attività enzimatica e l'acidificazione del suolo, con contemporanea riduzione del contenuto di sostanza organica. Una possibile alternativa alla concimazione minerale consiste nell'applicazione di ammendanti organici, che costituiscono un'importante risorsa nelle strategie della fertilizzazione solforata. Uno studio di lungo periodo ha infatti stabilito che il contenuto di zolfo organico nel suolo aumenta in proporzione alla quantità di materiali organici aggiunti.

Il letame, tradizionalmente utilizzato come supplemento

organico ai suoli per mantenerne e migliorarne le proprietà fisiche, chimiche e biologiche, viene considerato da sempre l'ammendante "principe", in virtù della qualità della sua componente organica, ben stabilizzata ed esente da problemi di fito-tossicità. Tuttavia, negli ultimi anni, la disponibilità del prodotto è apparsa in costante decrescita a causa dei cambiamenti nella gestione dell'agricoltura. Parallelamente si è assistito a un notevole incremento della produzione e uso del compost, un materiale che può rappresentare una valida alternativa alle tradizionali fonti di ammendanti oltre che una delle soluzioni al problema dello smaltimento dei rifiuti.

[LA MINERALIZZAZIONE

Per una valutazione delle capacità fertilizzanti degli ammendanti non si può prescindere anche dalla comprensione delle dinamiche di mineralizzazione della frazione organica solforata nel suolo. In passato lo studio della mineralizzazione della sostanza organica del suolo veniva condotto in esperimenti di lungo periodo, durante i quali si procedeva periodicamente

alla determinazione del contenuto di solfato minerale. Un approccio più recente all'analisi della mineralizzazione dello zolfo nel suolo consiste in studi di breve periodo, prevalentemente in condizioni controllate di laboratorio ma anche in pieno campo, nei quali ai dati relativi alla concentrazione del solfato misurata nel tempo vengono applicate semplici funzioni matematiche i cui parametri appaiono in grado di fornire la quantità di substrato potenzialmente mineralizzabile e la velocità alla quale viene mineralizzato. La novità più rilevante, tuttavia, è che l'elaborazione dei modelli cinetici ha permesso di verificare le varie ipotesi sui meccanismi implicati nel fenomeno e di stimare con sufficiente grado la biologia del processo di decomposizione. Entrando nel merito, osservando l'andamento del rilascio del solfato si notano, in genere, valori decrescenti nel tempo. Su tale base i ricercatori, tra le varie tipologie di funzioni a disposizione, hanno scelto il modello cinetico del 1° ordine, caratterizzato da una relazione curvilinea tra il rilascio di solfato e il tempo.

Dai dati della letteratura, tuttavia, si evince che tale funzione non sempre appare in grado di descrivere adeguatamente il fenomeno della mineralizzazione, particolarmente quando si tratta di studiare situazioni di pieno campo. Altri studi hanno rivelato che l'andamento della mineralizzazione dello zolfo organico, in suoli sottoposti a rotazione, mostravano una fase iniziale di latenza durante le prime settimane di studio seguita da un repentino incremento della velocità del processo. Sulla base di tali risultati Cardelli et al. (2008), in uno studio relativo

alla cinetica di mineralizzazione dello zolfo organico contenuto nel letame e nel compost aggiunti al suolo, hanno applicato con successo un particolare modello cinetico in grado di descrivere la fase di latenza e l'elevata velocità di mineralizzazione successiva, il modello Gompertz (Draper and Smith, 1981):

$$Y = N0 + C * \exp(-\exp((2.718 * \mu / C) * (\text{Lag} - X) + 1)),$$

dove N0 = logaritmo del numero iniziale di cellule microbiche, C = differenza tra il numero di cellule microbiche iniziale e finale, lag = latenza precedente la fase di crescita, μ = velocità massima di crescita, X = tempo, Y = logaritmo del numero di cellule microbiche.

