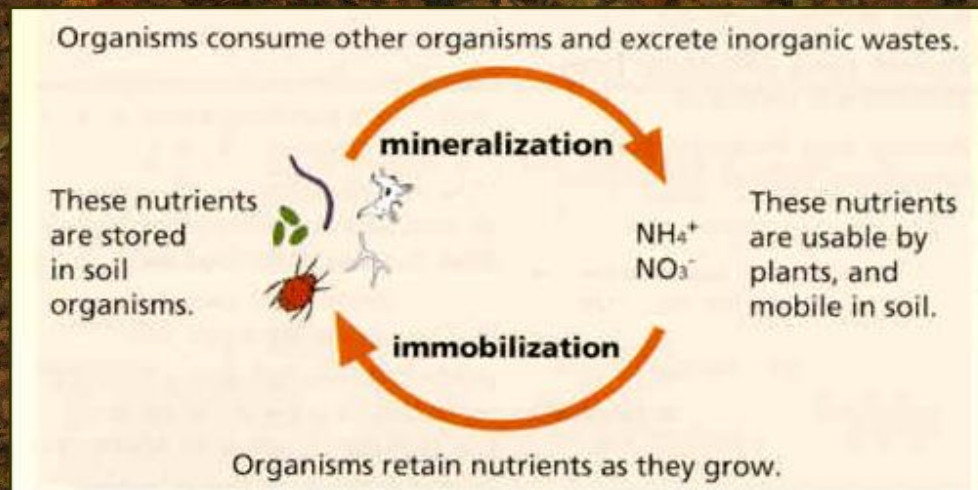
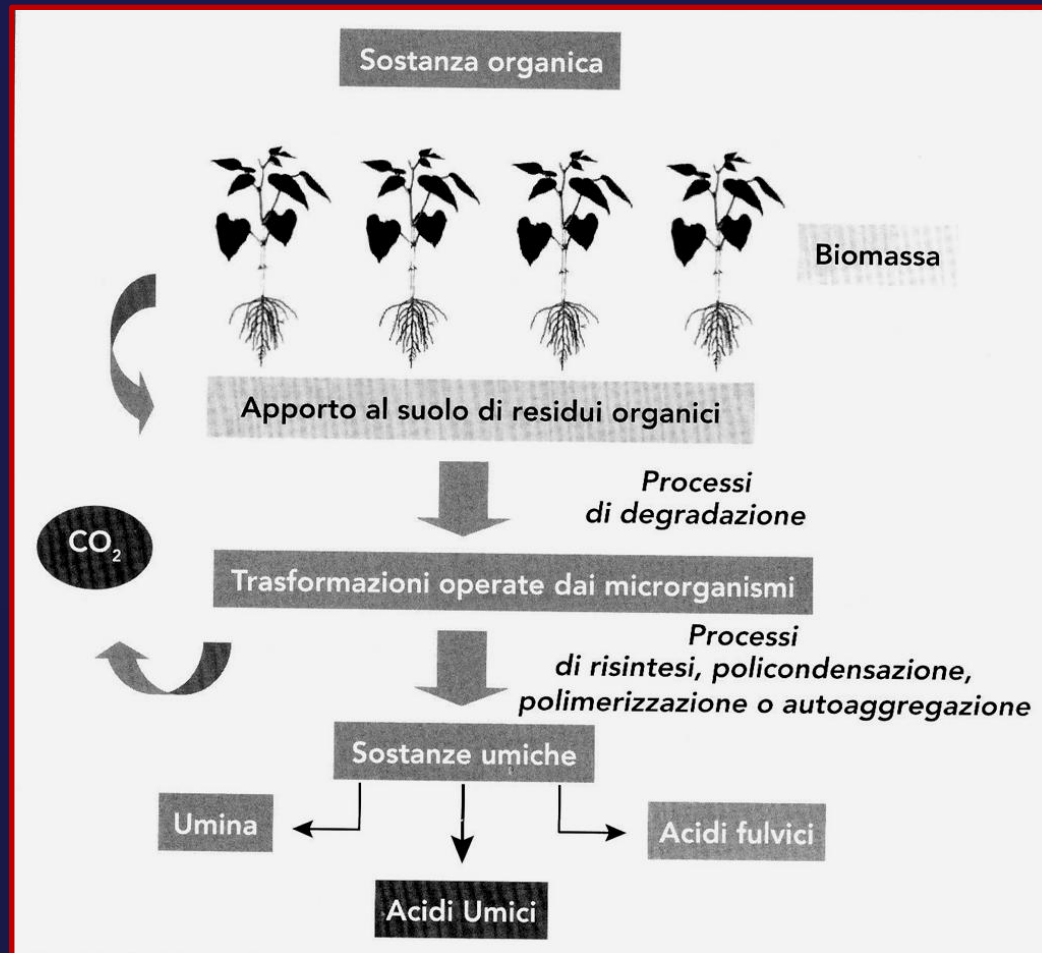


# Il C organico del suolo rappresenta un pool dinamico

I residui rilasciati sia durante le fasi vitali che come necromasse animali, vegetali e microbiche subiscono continuamente nel suolo processi biotici di trasformazione. Il processo biotico di trasformazione della SOM in forme minerali solubili è chiamato **mineralizzazione**, il processo inverso di incorporazione in biomolecole è definito **immobilizzazione**. Una quota del C si deposita nel suolo come humus (**umificazione**).



# Principali fasi del destino del C nel suolo



La genesi dell'humus si svolge attraverso una serie di tappe intermedie non ancora chiarite.

# Input primario: caratteristiche della lettiera

I residui vegetali freschi contengono, mediamente, dal 60 al 90 % (p/p) di acqua. La sostanza secca (+60 °C, 3 giorni) è principalmente costituita da C (42 %), O (42 %), H (8 %), oltre ad altri elementi presenti come ceneri.

