

Speciazione e biodisponibilità degli elementi nel suolo: effetto sulla qualità della produzione agraria e sull'ambiente

Elisabetta Barberis*, Luisella Celi, Maria Martin

Dipartimento di Valorizzazione e Protezione delle Risorse Agro-Forestali, Università di Torino
Via Leonardo da Vinci 44, 10095 Grugliasco (TO)

Società Italiana di Chimica Agraria

Riassunto

La produzione agraria, da cui deriva la qualità degli alimenti, dipende dalle caratteristiche biologiche dei vegetali e dalle proprietà dell'ambiente, in cui gioca un ruolo di fondamentale importanza il comparto suolo. Dal suolo i vegetali traggono acqua ed elementi nutritivi indispensabili al loro metabolismo, ma possono anche assorbire elementi tossici. I potenziali benefici o rischi legati alla presenza di un elemento nel suolo sono fortemente dipendenti dalla sua speciazione, cioè dalla sua distribuzione tra diverse forme o specie, che ne governa biodisponibilità, tossicità, mobilità nell'ambiente e comportamento biogeochimico. Un elemento infatti può essere presente nel suolo in diversi stati di ossidazione ed in numerose forme organiche o inorganiche e può andare incontro a svariati processi che possono avvenire in soluzione, in fase solida o all'interfaccia solido-soluzione. La speciazione e la biodisponibilità degli elementi sono fortemente influenzate non solo dalle proprietà del suolo e dell'ambiente ma anche da modificazioni ambientali naturali o indotte dall'attività antropica. A titolo di esempio vengono riportati gli aspetti legati alla speciazione, biodisponibilità e destino ambientale di due elementi che, pur essendo molto simili dal punto di vista chimico, sono rispettivamente un macronutritivo essenziale per la crescita delle piante, il fosforo, ed un elemento fortemente tossico, l'arsenico.

Parole chiave: speciazione, biodisponibilità, reattività, produttività, qualità degli alimenti, fosforo, arsenico.

Summary

SPECIATION AND BIOAVAILABILITY OF SOIL NUTRIENTS: EFFECT ON CROP PRODUCTION AND ENVIRONMENT

The agricultural production, determining the quality of the foodstuffs, depends on the biological characteristics of the crops and on the environmental properties, where soil environment plays a central role. Crops absorb water and nutritive elements from soil, but they can intake toxic elements as well. The potential benefits, or dangers, due to the presence of a certain element in soil, depend on its chemical speciation regulating its bioavailability, toxicity, environmental mobility, and biogeochemistry. Elements may exist in soil in different redox species and organic or inorganic forms. They may thus undergo different chemical processes occurring in solution, in the solid phase, or at the solid-water interface. The chemical speciation and bioavailability of the elements are affected by soil and environmental properties, which may undergo natural or anthropogenic modifications. As an example, we reported here some aspects linked to the chemical speciation, bioavailability and environmental fate of two chemically similar elements. The former, phosphorus, is a macronutrient element, essential for plant growth, while the latter, arsenic, is strongly toxic for most living organisms.

Key-words: speciation, bioavailability, reactivity, productivity, food quality, phosphorus, arsenic.

* Autore corrispondente: tel.: +39 011 6708520; fax: +39 011 6708692. Indirizzo e-mail: elisabetta.barberis@unito.it

1. Introduzione

La salute e il benessere dell'uomo dipendono in gran parte dalla disponibilità di alimenti in quantità sufficiente e di buona qualità, nonché dalla possibilità di vivere in un ambiente salubre; a tutt'oggi infatti le malattie legate al tipo di alimentazione, compresa la denutrizione, sono la più importante causa di morte.

La qualità degli alimenti è un concetto molto complesso alla cui definizione concorrono numerosi fattori: l'aspetto nutrizionale, cioè la concentrazione delle sostanze nutrizionali o salutistiche, e l'aspetto igienico-sanitario, in particolare l'assenza di sostanze tossiche, sono accompagnati da aspetti organolettici ed estetici.

La produzione agraria, primo anello della filiera alimentare, dipende dalle caratteristiche biologiche dei vegetali e dalle proprietà ambientali, tra le quali le caratteristiche del suolo ed il clima svolgono un ruolo centrale. Dal suolo i vegetali traggono l'acqua e tutti gli elementi indispensabili al loro metabolismo ad eccezione del carbonio, ma solo determinate forme chimiche di ciascun elemento possono essere assorbite ed utilizzate.

Il suolo è un sistema eterogeneo, composto da fasi solide e fluide, con una piccola ma essenziale proporzione dello spazio disponibile occupato da microrganismi, i quali sono coinvolti in gran parte delle reazioni che avvengono nel suolo. La superficie delle fasi solide colloidali è in continua interazione con la soluzione del suolo: può subire processi di solubilizzazione e di neoformazione e può adsorbire, a seconda della carica negativa o positiva, cationi, anioni e biomolecole, influenzando la speciazione degli elementi presenti.

La speciazione degli elementi nel suolo è tema di grande interesse ed attualità poiché biodisponibilità, tossicità, mobilità nell'ambiente, comportamento biogeochimico ed, in generale, i potenziali benefici o rischi legati alla presenza di un elemento nel suolo sono fortemente dipendenti da essa. La speciazione è la distribuzione di un elemento tra diverse forme o specie. Con "speciazione fisica" si intende la distribuzione dell'elemento tra forme solubili, colloidali o particolate, mentre la "speciazione chimica" indica la ripartizione tra le varie specie chimiche, in soluzione o in fase solida, presenti nel suolo. Un elemento infatti può essere presente

nel suolo in diversi stati di ossidazione ed in numerose forme organiche o inorganiche la cui biodisponibilità e tossicità è spesso molto differente. Il fatto, ad esempio, che l'alluminio, che è per abbondanza il terzo elemento del suolo, sia fitotossico solo quando il pH è acido, attesta l'importanza della specie chimica nel regolare la solubilità e quindi la biodisponibilità degli elementi nel suolo.