[ATTIVITÀ MICROBICA

Numerosi studi hanno preso in esame l'eventuale influenza esercitata dalle peculiari caratteristiche di vari tipi di suolo su entità e velocità del processo di rilascio del solfato. È stato ad esempio dimostrato come la velocità di mineralizzazione della sostanza organica solforata fosse fortemente influenzata dalla presenza e attività della biomassa microbica. Altri autori hanno riscontrato importanti relazioni tra pH, conducibilità elettrica (leggi salinità), presenza di carbonio organico solubile in acqua – vale a dire la fonte di carbonio rapidamente disponibile per la nutrizione della flora microbica –, contenuto in elementi nutritivi (N e P) e i vari parametri descrittivi del processo di mineralizzazione.

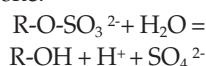
Nel lungo periodo è stata anche osservata una lieve maggior produzione di solfato nei suoli trattati con letame rispetto al compost. La produzione di solfato nel terreno ammendato con il letame appa-

pare comunque inferiore a quella del suolo non trattato per i primi mesi, facendo presupporre un'immobilizzazione dell'elemento. Tale risultato è in accordo con quanto riportato da Islam e Dick (1998) che osservavano, nonostante i residui organici aggiunti con un basso C/S (63), un'immobilizzazione dell'elemento per circa 4 mesi. Ciò comporta che l'aggiunta del letame, benché con C/S basso, può determinare almeno temporaneamente un decremento di zolfo disponibile per le colture. In accordo con i risultati di Tabatabai e Chae (1991), con il procedere dell'incubazione le differenze tendevano ad annullarsi.

Eriksen et al. (1995) hanno messo in evidenza come la mineralizzazione, e quindi il rilascio, dello zolfo non sia direttamente correlata con il contenuto di zolfo organico del materiale ma invece strettamente dipendente dall'intensità dell'attività microbica del suolo. Inoltre l'incorporazione di materiali organici, che presentano una propria dotazione in enzimi intra e extracellulari, influenza le attività enzimatiche nel suolo e può anche stimolare l'attività microbica nativa.

[VERIFICA CON SOLFATASI

La verifica della veridicità di tali risultati ha richiesto ulteriori studi, che si sono focalizzati sull'impiego di attività enzimatiche (solfatasi) quali indicatori della mineralizzazione dello zolfo organico. Tali enzimi idrolizzano gli esteri solfati organici secondo la reazione:



Nel suolo esistono diversi tipi di solfatasi, classificate sulla base del nome del sub-

strato organico su cui svolgono la loro attività idrolitica, tra cui le arilsolfatasi, le alchilsolfatasi e le glucosolfatasi. Prietzel, nel 2001, ha messo in evidenza il ruolo importante delle solfatasi nel turnover e nel ciclo dello zolfo poiché influenzano il rilascio dell'elemento nel suolo. I composti organici solforati, in genere esteri solforici, sono prodotti in periodi di alta concentrazione di SO_4^{2-} , in modo da formare un pool di zolfo disponibile in periodi di insufficiente presenza dell'elemento. Circa il 45% della arilsolfatasi totale è extracellulare, mentre il 55% è associato alla biomassa microbica del suolo. Esiste inoltre una correlazione positiva tra l'attività intracellulare e quella totale dell'enzima, confermando l'ormai nota importanza della microflora come fonte enzimatica per il suolo. La produzione di solfoidrolasi, e quindi la loro attività nel suolo, dipende dalla concentrazione di SO_4^{2-} nella soluzione del suolo: ciò ha suggerito ai ricercatori che l'attività enzimatica potrebbe essere regolata da un fattore a feedback costituito dal solfato inorganico.