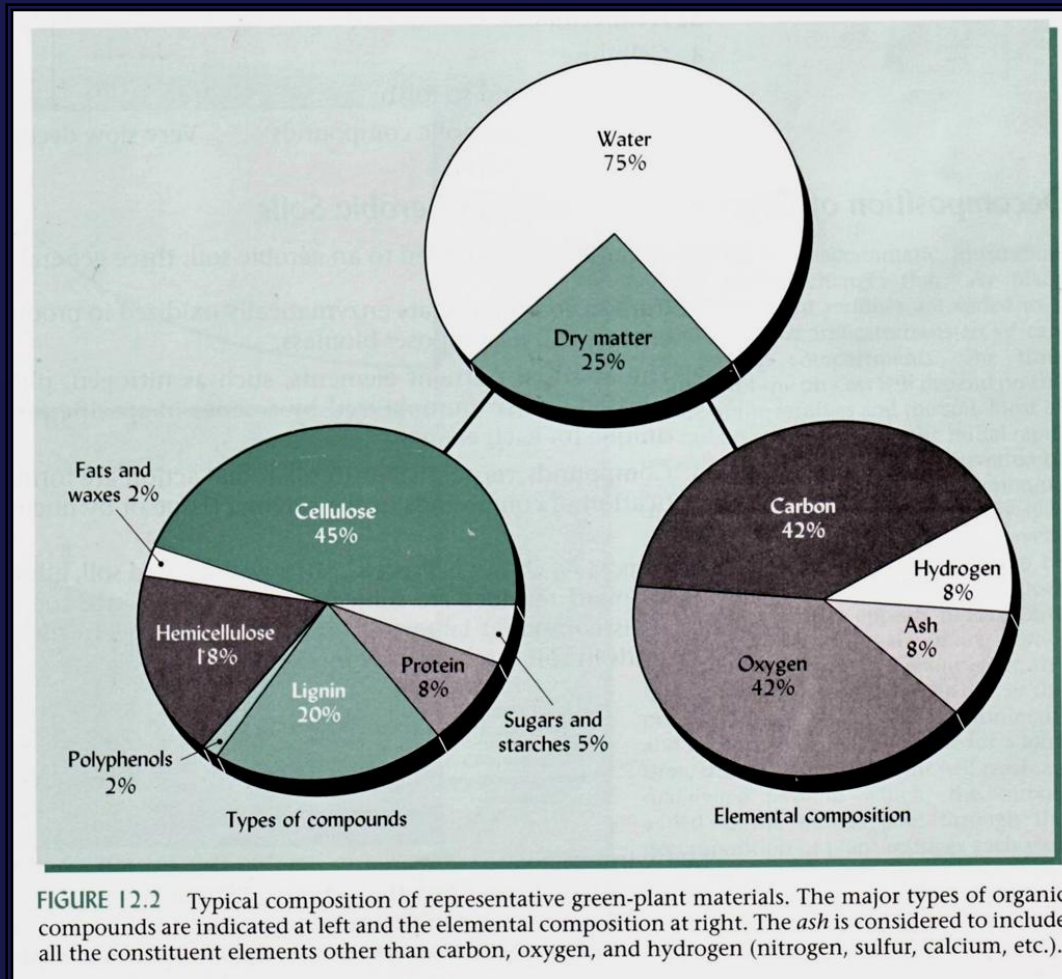


FIGURE 12.2 Typical composition of representative green-plant materials. The major types of organic compounds are indicated at left and the elemental composition at right. The *ash* is considered to include all the constituent elements other than carbon, oxygen, and hydrogen (nitrogen, sulfur, calcium, etc.).

# Composizione chimica dell'input primario e secondario

La composizione elementare delle piante e di altre entità biotiche è caratterizzata da costanza del contenuto di carbonio e da notevole variabilità della percentuale di azoto.

I valori più elevati di questo elemento si accertano nei batteri, la cui composizione cellulare è definita da notevole quantità di proteine ed acidi nucleici, i più bassi nei tessuti legnosi.

Il contenuto di fosforo è strettamente correlato con quello dell'azoto.

Nelle Brassicacee sono state riscontrate le percentuali più elevate di zolfo.

La quantità di potassio varia dallo 0.03 al 2.5% raggiungendo il valore massimo (5%) nel letame.

# Composizione chimica dell'input primario e secondario

<b>Specie</b>	<b>C (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>P (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>K (%)</b>
Mais ( <i>Zea mais</i> )	44	1,4	0,2	0,17	0,9
Cavolo ( <i>Brassica oleracea</i> )	42	4,3	0,45	1,6	2,5
Avena ( <i>Avena sativa</i> )	-	1,9	0,22	0,12	2,4
Erba medica ( <i>Medicago sativa</i> )	45	3,3	0,28	0,44	0,9
Legno di pino ( <i>Pina excelsa</i> )	-	0,13	0,006	0,005	0,03
Batteri ( <i>Escherichia coli</i> )	50	15	3,2	1,1	-
Attinomiceti ( <i>Streptomyces cerevisiae</i> )	50	11	1,5	0,4	1,8
Lieviti ( <i>Saccharomyces cerevisiae</i> )	47	6,2	0,7	0,3	2,0
Funghi ( <i>Penicillium chrysogenum</i> )	44	3,4	0,6	0,4	0,6
Lombrichi ( <i>Lumbricus terrestris</i> )	46	10	0,9	0,8	1,1
Letame bovino	37	2,8	0,54	0,7	5,1

Composizione chimica elementare (% della sostanza secca)  
di alcune piante, di altre entità biotiche e del letame

# Composizione chimica dell'input primario e secondario

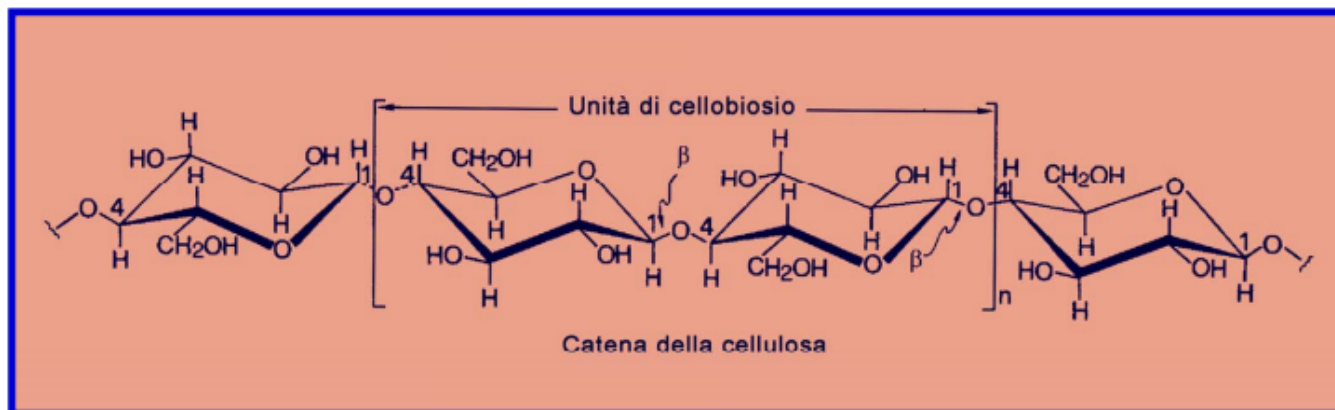
I valori accertati per il contenuto di alcuni dei principali composti chimici presenti nei tessuti vegetali sono indicativi dell'estrema variabilità di composizione dell'input primario di sostanza organica al suolo.