La speciazione degli elementi nutritivi o inquinanti è regolata da numerosi processi che coinvolgono le fasi del suolo, il biota in esso presente e gli input/output dal sistema suolo. Tali processi prevedono reazioni di idrolisi, complessazione ed ossidoriduzione, che possono avvenire in soluzione, reazioni di adsorbimento e scambio, che avvengono all'interfaccia solido-soluzione, reazioni di solubilizzazione o riprecipitazione che coinvolgono la trasformazione delle fasi solide e reazioni di mineralizzazione/organizzazione della sostanza organica del suolo. Modificazioni ambientali naturali o indotte dall'attività antropica possono fortemente modificare queste reazioni e quindi la speciazione e biodisponibilità degli elementi nel suolo. I principali fattori ambientali che regolano la speciazione sono infatti il pH, il potenziale redox (Eh), la disponibilità di specie reattive in soluzione, quali, ad esempio, i ligandi organici o la quantità e le caratteristiche delle superfici adsorbenti (fig. 1). Numerose pratiche agronomiche volte ad influenzare questi fattori, come lavorazioni, sistemazioni idrauliche, calcitazioni, gessature e fertilizzazioni minerali ed organiche, possono avere effetti diretti o indiretti sulla speciazione degli elementi. In figura 2 sono riportate le principali proprietà fisiche, mineralogiche e chimiche del suolo che influenzano la speciazione di nutritivi e contaminanti nel suolo, evidenziando i possibili effetti della gestione agronomica, la scala temporale nella quale avvengono le modificazioni ed i processi chimico-fisici coinvolti.

I processi che controllano la speciazione chimica e fisica degli elementi, nonché i fattori ambientali che li regolano, sono sostanzialmente analoghi per tutti gli elementi presenti nel suolo, ma la loro relativa importanza nonché l'effetto sulla produzione primaria, sulla qualità degli alimenti e dell'ambiente sono specifici per ciascun elemento. A titolo di esempio sono qui discussi gli aspetti legati a speciazione, biodi-

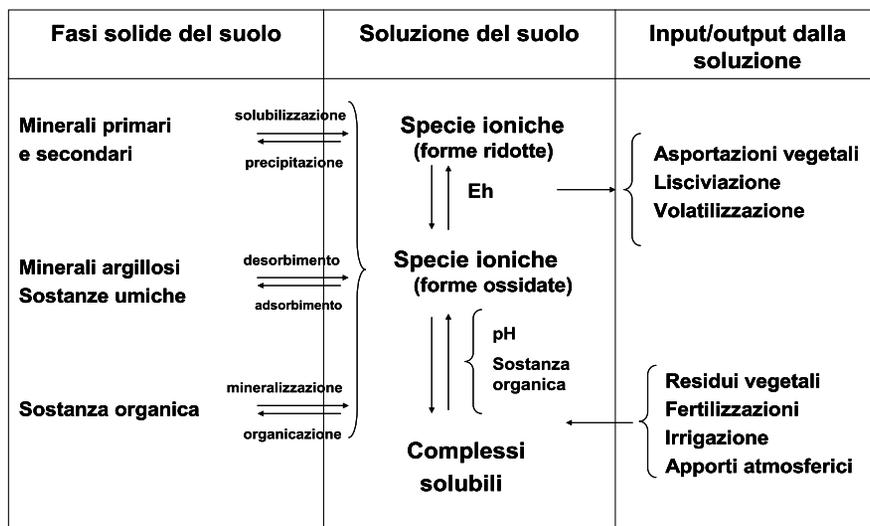


Figura 1. Processi che regolano la composizione della soluzione del suolo.

Figure 1. Processes regulating the composition of soil solution.

Proprietà del suolo	Influenza della gestione agronomica	Scala temporale	Processo influenzato
Disponibilità di ossigeno ed acqua	alta	breve	Processi ossido-riduttivi Mineralizzazione/organicazione della sostanza organica
Mineralogia della frazione argillosa	bassa	lunga	Adsorbimento/desorbimento Solubilizzazione/precipitazione
Caratteristiche delle sostanze umiche	Media	media	Mineralizzazione/organicazione Adsorbimento/desorbimento
Sostanze solubili organiche ed inorganiche	alta	media	Complessazione Mineralizzazione/organicazione Solubilizzazione/precipitazione
pH	media	Media	Solubilizzazione/precipitazione Adsorbimento/desorbimento Mineralizzazione/organicazione

Figura 2. Proprietà del suolo che influenzano la speciazione degli elementi: effetti della gestione agronomica.

Figure 2. Soil properties affecting element speciation: effects of the agronomic management.

sponibilità e destino ambientale di due elementi che, pur essendo molto simili dal punto di vista chimico, sono rispettivamente un macronutritivo essenziale per la crescita delle piante, il fosforo, ed un elemento fortemente tossico, l'arsenico.

2. Speciazione, biodisponibilità e destino ambientale del fosforo

Il contenuto totale di fosforo nel suolo è relativamente basso, normalmente compreso tra 0,2 e 3 g kg⁻¹. È presente quasi esclusivamente allo stato di ossidazione +5 in forma inorganica od

organica (tab. 1). Nelle forme inorganiche si trova come acido ortofosforico, fosfati, o polifosfati. In tali forme può essere presente nella soluzione del suolo, nei minerali primari e secondari o adsorbito sulle superfici degli ossidi di ferro e alluminio nonché dei minerali argillosi. In forma organica si trova in quantità variabili dal 2 all'80% del totale e deriva da residui vegetali o animali. Fino al 90% del fosforo organico è in forma di monoesteri, in prevalenza inositol-fosfati, tra cui predominano il *mio*-inositolaesafosfato (IHP), comunemente noti come fitine. Diesteri del P sono presenti nel suolo in quantità esigue, a differenza di quanto si ri-

Tabella 1. Principali forme di fosforo e di arsenico presenti nel suolo e nelle acque