Deng e Tabatabai (1997) hanno riportato una forte correlazione tra l'attività arilsolfatase e il contenuto di carbonio organico, avvalorando l'ipotesi che in presenza di humus l'enzima, protetto dalle degradazioni delle idrolisi presenti nel suolo, presenta una maggiore attività. Recenti studi hanno mostrato che rotazioni con alti apporti di carbonio organico o tecniche che preservino il contenuto di sostanza organica nel terreno contribuiscono a mantenere elevata l'attività enzimatica, dato che la popolazione microbica è limitata principalmente dalla presenza di carbonio or-

ganico come fonte nutritiva.

Saviozzi et al. (2006) hanno rilevato un incremento dell'attività arilsolfatasica nel suolo trattato sia con letame che con compost, specialmente in seguito ad alti livelli di somministrazione. Tale incremento, come suggerito da Klose et al. (1999), può essere dovuto alla crescita della flora microbica in risposta all'aggiunta di fonti di carbonio organico facilmente utilizzabili contenute negli ammendanti. Valutando gli andamenti nel lungo periodo è stato tuttavia messo in evidenza come il letame sia capace di mantenere alti livelli di attività enzimatica, e quindi di mineralizzazione, per un tempo più lungo rispetto al compost. È anche interessante notare che nei periodi in cui il livello di solfato nel suolo si presentava elevato l'attività enzimatica

era depressa e, al contrario, basse concentrazioni di solfato stimolavano l'attività enzimatica. Come suggerito da Maynard et al. (1985) e Vong et al. (2004), l'attività arilsolfatasica può essere soggetta a un controllo da parte del solfato inorganico che, a elevate concentrazioni, può inibire l'attività dell'enzima.

[UN ELEMENTO ESSENZIALE

Il bilancio dello zolfo, nutriente essenziale per le colture, negli ultimi anni è slittato verso un forte deficit come risultato della diminuzione di apporti al suolo, con una sempre più frequente incidenza di manifestazioni nei vegetali riconducibili a un inadeguato rifornimento del nutriente. Da allora le ricerche scientifiche sull'elemento si sono intensificate, rivolgendosi verso gli aspetti di

base e applicativi sulla nutrizione delle colture e sul ciclo biogeochimico.

La ricerca ha puntualizzato, ad esempio, che il rifornimento dello zolfo disponibile per le colture non dipende esclusivamente dal contenuto di sostanza organica del suolo, dalla quale l'elemento viene rilasciato per mineralizzazione, ma viene regolato dal suo rapporto con il carbonio organico.

Al momento in cui ci si è resi conto degli effetti negativi dovuti all'aggiunta di zolfo minerale somministrato con i concimi ci si è rivolti all'impiego di vari ammendanti organici, tra i quali letame e compost, che oggi costituiscono un'importante risorsa nelle strategie della fertilizzazione solforata.

Un'importante novità è stata l'applicazione di model-

li cinetici ai dati scaturiti dagli studi sulla mineralizzazione, che hanno consentito di capire i meccanismi responsabili del fenomeno, di stimare la biologia del processo di decomposizione e, in ultima analisi, di dedurre le potenzialità dei suoli nel fornire l'elemento in forma disponibile per i vegetali.

Infine negli ultimi anni sono stati anche approfonditi gli studi sul ruolo delle attività enzimatiche responsabili dei processi idrolitici a carico dei composti organici solforati, aprendo la porta verso la possibilità di impiego di tali attività biochimiche quali indicatori della mineralizzazione dello zolfo organico. ■

**Dipartimento di Chimica e biotecnologie agrarie, Università di Pisa*

AGRIFUMAX[®]
FERTILIZZANTI

*Vitamine
per
la tua Terra*

concimi organici
ammendanti
concimi organo-minerali
correttivi
concimi per agricoltura biologica
fertilizzanti speciali

E.B.F. EURO BIO FERT Srl | Località Camozzetto - 45013 Corcheto Sull'Orto (MO) | info@eurobiofert.it | www.eurobiofert.it | Tel 0376 723008 / 723007 | Fax 0376 723099