Costituenti	Stocchi di mais	Paglia di segale	Foglie di quercia	Piante di trifoglio	Aghi di pino freschi	Aghi di pino secchi	Legno di cipresso
Frazioni solubili in alcool e etere	6	5	6	10	8	24	5
Frazioni solubili in acqua fredda e calda	14	6	14	17	13	7	3
Emicellulose	18	21	13	9	14	19	11
Cellulosa	30	39	14	27	18	16	38
Lignine	11	15	30	11	27	23	28
Proteine	2,0	0,8	4,3	8,1	8,5	2,2	0,7
Ceneri	8	5	5	10	3	3	1

Contenuto (% della sostanza secca) di alcuni dei principali costituenti di parti di piante diverse (modificata da Waksman, 1936)

# Composizione chimica dell'input primario e secondario

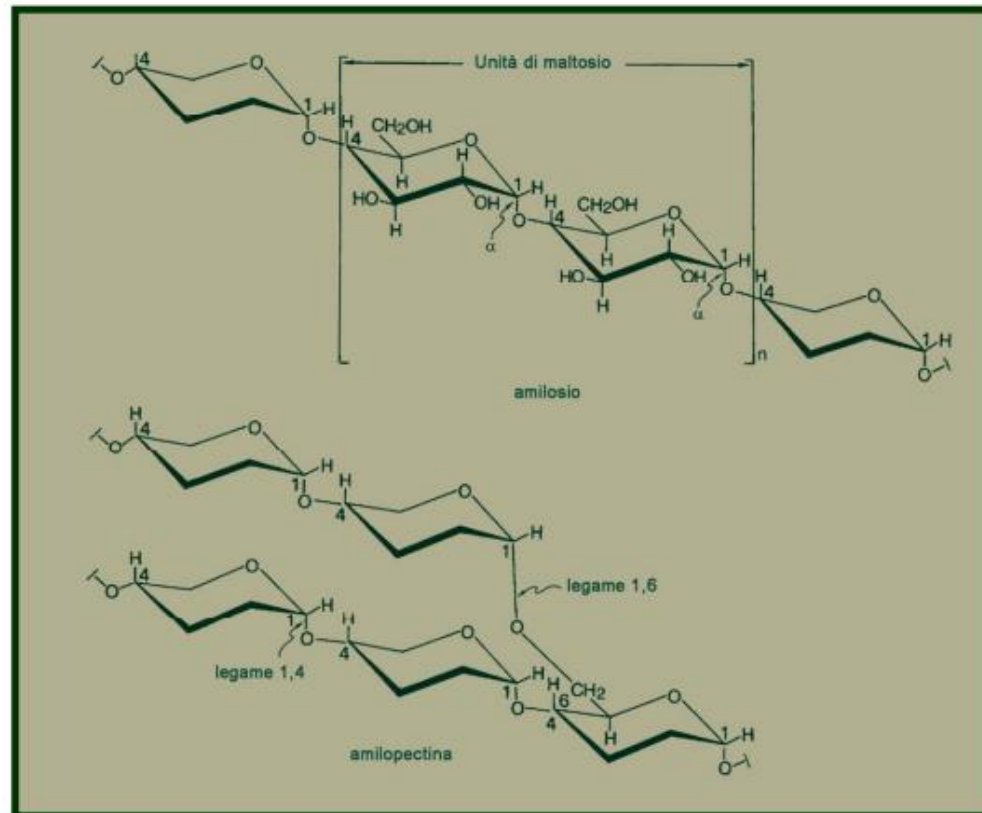
La **cellulosa** è polimero non ramificato del glucosio con ponti 1,4 in configurazione  $\beta$ .  
Costituisce il 30-60% delle strutture legnose e dei tessuti maturi delle piante superiori.  
E' presente nelle pareti cellulari delle alghe e di alcuni funghi.  
E' stata calcolata pari a  $3 \times 10^{10}$  tonnellate la quantità di carbonio che annualmente arriva al suolo con la cellulosa.  
Le **emicellulose** sono poliosi misti di esosi e pentosi. Alcuni svolgono ruolo di riserva energetica, altre (gli xilani) entrano nell'organizzazione strutturale delle pareti cellulari.



Struttura parziale di una molecola di cellulosa

# Composizione chimica dell'input primario e secondario

I **carboidrati**, quali l'**amido** (**amilosio** e **amilopectina**), presenti negli organi di riserva delle piante non si accertano in quantità significative nei residui vegetali che arrivano al suolo.



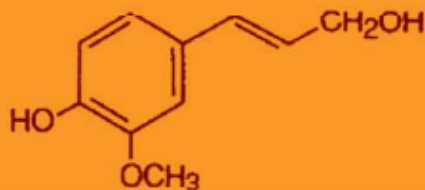
Struttura della frazione amilosa e amilopectinica dell'amido



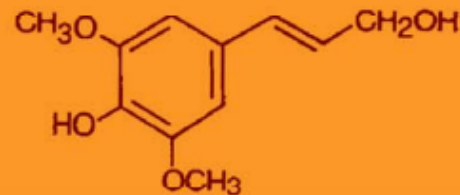
# Composizione chimica dell'input primario e secondario

Le **lignine** rappresentano un gruppo di composti che si accumulano durante la lignificazione dei tessuti delle piante superiori. Hanno edificio molecolare costituito da unità del fenilpropano ( $C_6-C_3$ ) del tipo rappresentato dagli alcool coniferilico, sinapilico e p-cumarilico.

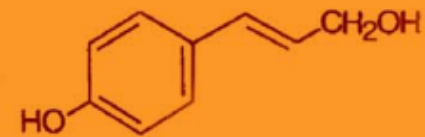
Nelle lignine da legni teneri (gimnosperme) prevale l'**alcool coniferilico**, nelle lignine da altri legni duri (angiosperme dicotiledoni) l'**alcool sinapilico**, nei tessuti delle piante erbacee l'**alcool p-cumarilico**.



Alcool coniferilico



Alcool sinapilico



Alcool p-cumarilico

Struttura molecolare dell'alcool coniferilico, dell'alcool sinapilico e dell'alcool p-cumarilico

# Composizione chimica dell'input primario e secondario

La **chitina**, polisaccaride che caratterizza l'input secondario di sostanza organica al suolo, è polimero della 2-N-acetilglucosammina con ponti 1-4 in configurazione  $\beta$  (la struttura è simile a quella della cellulosa dalla quale differisce per sostituzione dell'ossidrile C<sub>2</sub> di ogni unità di glucosio con un gruppo acetammidico [CH<sub>3</sub>-CO-NH-]).

E' presente nell'esoscheletro degli invertebrati e nelle pareti cellulari di molti funghi filamentosi.

I tre costituenti fondamentali delle cellule, **proteine**, **lipidi** ed **acidi nucleici**, sono presenti in tutti i residui vegetali ed animali che arrivano al suolo.

Il contenuto di proteine varia da valori inferiori all'1% nei legni teneri a valori più elevati del 50% nei batteri.