Table 1. Main forms of phosphorus and arsenic in soil and water environments

	Fosforo	Arsenico
Ioni inorganici in soluzione ^{1,2}	$H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $H_2PO_4^{2-}$, $P_2O_7^{4-}$, $H_3P_2O_7^-$, $H_2P_2O_7^{2-}$, $HP_2O_7^{3-}$,	$H_3AsO_4^0$, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} , AsO_2^- , $HAsO_2$, AsO_3^{3-} , $HAsO_3^{2-}$, $H_2AsO_3^-$, $H_3AsO_3^0$
Complessi inorganici solubili ^{1,3}	$CaP_2O_7^{2-}$, $CaHP_2O_7^-$, $CaOHP_2O_7^{3-}$, $FeH_2PO_4^+$, $FeH_3PO_4^{2+}$, $FeHPO_4^0$, $FeHPO_4^+$, $CaH_2PO_4^+$, $CaHPO_4^0$, $CaPO_4^-$, $MgHPO_4^0$,	$H_2As_3S_6^-$, $H_2AsS_2^-$, $HAsS_2^{2-}$, $As(CO_3)_2^-$, $As(CO_3)(OH)_2^-$, $AsCO_3^+$
Composti inorganici ^{2,4}	$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$, $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$, $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$, $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$, $AlPO_4 \cdot H_2O$, $Al_3(OH)_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$, $FePO_4 \cdot 2H_2O$, $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $CaHPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$	As_2S_3 , As_2S_2 , AsS , $FeAsS$, As_2O_3 , As_2O_5 , $Ba_3(AsO_4)_2$, $BaHAsO_4$, $Ca_3(AsO_4)_2$, $FeAsO_4$, $Fe_3(AsO_4)_2$, $AlAsO_4$, $Mn_3(AsO_4)_2$, $Cd_3(AsO_4)_2$, $Ni_3(AsO_4)_2$, $Pb_3(AsO_4)_2$, $Zn_3(AsO_4)_2$
Composti organici ^{3,5}	Inositolfosfati, acidi nucleici, fosfolipidi, acidi teicoici	$(CH_3)AsO(OH)_2$, $(CH_3)_2AsO(OH)$, $(CH_3)_3AsO$, $(CH_3)As(OH)_2$, $(CH_3)_2As(OH)$

¹ Lindsay, 1979. ² Sadiq, 1997. ³ Frankenberger, 2002. ⁴ Barberis e Fusi, 2003. ⁵ Magid et al., 1996.

scontra nei vegetali e nei microrganismi, con solo il 2% di P da acidi nucleici e il 5% da fosfolipidi. Gli inositol-fosfati formano complessi stabili con numerosi cationi e sono fortemente adsorbiti dagli ossidi di ferro e di alluminio e dai fillosilicati (Celi e Barberis, 2005; 2007): a questo è probabilmente dovuta la loro elevata stabilità nei suoli.

Le trasformazioni fra le diverse specie contenenti P sono regolate da fattori abiotici e da processi biologici (fig. 3). I fattori abiotici sono

rappresentati da reazioni di precipitazione-dissoluzione e di adsorbimento-desorbimento. L'adsorbimento prevale a basse concentrazioni della soluzione del suolo, < 10 mg P L⁻¹, mentre la precipitazione diventa importante a concentrazioni > 20 mg P L⁻¹ (Matar et al., 1992). La precipitazione provoca la formazione di composti Ca-P, Al-P o Fe-P a seconda della composizione della soluzione del suolo e del pH. La dissoluzione dei fosfati precipitati o dei minerali primari è fortemente pH-dipendente: la solubi-

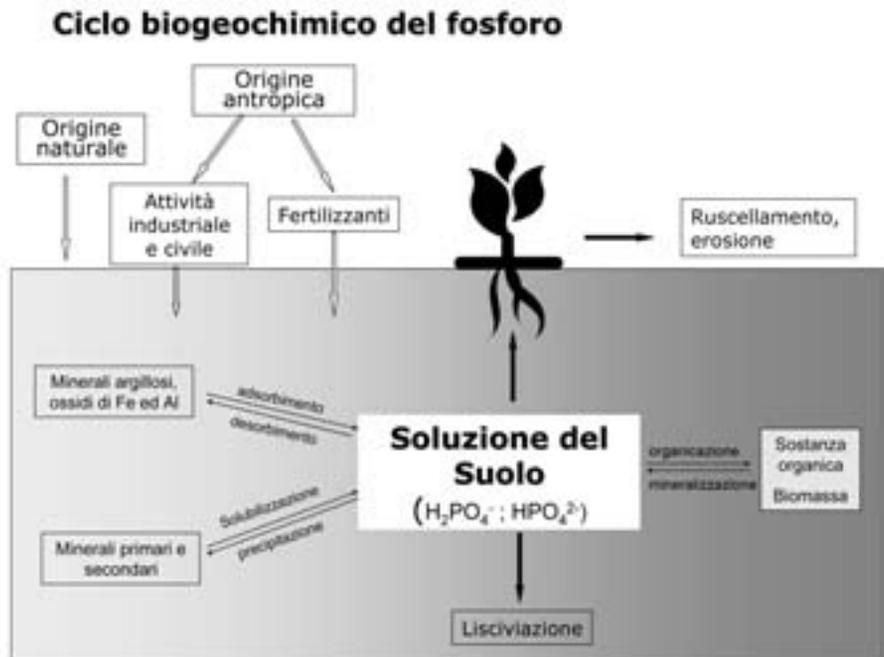


Figura 3. Ciclo biogeochimico del fosforo.

Figure 3. Biogeochemical phosphorus cycling.

lità è in genere massima in condizioni debolmente acide, pH 6,0-6,5.