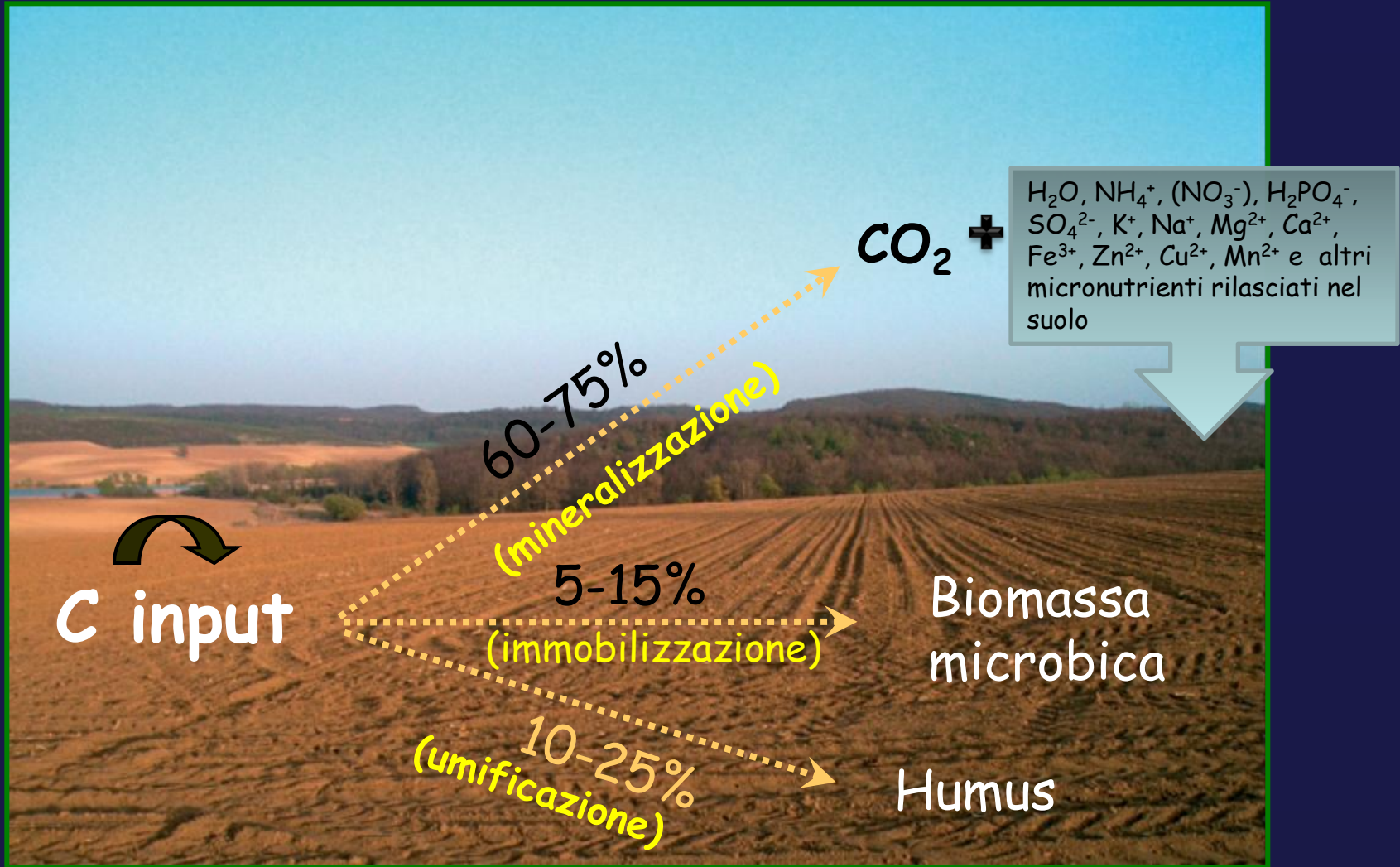
# Origine e resistenza alla decomposizione nel suolo di bio-macromolecole potenziali precursori delle sostanze umiche

Bio-macromolecole	Origine	Resistenza
Polisaccaridi	Tutti gli organismi	-/+
Proteine	Tutti gli organismi	-/+
Acidi nucleici	Tutti gli organismi	-/+
Cere	Piante vascolari	+ / ++
Resine, ambre	Piante vascolari	++ / +++
Tannini/polimeri fenolici	Piante vascolari	++ / +++
Melanine	Tutti gli organismi	+++ / ++++
Lignine	Piante vascolari	+++ / ++++
Alginati	Alghe	++++
Cutani/Suberani	Piante vascolari	++++

# Tempi di dimezzamento (in anni) valutati per le principali frazioni della sostanza organica del suolo

Tipo di residuo	$T_{1/2}$
Residui organici facilmente degradabili	0,145
Residui organici resistenti alla degradazione	2,31
Sostanza organica negli organismi viventi	1,69
Sostanza organica stabilizzata fisicamente	49,5
Sostanza organica stabilizzata chimicamente	1980

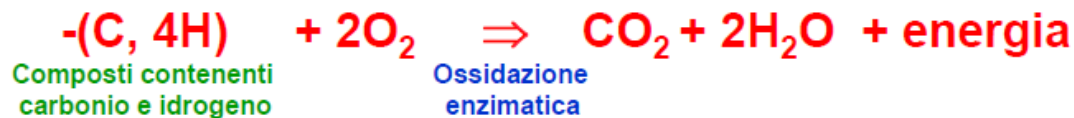
# Destino del C nel suolo



# Destino del C nel suolo

In suoli ben aerati, tutti i composti organici presenti sono soggetti a mineralizzazione. La liberazione degli elementi organici definisce questo processo la cui velocità dipende dalle condizioni ambientali e dalla stabilità strutturale dei costituenti i substrati organici (input primario e secondario, sostanze umiche).

Definita da ossidazione enzimatica, la mineralizzazione può essere rappresentata dalla reazione:



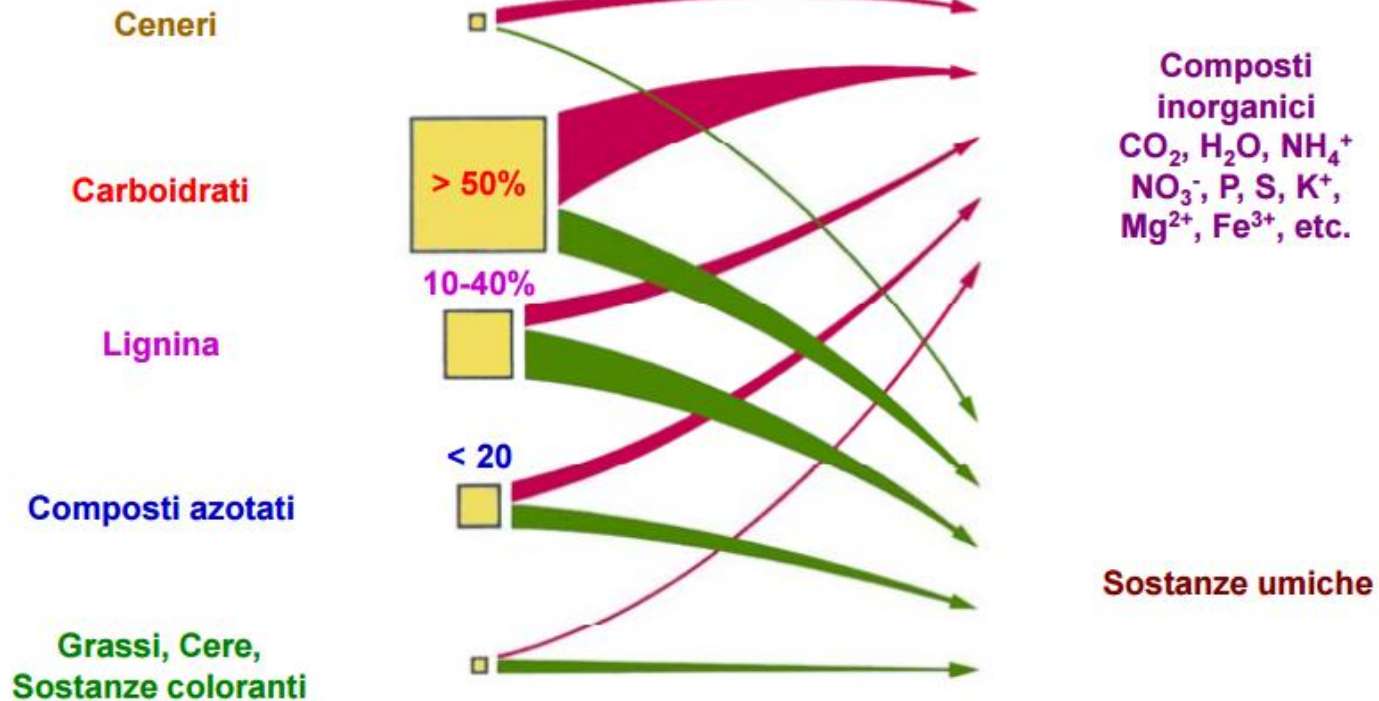
Numerose tappe intermedie caratterizzano questa reazione generale alla quale si affiancano altri meccanismi di modificazione chimica che coinvolgono molti elementi oltre a carbonio e idrogeno. Prodotti finali della mineralizzazione sono, in ogni caso, molecole inorganiche semplici [CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O] o ioni e associazioni di ioni [K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>].

# Destino del C nel suolo

Composizione (%)  
dei residui organici

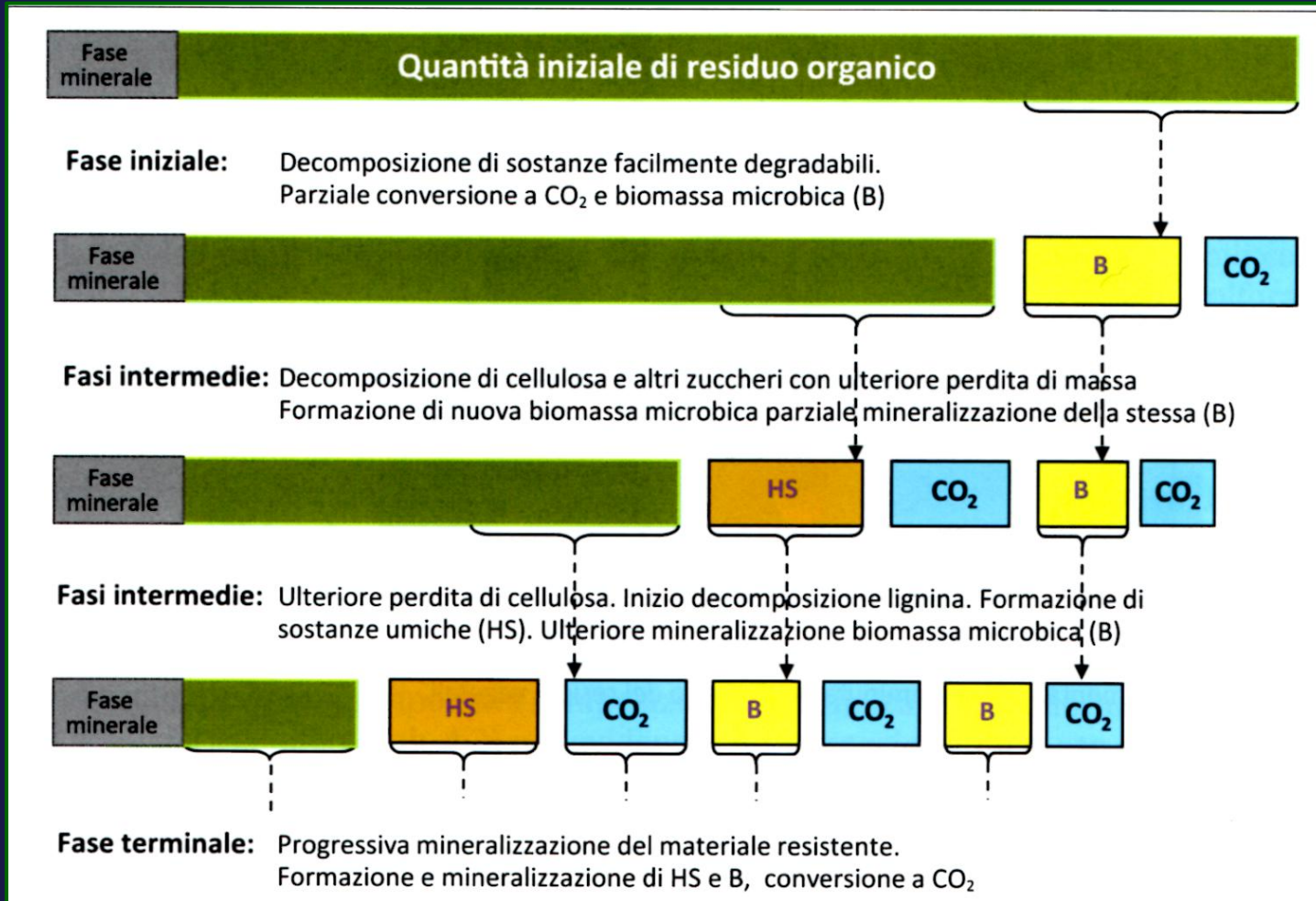
Prodotti  
intermedi

Prodotti  
finali



Processi di mineralizzazione e umificazione della sostanza organica

# Fasi della decomposizione microbica del residuo organico nel suolo



Circa 1/3 del C aggiunto rimane mediamente nel suolo alla fine del ciclo.



# I fattori che controllano i processi biologici di trasformazione della sostanza organica nel suolo sono:

- la qualità del residuo (rapporto C/N, lignocellulosa, polifenoli, resine, etc.)
- la temperatura del suolo
- l'umidità del terreno
- la disponibilità di  $O_2$
- il contenuto ed il tipo di argilla
- il contenuto in carbonati totali
- il pH
- la presenza di nutrienti
- le caratteristiche geomorfologiche
- la profondità del profilo
- l'aggiunta di sostanza organica fresca
- le attività antropiche



# Tassi di mineralizzazione annua ( $k$ ) della SOM in climi temperati in relazione al contenuto in argilla e in carbonati totali

		Carbonati totali (g/kg)						
		0	100	200	300	400	500	600
Argilla (g/kg)	0	3,00	2,00	1,50	1,20	1,00	0,86	0,75
	50	2,40	1,60	1,20	0,96	0,80	0,69	0,60
	100	2,00	1,33	1,00	0,80	0,67	0,57	0,50
	150	1,71	1,14	0,86	0,69	0,57	0,49	0,43
	200	1,50	1,00	0,75	0,60	0,50	0,43	0,38
	250	1,33	0,89	0,67	0,53	0,44	0,38	0,33
	300	1,20	0,80	0,60	0,48	0,40	0,34	0,30
	350	1,09	0,73	0,55	0,44	0,36	0,31	0,27
	400	1,00	0,67	0,50	0,40	0,33	0,29	0,25
	450	0,92	0,62	0,46	0,37	0,31	0,26	0,23
	500	0,86	0,57	0,43	0,34	0,29	0,24	0,21
	550	0,80	0,53	0,40	0,32	0,27	0,23	0,20
	600	0,75	0,50	0,38	0,30	0,25	0,21	0,19

Calcolati secondo la relazione empirica di Rémy e Marin-Laflèche

$$k = \frac{120000}{(A + 200) \times (CaCO_3 + 200)}$$

# I fattori che controllano i processi biologici di trasformazione della sostanza organica nel suolo sono:

I valori soglia che definiscono la alta o la bassa qualità del residuo:

- lignina 20%
- polifenoli 3%
- C/N 30



# Il rapporto C/N del residuo e degradabilità

Fornisce utile indicazione della tendenza alla mineralizzazione dei residui vegetali e delle macromolecole umiche operata dalle comunità edafiche.