Le piante assorbono il P presente nella soluzione del suolo sotto forma di anione monovalente, $H_2PO_4^-$, o bivalente, HPO_4^{2-} , e lo utilizzano per la sintesi di trasportatori di energia e di altri importanti composti biochimici. La soluzione del suolo ha una concentrazione compresa tra 0,01 mg L⁻¹, in suoli poco fertili, e 1 mg L⁻¹ in suoli ben fertilizzati: ciò significa che è presente in soluzione una quantità di P inferiore ad 1 kg ha⁻¹ e di conseguenza, durante la stagione vegetativa, la soluzione deve essere rifornita dalla fase solida. A queste concentrazioni è l'adsorbimento che regola la disponibilità del P per i vegetali. Tale processo avviene tramite un meccanismo di scambio anionico sulle superfici ossidrilate. I principali siti di adsorbimento, sia per il fosfato inorganico sia per l'IHP, sono gli ossidi di ferro e di alluminio, i minerali argillosi nonché la sostanza organica e ciascuna fase solida mostra diversa capacità adsorbente nonché diversa affinità di legame (tab. 2). Inoltre, nel suolo, le fasi solide sono raramente presenti come particelle discrete ma sono associate a formare aggregati di diverse dimensioni e stabilità: la formazione di tali aggregati influenza anche fortemente la capacità adsorbente delle singole fasi nei confronti delle molecole contenenti P. Ad esempio, è sufficiente la presenza di 1% di ferridrite per aumentare da 4 a 10 $\mu\text{mol g}^{-1}$ la capacità adsorbente della caolinite (Celi et al., 1999, 2003). Il P adsorbito è solo parzialmente e lentamente biodi-

sponibile ed in grado di riequilibrare la concentrazione della soluzione in risposta agli asporti dei vegetali. Tuttavia nella rizosfera le continue asportazioni del vegetale abbassano continuamente la concentrazione della soluzione del suolo, per cui non si raggiunge mai una situazione di equilibrio e la reazione è spostata verso il desorbimento. Valori elevati di pH, alta saturazione fosfatica e presenza di ligandi che possono competere per gli stessi siti di adsorbimento (ad es. citrato, ossalato o carbonato, che sono anioni tipici della rizosfera) aumentano la desorbibilità e dunque la biodisponibilità del fosfato (He et al., 1991; 1994; Cabrera et al., 1991; Martin et al., 2002). Quando è l'IHP ad essere adsorbito sui minerali, la reversibilità della reazione è molto inferiore, specialmente a pH acidi. Nel caso dell'adsorbimento sulla goethite la reversibilità della reazione risulta molto bassa anche in presenza di citrato o di bicarbonato, probabilmente a causa della loro limitata capacità a distaccare i quattro gruppi fosfato coinvolti nella reazione di adsorbimento e a causa dell'elevata carica superficiale negativa del complesso goethite-IHP che impedisce l'avvicinamento dello ione competitore alla superficie (Martin et al., 2004). Le piante, come i microrganismi, non possono utilizzare il P contenuto nell'IHP a meno che la molecola non sia prima mineralizzata ed i legami estere (C-O-P) subiscano una reazione di idrolisi, generalmente mediata da fitasi che possono essere prodotte da alcuni microrganismi presenti nel suolo e, in modo meno efficiente, dalle piante (Richardson et al., 2005).

Tabella 2. Isotherme di adsorbimento ottenute a pH 4,5 e KCl 0,01 M. x_{max} = massimo di adsorbimento, K = costante di legame, calcolate utilizzando l'equazione di Langmuir. Per tutte le isoterme $n \geq 8$ e $R^2 \geq 0,978$.

Table 2. Adsorption isotherms at pH 4.5 in KCl 0.01M. x_{max} = adsorption maximum, K = binding constant, calculated according Langmuir equation. For all isotherms $n \geq 8$ and $R^2 \geq 0.978$.

	SSA (m ² /g)	Fosfato		IHP	
		x_{max} (mg P/g _{suolo})	K (l/g P)	x_{max} (mgP/g _{suolo})	K (l/g P)
Goethite ¹	42	3,1	181	4,9	258
Ematite ³	38	0,9	6774	2,5	9097
Ferridrite ²	274	38,8	10323	107,9	7742
Gibbsite ³	48	2,1	3710	4,8	11968
Illite ¹	78	2,4	242	5,6	3226
Kaolinite ¹	18	0,2	2516	0,9	20000
Fh-KGa ²	52	4,8	2935	21,6	7097
Argilla A ³	66	2,9	1139	8,4	4710
Argilla B ³	68	2,7	2487	5,7	17645

¹ Celi et al., 1999. ² Celi et al., 2003. ³ Giaveno et al., in press.

Elevate concentrazioni di P nei suoli non creano, generalmente, alcun problema di tossicità per i vegetali ma possono contribuire al deterioramento della qualità delle acque di superficie e di profondità. Il P è il principale responsabile dei fenomeni di eutrofizzazione dei corpi d'acqua con forte impatto negativo a causa della crescita abnorme di alghe e della diminuzione dell'ossigeno disciolto (Foy, 2005).

L'agricoltura è in parte responsabile dell'arricchimento di P nelle acque: l'uso di fertilizzanti fosfatici, che ha notevolmente incrementato le rese agricole, ha provocato un aumento nella dotazione fosfatica di molti suoli, in particolare in vaste aree europee e degli USA. In Italia, nel periodo 1961-2002, sono stati utilizzati 562 Gg P_2O_5 anno⁻¹ di fertilizzanti minerali che corrispondono ad una addizione al suolo di 14,6 kg P ha⁻¹ anno⁻¹. Tale dose è di poco superiore alla quantità mediamente asportata dalle colture, 12,1 kg P ha⁻¹ anno⁻¹ (FAO, 2005), ma ad essa è necessario aggiungere la quantità di P trasferita al suolo tramite l'uso dei reflui zootecnici che, in Italia, è stata stimata pari a 13 kg P ha⁻¹ anno⁻¹ (Torrent et al., 2007). Tale surplus è ovviamente non uniformemente distribuito sul territorio nazionale: Breeuwsma e Silva (1992) hanno evidenziato che il surplus annuale di P è pari a 10-60 kg P_2O_5 ha⁻¹ nella Pianura Padana, mentre Sacco et al. (2003) riportano valori fino a 112 kg P ha⁻¹; valori molto inferiori sono invece riportati per la Toscana e la Sardegna (Torrent et al., 2007). I suoli agricoli hanno così raggiunto una elevata dotazione in P: ad esempio il 48% dei suoli piemontesi, il 58% di quelli lombardi e il 32% degli emiliani hanno concentrazioni di P Olsen maggiori di 20 mg kg⁻¹ (Torrent et al., 2007), valore considerato ottimale per i fabbisogni delle colture.