Per la costanza del contenuto di carbonio nei tessuti vegetali e animali, il valore del rapporto C/N risulta inversamente proporzionale alla percentuale di azoto.

Tenuto conto che l'attività microbica viene esaltata dalla disponibilità di azoto, saranno maggiormente suscettibili di completa decomposizione i materiali organici per i quali minore è il valore di C/N.

I residui con valore del rapporto C/N inferiore a 20 possono soddisfare le esigenze delle entità biotiche e, per la rapida mineralizzazione e conseguente liberazione di nutrienti, contribuire alla nutrizione delle piante.

# Il rapporto C/N del residuo e degradabilità

I materiali organici con valore del rapporto C/N maggiore di 30, non fornendo adeguate quantità di azoto, costringono i microrganismi ad utilizzare per la produzione di biomassa tutte le forme azotate [ $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ] disponibili nel suolo, inducendo temporanee difficoltà nutrizionali per le piante.

Le sostanze umiche, invece, anche presentando quantità assolute di carbonio e azoto variabili, hanno, nei diversi ambienti climatici, valori del rapporto C/N praticamente costanti.

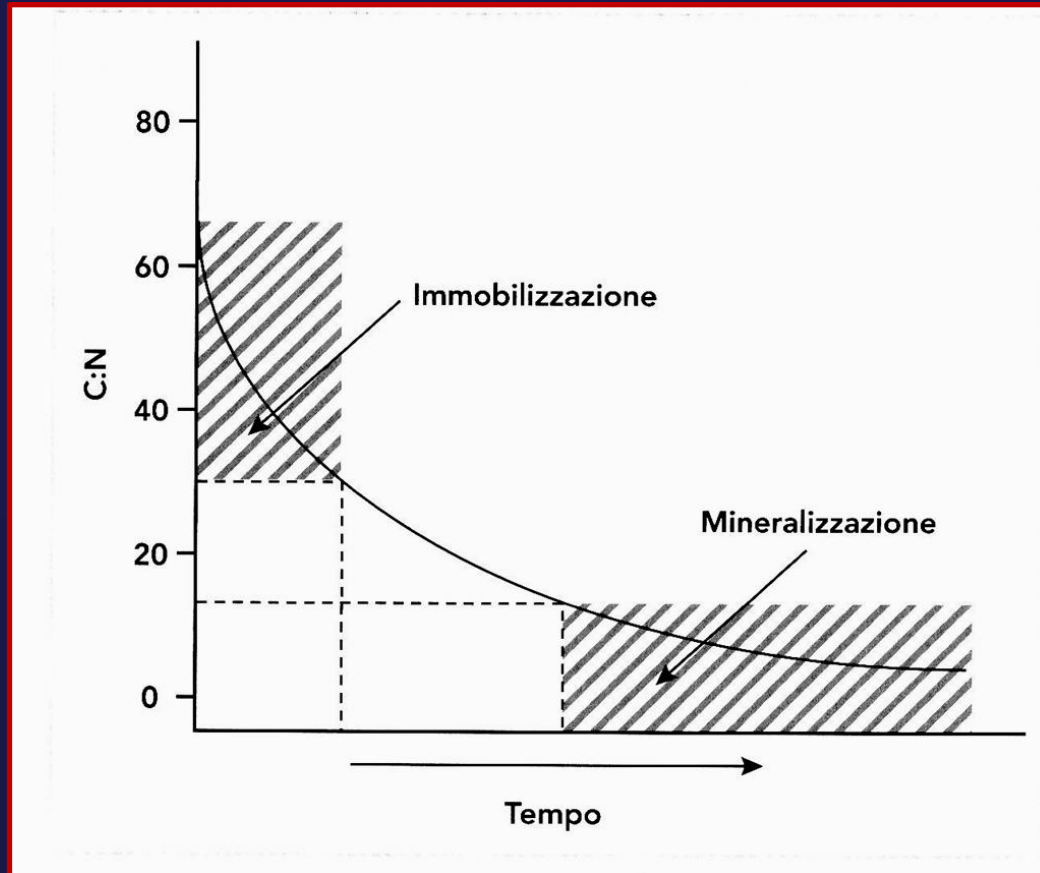
Nei suoli incolti e coltivati delle zone climatiche umide, realizzandosi nel tempo condizioni di equilibrio, per lenta mineralizzazione delle macromolecole umiche che bilancia le perdite di carbonio e azoto, il rapporto C/N si stabilizza intorno a valori compresi tra 10 e 12.

# Il rapporto C/N del residuo e degradabilità

<b>Materiale organico</b>	<b>Carbonio %</b>	<b>Azoto %</b>	<b>Rapporto C/N</b>
<b>Erba medica</b>	<b>39.0</b>	<b>3.0</b>	<b>13</b>
<b>Trifoglio</b>	<b>40.0</b>	<b>2.5</b>	<b>16</b>
<b>Fieno di leguminosa</b>	<b>40.0</b>	<b>1.6</b>	<b>25</b>
<b>Paglia di avena</b>	<b>40.0</b>	<b>0.5</b>	<b>80</b>
<b>Stocchi di mais</b>	<b>44.0</b>	<b>1.4</b>	<b>31</b>
<b>Letame bovino</b>	<b>37.0</b>	<b>2.8</b>	<b>13</b>

Contenuto percentuale di carbonio, azoto e valore del rapporto C/N di materiali organici diversi

# Il rapporto C/N del residuo organico ed i processi di mineralizzazione/immobilizzazione di N nel suolo



Quando  $C/N > 30$  prevale l'immobilizzazione microbica di N,  
quando  $C/N < 20$  prevale la mineralizzazione di N

# Il rapporto C/N del residuo e degradabilità

<b>Materiale organico</b>	<b>Rapporto C/N</b>	<b>Degradabilità</b>	<b>Permanenza nel suolo (anni)</b>
<b>Sostanze umiche</b>	<b>8-13</b>	<b>Molto lenta</b>	<b>&lt;5-10<sup>3</sup></b>
<b>Letame</b>	<b>15-30</b>	<b>Elevata</b>	<b>&lt;5</b>
<b>Fieno, erba, strame</b>	<b>20-70</b>	<b>Elevata</b>	<b>&lt;5</b>
<b>Lettiera di latifoglie</b>	<b>20-60</b>	<b>Elevata</b>	<b>&lt;5</b>
<b>Lettiera di conifere</b>	<b>30-40</b>	<b>Moderata</b>	<b>1-10</b>
<b>Paglia</b>	<b>60-120</b>	<b>Moderata</b>	<b>&lt;1-10</b>
<b>Aghi di pino</b>	<b>80-130</b>	<b>Moderata</b>	<b>&lt;1-10</b>
<b>Corteccia di alberi</b>	<b>100-1500</b>	<b>Lenta</b>	<b>10-102</b>
<b>Legno</b>	<b>200-1500</b>	<b>Lenta</b>	<b>10-102</b>

Valore del rapporto C/N, degradabilità e tempo di permanenza nel suolo di materiali organici diversi (modificata da Nieder et al., 2003)

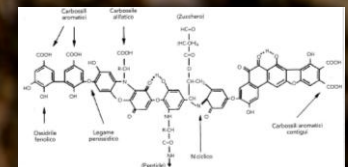


# Humus

Porzione della SOM di colore scuro, di dimensioni colloidali, elevata superficie specifica, capace di adsorbire reversibilmente ioni, piccole molecole organiche e molecole di acqua, resistente alla mineralizzazione, a reazione acida che deriva da una profonda trasformazione nel suolo delle necromasse vegetali, animali e microbiche, ad opera sia di microrganismi sia di reazioni abiotiche.

L'humus costituisce fino all'85% (p/p) della SOM.

L'humus è in realtà costituito da frazioni chimicamente eterogenee dette sostanze umiche: HA, FA e umina.



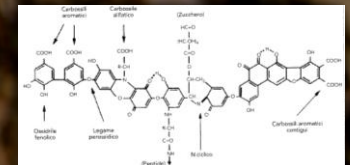
# Humus

Le sostanze umiche sono una serie continua di molecole con peso da meno di 1000 Da ad oltre 100.000 Da.

Sono di composizione assai variabile e sono essenzialmente composte da anelli aromatici e catene alifatiche, unite a gruppi funzionali che le rendono *chimicamente reattive* nel suolo.

Le sostanze umiche influenzano le proprietà fisiche e l'attività chimica e biologica nel suolo.

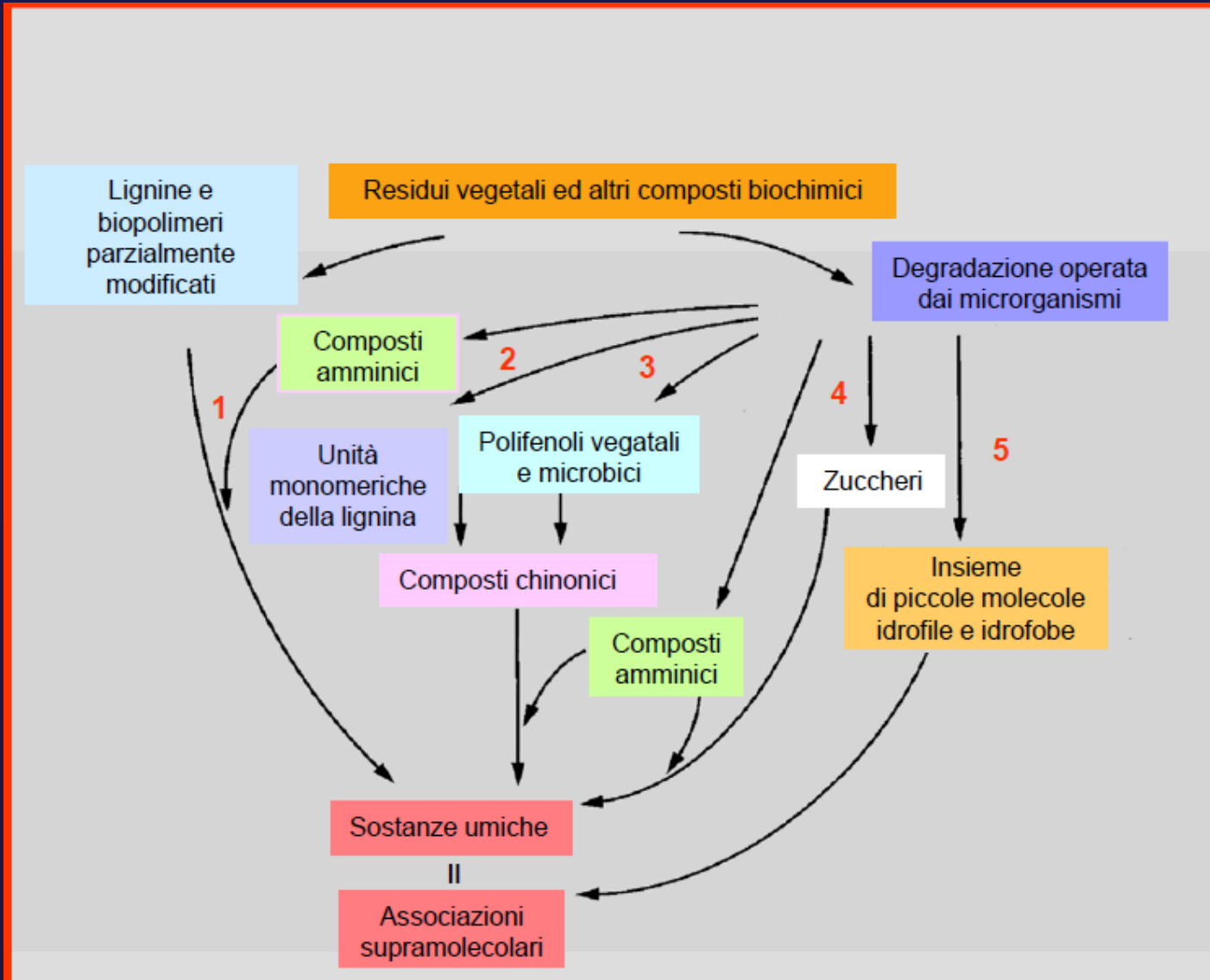
Costituiscono un criterio per la classificazione dei suoli.