Mentre la speciazione chimica gioca un ruolo dominante nel determinare la disponibilità del fosforo per le piante, è principalmente la speciazione fisica che ne determina il destino ambientale. Il fosforo infatti può essere trasferito dal suolo alle acque in forma particolata, colloidale o disciolta e, a causa dell'elevata affinità del P per la fase solida, è la prima che domina (Sharpley e Rekolainen, 1997). Le maggiori perdite avvengono tramite erosione o ruscellamento superficiale mentre sono generalmente limitate, almeno in Italia, le perdite per lisciviazione. Le situazioni più a rischio sono

quelle nelle quali sono erose particelle di argilla ricche in sostanza organica: è infatti su di esse che si verifica il maggior accumulo di P, sia in forma organica sia inorganica (Gburek et al., 2005). In questi casi il fenomeno erosivo può arrivare ad essere anche 100 volte più importante della lisciviazione nell'immettere P nell'ambiente. Dunque le strategie agronomiche ed ambientali che possono essere utilizzate per limitare il trasferimento di P dai suoli coltivati alle acque di superficie devono essere mirate non solo a limitare l'accumulo di P nell'orizzonte superficiale ma anche a prevenire il trasporto orizzontale di particolato solido o la possibilità per le particelle arricchite in P di raggiungere i corsi d'acqua.

3. Speciazione, biodisponibilità e destino ambientale dell'arsenico

L'arsenico è tossico per tutti gli organismi, anche se la sensibilità relativa alla quantità e alle specie di As è largamente variabile. La forma più tossica per l'uomo è l'arsina (AsH_3); l'arsenito [As(III)] è più tossico dell'arseniato [As(V)], mentre i composti organici quali acido mono- e dimetil arsenico (tab. 1) sono molto meno tossici (Bissen e Frimmel, 2003).

Circa il 99% dell'As presente nel pianeta è immagazzinato nella litosfera, da cui può raggiungere altri comparti ambientali, in particolare suoli ed acque (fig. 4), sia per cause naturali, quali l'attività vulcanica e l'alterazione dei minerali, sia in seguito alle attività antropiche, come quelle legate all'estrazione mineraria, alla lavorazione dei metalli, alla combustione di carbone o allo stoccaggio e trattamento dei rifiuti. L'uso di fitofarmaci contenenti As in agricoltura ha avuto in passato una certa incidenza mentre attualmente l'utilizzo dell'arsenico è per lo più limitato al trattamento del legname (Frankenberger, 2002).

Qualunque sia la sua provenienza, nel sistema suolo-pianta-acqua l'As subisce numerose reazioni chimiche e biologiche, regolate dalle condizioni ambientali, che contribuiscono a determinarne le specie predominanti, la sua reattività e la sua biodisponibilità (fig. 4). Le specie di As più diffuse nei suoli e nelle acque contaminate (tab. 1) sono le specie inorganiche arseniato e arsenito, mentre le forme organiche so-

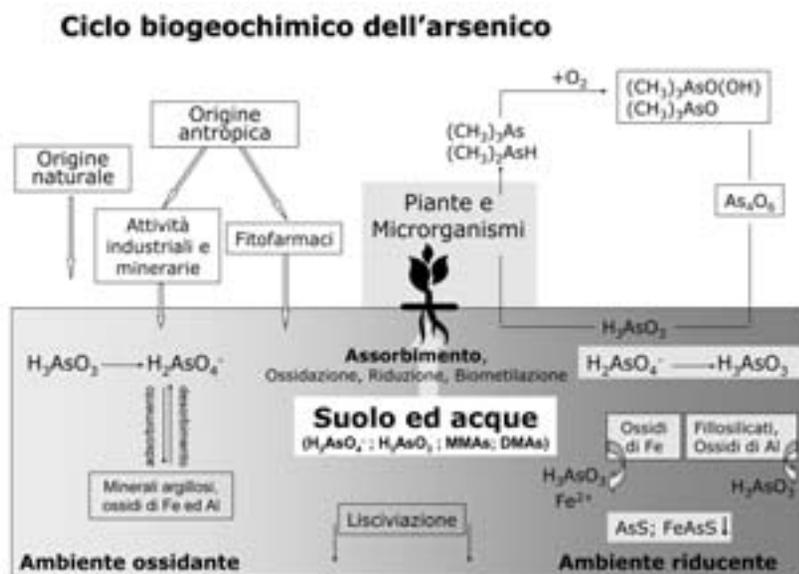


Figura 4. Ciclo biogeochimico dell'arsenico.

Figure 4. Biogeochemical arsenic cycling.

no presenti di solito in piccole quantità. La forma pentavalente è quella dominante nei suoli e nelle acque ricche di ossigeno, mentre quella trivalente tende a prevalere in condizioni di anaerobiosi (Sadiq, 1997). Tuttavia, la trasformazione per ossidoriduzione delle due forme è, negli ambienti naturali, un processo cineticamente lento: è quindi possibile trovare entrambe le forme anche in condizioni di pH ed Eh favorevoli ad una sola di esse (Masscheleyn et al., 1991).

Le principali reazioni che regolano la concentrazione di As in soluzione sono quelle di precipitazione/dissoluzione e di adsorbimento/desorbimento sulla fase solida. Solitamente queste ultime predominano negli ambienti naturali. L'arseniato, come il fosfato, è fortemente adsorbito dai colloidi del suolo, in particolare dagli ossidi di Fe e Al, come complesso inner-sphere, per lo più bidentato e binucleare. L'arsenito si adsorbe invece in modo rilevante quasi esclusivamente sugli ossidi di Fe, con una prevalenza di legami inner-sphere (Frankenberger, 2002). In ambienti molto riducenti e in suoli acidi l'As(III) può precipitare sotto forma di solfuri, mentre gli arseniati che si possono formare in ambienti ossidanti sembrano meno importanti nel regolare la solubilità dell'As (Sadiq, 1997).

I microrganismi sono mediatori di numerose reazioni dell'As, incluse riduzione, ossidazione, metilazione, sia per la sua detossificazione, sia per l'utilizzo metabolico dell'As come ac-

cettore o donatore di elettroni (Oremland e Stolz, 2003). Le piante superiori, incluse quelle di interesse agricolo, possono assorbire As e utilizzare meccanismi di difesa, diversi a seconda della specie in questione, per limitarne gli effetti fitotossici. Mentre alcune specie tendono ad evitarne l'assorbimento, altre ne limitano la traslocazione e compartimentano l'elemento, ad esempio nei vacuoli della radice. La traslocazione verso la parte epigea può fornire delle prospettive per la "phytoremediation" dei suoli contaminati da parte di bio-accumulatori (es. la felce *Pteris vittata*); quando invece la traslocazione coinvolge parti edibili di piante di interesse agrario (tabb. 3 e 4), il pericolo dell'ingresso nella catena alimentare diventa reale (Meharg e Rhaman, 2003).

Una delle più importanti vie di ingestione dell'arsenico, con conseguenti casi di intossicazioni croniche, è la presenza di questo contaminante nelle acque, in particolare nelle falde. Il WHO raccomanda concentrazioni di As nelle acque potabili $< 10 \mu g l^{-1}$, limite superato in vaste zone del mondo. Tra queste ricordiamo vastissime aree della Pampa argentina e del Cile, alcune zone degli Stati Uniti e del Canada, e dell'Australia. In Europa si hanno casi di contaminazione che riguardano aree relativamente contenute. Una delle zone più vaste interessa parte del bacino del Danubio (Ungheria e Romania), dove si è avuto il rilascio di As negli acquiferi in seguito all'istaurarsi di condizioni ri-

Tabella 3. Concentrazioni di arsenico nel suolo e nella granello di riso provenienti da risaie irrigate con acqua contaminata da arsenico.

Table 3. Arsenic concentration in soil and rice grain from rice fields irrigated with arsenic polluted water.

As nel suolo (mg/kg)	As nei tessuti ($\mu\text{g/g}$ sostanza secca)	Riferimento
3.2-19	< 0.05-1.23	Ali et al. (2003b)
7-27	< 0.05-1.52	Ali et al. (2003b)
4.9-15.5	0.058-0.104	Meharg e Rahman (2003)
10.9-14.6	0.043-0.206	Meharg e Rahman (2003)
11.7	0.203	Meharg e Rahman (2003)
15.7-20.9	1.747-1.775	Meharg e Rahman (2003)
24.3-26.7	1.835	Meharg e Rahman (2003)

Tabella 4. Correlazione tra il contenuto di arsenico nelle parti edibili di alcune colture e la concentrazione di arsenico totale o disponibile in suoli contaminati della Cina. Adattato da Huang et al. (2006).

Table 4. Correlation between arsenic content in the edible parts of some crops and the total or available arsenic concentration in contaminated soils of China. Adapted from Huang et al. (2006).

Coltura	As nei tessuti edibili vs. As nel suolo (r^2)	
	As totale (mg/kg)	As disponibile (mg/kg) [§]
Cavolo cinese (<i>B. campestris</i> L. ssp. Pekinensis (Lour.) Olsson)	0.29*	0.58**
Lattuga (<i>Lactuca sativa</i> L.)	ns	0.51*
Sedano (<i>Apium graveolens</i> L.)	0.79**	0.68**
Cavolfiore (<i>B. oleracea</i> L. var. botrytis L.)	0.72**	0.82**
Melanzana (<i>Solanum melongena</i> L.)	ns	0.52*
Cipolla (<i>Allium schoenoprasum</i> L.)	0.61**	0.90**
Aglio (<i>Allium sativum</i> L.)	0.77**	ns
Taro (<i>Colocasia esculenta</i> (L.) Schott)	0.72**	0.88**

[§] Estratto in 0.5 M NaH_2PO_4 ; * significatività 5%; ** significatività 1%.

ducenti, mentre altre zone contaminate, in Francia, Germania, Italia e altri Paesi, sono spesso connesse ad attività minerarie o industriali. In Asia si hanno i casi più gravi per quanto ri-

guarda il numero delle persone coinvolte e quello più noto e più allarmante interessa il delta del sistema fluviale Gange-Brahmaputra-Meghna, dove il Paese più colpito è il Bangladesh (Smedley e Kinniburgh, 2002). L'As si è probabilmente liberato nelle acque di falda in queste zone in seguito alla dissoluzione riduttiva degli ossidi di Fe e Mn su cui è adsorbito ed alla trasformazione dell'As(V) in As(III) dovute all'ambiente fortemente riducente che si è instaurato in seguito all'azione di microrganismi anaerobi (Nickson et al., 2000). Si ritiene che in Bangladesh oltre 30 milioni di persone stiano correndo gravi rischi per la salute in seguito all'ingestione diretta di acqua contaminata; inoltre non è ancora del tutto chiarito il destino ambientale dell'As che raggiunge i suoli in seguito all'irrigazione [1360 tonnellate/anno nel solo Bangladesh (Ali et al., 2003a)]. Esso potrebbe essere adsorbito sulla fase solida del suolo e immobilizzato, coprecipitare con altri composti in soluzione, permanere in soluzione per tempi relativamente lunghi ed essere direttamente disponibile per le colture, o legarsi alla fase solida in modo facilmente reversibile (Martin et al., 2007).

A seconda del clima, delle caratteristiche chimiche, fisiche, mineralogiche del suolo, della composizione chimica dell'acqua di falda e della soluzione del suolo, delle condizioni di pH ed Eh, della flora microbica presente, delle pratiche agronomiche e della coltura in campo, gli scenari possono essere molto diversi. In suoli ben aerati, coltivati in condizioni non sommerse, specialmente se ricchi di minerali a carica variabile, l'arsenico, che si trova nella falda soprattutto come As(III) (BGS-DPHE, 2001), verrà ossidato ad arseniato e adsorbito sulla fase solida con un legame difficilmente reversibile, come accade per il fosfato. Le condizioni di sommersione tendono a favorire la persistenza dell'As(III) per tempi più lunghi, con la conseguenza di un adsorbimento più labile da parte dei colloidi del suolo (Martin et al., 2007). Inoltre la dissoluzione riduttiva degli ossidi di Fe, a cominciare dalle forme a scarso ordine cristallino, causa una diminuzione delle superfici in grado di trattenere l'As(III). In suoli a pH acido e sub-acido è favorito l'adsorbimento dell'As(V), mentre nel caso dell'As(III), l'adsorbimento è massimo a pH neutro o sub-alcalino, ed è di-

minuito in condizioni di acidità (Frankenberger, 2002). Questo dipende dalle diverse costanti di dissociazione di acido arsenico ($pK_{a1} = 2.3$; $pK_{a2} = 6.8$; $pK_{a3} = 11.6$) e acido arsenioso ($pK_{a1} = 9.2$; $pK_{a2} = 12.7$). Altro importante parametro è la presenza nel suolo di anioni, quali lo ione fosfato, che possono competere per gli stessi siti reattivi, limitando l'adsorbimento di As e favorendone il desorbimento (Violante e Pigna, 2002).

A parità di concentrazione e forme di As presenti nel sistema suolo-soluzione, l'assorbimento da parte delle colture varia fortemente a seconda della specie vegetale (tab. 4). Particolare attenzione va prestata alle colture con maggiore capacità di assorbimento e traslocazione verso i tessuti edibili. Il riso, invece (tab. 3), tende a confinare l'As assorbito nella radice, traslocandolo al fusto e alle foglie, ma molto meno alla granella (Abedin et al., 2002). Tuttavia, quando le concentrazioni di As biodisponibile sono molto elevate, la traslocazione alla granella può diventare consistente anche per il riso che può arrivare a contenere concentrazioni di As allarmanti per il consumo umano, soprattutto in Paesi dove esso costituisce la base dell'alimentazione (Meharg e Rahman, 2003). Ad esempio, è stato rilevato che il riso coltivato in alcuni Distretti bengalesi può apportare quotidianamente alla dieta una quantità di As superiore alla dose giornaliera totale raccomandata (Williams et al., 2006).

Conclusioni

Da questi esempi emerge come elementi chimicamente simili diano origine nel suolo e negli organismi viventi a specie molto diverse. Ne deriva che, benché i processi abiotici a cui questi elementi partecipano siano sostanzialmente simili, quelli biologici siano totalmente diversi: il fosforo, a causa dell'elevata energia di legame P-O-P, è la base degli scambi energetici negli organismi viventi mentre l'arseniato impedisce la formazione di ATP ed è dunque fortemente tossico. Diverso è anche il comportamento delle specie organiche che mostrano stabilità e dunque biodisponibilità fortemente differenziate.

La produzione in quantità sufficienti di derivate alimentari di buona qualità richiede dunque una approfondita conoscenza non solo dei

sistemi di produzione agricola ma anche dell'intero ecosistema agrario a scala sia macroscopica sia molecolare. Solo la conoscenza dei meccanismi che regolano ogni aspetto della filiera alimentare ne permetterà il miglioramento qualitativo e quantitativo garantendone la redditività e salvaguardando le risorse ambientali.

Ringraziamenti

Si ringrazia il MIUR (PRIN 2002, 2004 e 2006) per i contributi alle presenti ricerche.

Bibliografia

- Abedin M.J., Cresser M.S., Meharg A.A., Feldmann J., Cotter-Howells J. 2002. Arsenic accumulation and metabolism in rice (*Oryza sativa* L.). Environ. Sci. Technol., 36:962-968.
- Ali M.A., Badruzzaman A.B.M., Jalil M.A., Hossain M.D., Ahmed M.F., Al Masud A., Kamruzzaman Md., Rahman M.A. 2003a. Fate of arsenic extracted with groundwater. In: Ahmed M.F., Ashraf Ali M., Adeel Z. (eds.): Fate of arsenic in the environment, BUET-UNU International Symposium Proceedings, 5-6 February 2003, Dhaka, Bangladesh, 7-20.
- Ali M.A., Badruzzaman A.B.M., Jalil M.A., Hossain M.D., Ahmed M.F., Al Masud A., Kamruzzaman Md., Rahman M.A. 2003b. Arsenic in plant-soil environment in Bangladesh. In: Ahmed M.F., Ashraf Ali M., Adeel Z. (eds.): Fate of arsenic in the environment, BUET-UNU International Symposium Proceedings, 5-6 February 2003, Dhaka, Bangladesh, 85-112.
- Argenti G., Pardini A., Sabatini S., Talamucci P. 1996. Rapporti tra tipologie di allevamento ed eccessi di azoto e fosforo stimati attraverso il bilancio apparente in aziende del Mugello. Rivista di Agronomia, 30:547-554.
- Barberis E., Fusi P. 2003. Il fosfato nel sistema suolo-pianta. In: Scarponi L. (ed.): Biochimica agraria. Patron Editore, Bologna.
- BGS, DPHE, 2001. Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh. Kinniburgh D.G., Smedley P.L. (eds.), British Geological Survey, Keyworth.
- Bissen M., Frimmel F.H. 2003. Arsenic, a review. Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility. Acta hydrochim. hydrobiol., 31:9-18.
- Breeuwsma A., Silva S. 1992. Phosphorus fertilisation and environmental effects in The Netherlands and the Po region (Italy). Report 57. DLO The Winand Staring Centre, Wageningen, The Netherlands.
- Cabrera F., De Arambarri P., Madrid L., Toca C.G. 1991. Desorption of phosphate from iron oxides in relation to equilibrium pH and porosity. Geoderma, 26:203-216.
- Caredda S., Fara G., Re G., Porqueddu C., Sulas L. 1997.

- Stima dei surplus di macronutrienti attraverso il bilancio apparente in sistemi foraggero-zootecnici ovisardi. *Rivista di Agronomia*, 31:505-511.
- Celi L., Barberis E. 2005. Abiotic stabilization of organic phosphorus in the environment. In: *Organic phosphorus in the environment*. Turner B.L., Frossard E., Baldwin D.S. (eds.). Cab International, Wallingford, UK.
- Celi L., Barberis E. 2007. Abiotic reactions of Inositol phosphates in soil. In: Turner B.L., Richardson A.E., Mullaney E.J. (eds.): *Inositol Phosphates. Linking agriculture and the environment*, 207-220. CAB International, Wallingford, UK.
- Celi L., Lamacchia S., Ajmone Marsan F., Barberis E. 1999. Interaction of inositol hexaphosphate on clays: adsorption and charging phenomena. *Soil Sci.*, 164:574-585.
- Celi L., De Luca G., Barberis E. 2003. Effects of interaction of organic and inorganic P with ferrihydrite and kaolinite-ironoxide systems on iron release. *Soil Sci.*, 168:479-488.
- FAO 2005. Agricultural data FAOSTAT. Available online at <http://faostat.fao.org> (verified 3 October 2005).
- Frankenberger W.T. Jr. 2002. *Environmental chemistry of arsenic*. Marcel Dekker, New York.
- Gburek W.J. Barberis E., Haygarth P.M., Kronvang B., Stamm C. 2005. Phosphorus mobility in the landscape. In: *Phosphorus: agriculture and the environment*. American Society of Agronomy, 941-979.
- Giaveno C., Celi L., Cessa R.M.A., Prati M., Bonifacio E., Barberis E. 2008. Interaction of organic phosphorus with clays extracted from oxisols. *Soil Sci.*, 173:694-706.
- Harrison A.F. 1987. *Soil organic phosphorus: A review of world literature*. CAB International Wallingford, UK.
- He Z.L., Yuan K.N., Zhu X.Z., Zhang Q.Z. 1991. Assessing the fixation and availability of sorbed phosphate in soil using an isotopic exchange method. *J. Soil Sci.*, 42:661-669.
- He Z.L., Yang X., Yuan K.N., Zhu X.Z. 1994. Desorption and plant-availability of phosphate sorbed by some important minerals. *Plant Soil*, 162:89-97.
- Huang R.Q., Gao S.F., Wang W.L., Stauton S., Wang G. 2006. Soil arsenic availability and the transfer of soil arsenic to crops in suburban areas in Fujian Province, southeast China. *Sci. Tot. Environ.*, 368:531-541.
- Lindsay W.L. 1979. *Chemical Equilibria in Soils*. John Wiley & Sons, New York.
- Martin M., Celi L., Barberis E. 2002. Extractability and plant availability of phosphate from P-goethite complexes. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 33:143-153.
- Martin M., Celi L., Barberis E. 2004. Desorption and plant availability of myo-inositol hexaphosphate adsorbed on goethite. *Soil Sci.*, 169:115-224.
- Martin M., Violante A., Barberis E. 2007. Fate of arsenite and arsenate in flooded and not flooded soils of South West Bangladesh irrigated with arsenic contaminated water. *J. Environ. Sci. Heal. A.* 42:1775-1783.
- Masscheleyn P.H., Delaune R.D., Patrick W.H. Jr. 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.*, 25:1414-1419.
- Matar A., Torrent J., Ryan J. 1992. Soil and fertilizer phosphorus and crop response in dryland Mediterranean zone. *Adv. Soil Sci.*, 18.
- Nickson R.T., McArthur J.M., Ravenscroft P., Burgess W.G., Ahmed K.M. 2000. Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Applied Geochem.*, 15:403-413.
- Oremland R.S., Stolz J.F. 2003. The ecology of arsenic. *Science*, 300:939-944.
- Richardson A.E., George T.S., Hens M., Simpson R.J. 2005. Utilization of soil organic phosphorus by higher plants. In: Turner B.L., Frossard E., Baldwin D.S. (eds.): *Organic phosphorus in the environment*, 165-184. CAB International, Wallingford, UK.
- Sacco D., Bassanino M., Grignani C. 2003. Developing a regional agronomic information system for estimating nutrient balances at a larger scale. *Eur. J. Agron.*, 20:199-210.
- Sadiq M. 1997. Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water Air Soil Pollut.*, 93:117-136.
- Sharpley A.N., Rekolainen S. 1997. Phosphorus in agriculture and its environmental implications. In: Tuney H. et al. (eds): *Phosphorus losses from soil to water*, 1-53. CAB International, Wallingford, UK.
- Smedley P.L., Kinniburgh D.G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.*, 17:517-568.
- Torrent J., Barberis E., Gil-Sotres F. 2007. Agriculture as a source of phosphorus for eutrophication in southern Europe. *Soil Use Manage.*, 23 suppl., 1:25-35.
- Violante A., Pigna M. 2002. Competitive Sorption of Arsenate and Phosphate on Different Clay Minerals and Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66:1788-1796.
- Williams P.N., Islam M.R.I., Adomako E.E., Raab A., Hossain S.A., Zhu Y.G., Feldmann J., Meharg A.A. 2006. Increase in rice grain arsenic for regions of Bangladesh irrigating paddies with elevated arsenic in groundwaters. *Environ. Sci. Technol.*, 40:4903-4908.