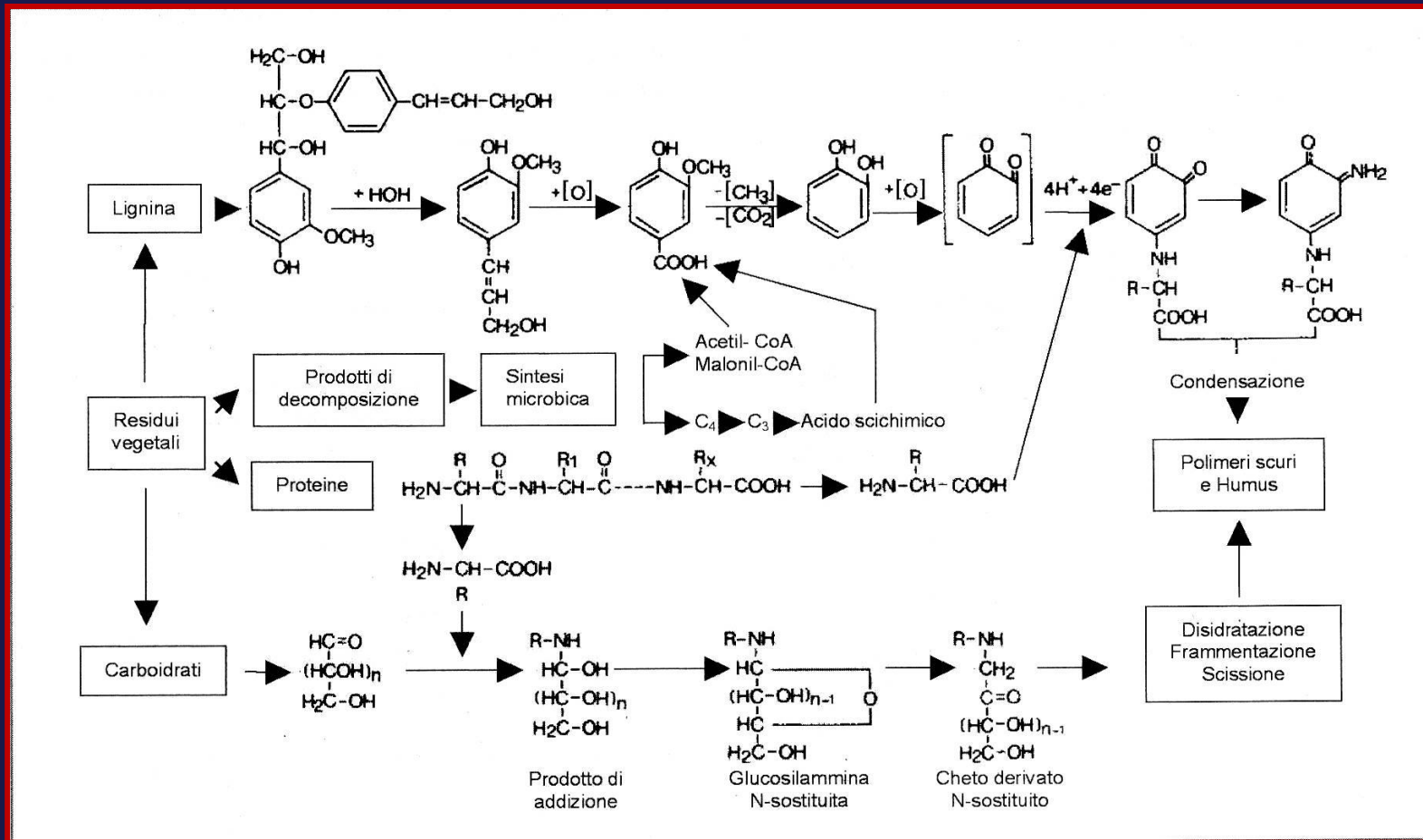
# Genesi delle sostanze umiche

- **Waksman (1936)**: il residuo della decomposizione microbica (lignina) reagendo con proteine di sintesi microbica porta alla formazione di nuclei ligno-proteici precursori di HA e FA (*lignin theory*)
- **Kononova (1961)**: idrolisi microbica dei materiali della lettiera seguita da reazioni di condensazione abiotica (ad es. tra AA e composti aromatici, o AA e zuccheri)
- **Swaby e Ladd (1963)**: condensazione intracellulare tra aminoacidi e chinoni; i composti ad alto PM sono poi rilasciati all'esterno della cellula dove reagiscono con i cationi ed i colloidi del suolo
- **Haider (1972)**: prodotti aromatici di neo-sintesi microbica vengono liberati nel suolo dove subiscono reazioni biotiche (laccasi, fenolossidasi) o abiotiche (catalizzatori inorganici) con aminoacidi
- **Piccolo (2002)**: autoaggregazione supramolecolare di anfoliti

# Genesi delle sostanze umiche



# Genesi delle sostanze umiche da lignina



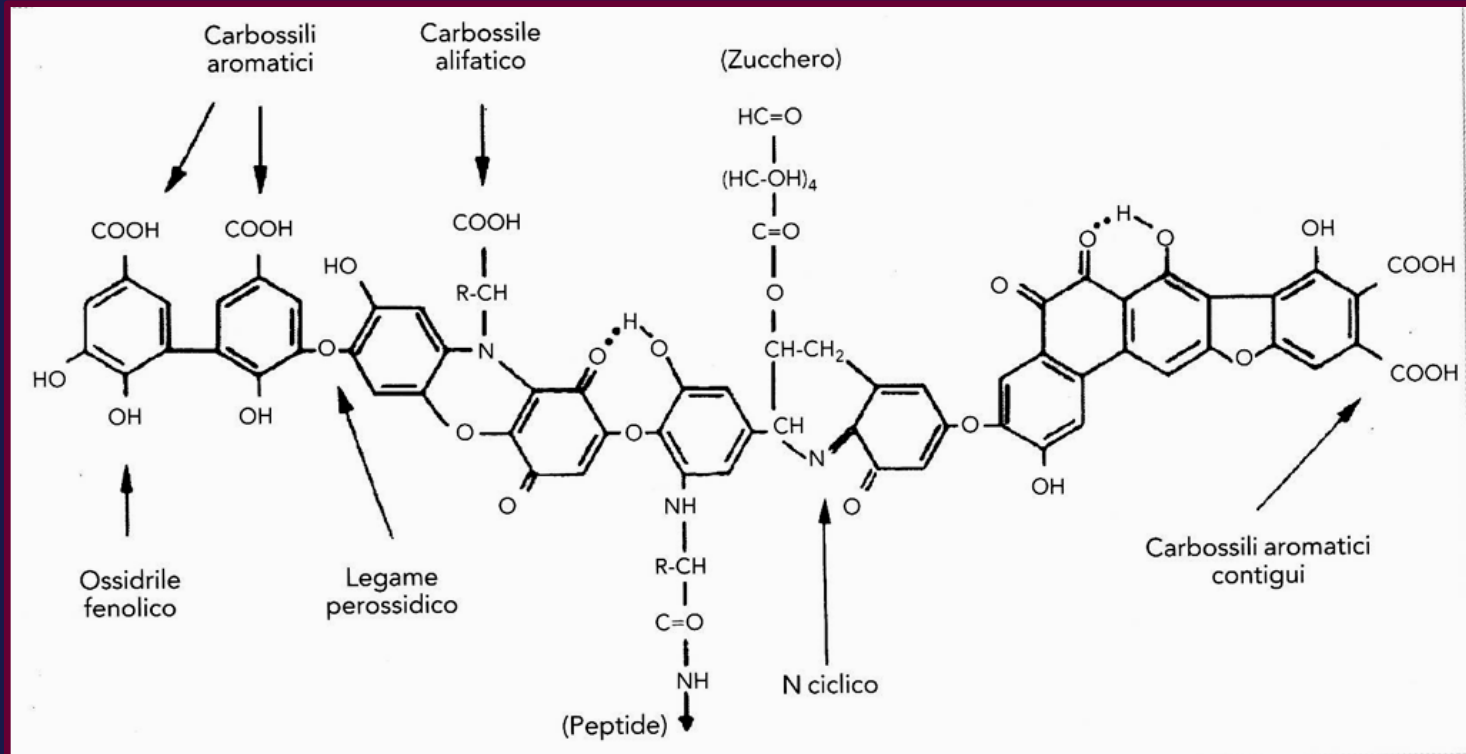
Esistono (ed esisteranno sempre) molte teorie sulla dinamica di formazione delle sostanze umiche.

# Genesi delle sostanze umiche

Alla genesi delle sostanze umiche partecipano:

- i prodotti della decomposizione della lignina
- composti polimerici alifatici resistenti alla decomposizione microbica
- composti organici azotati
- fenoli, acidi, chinoni ed altre molecole derivanti dalla decomposizione dei residui vegetali ed animali
- comunità microbiche
- enzimi extracellulari
- le superfici inorganiche chimicamente attive

# Struttura delle sostanze umiche



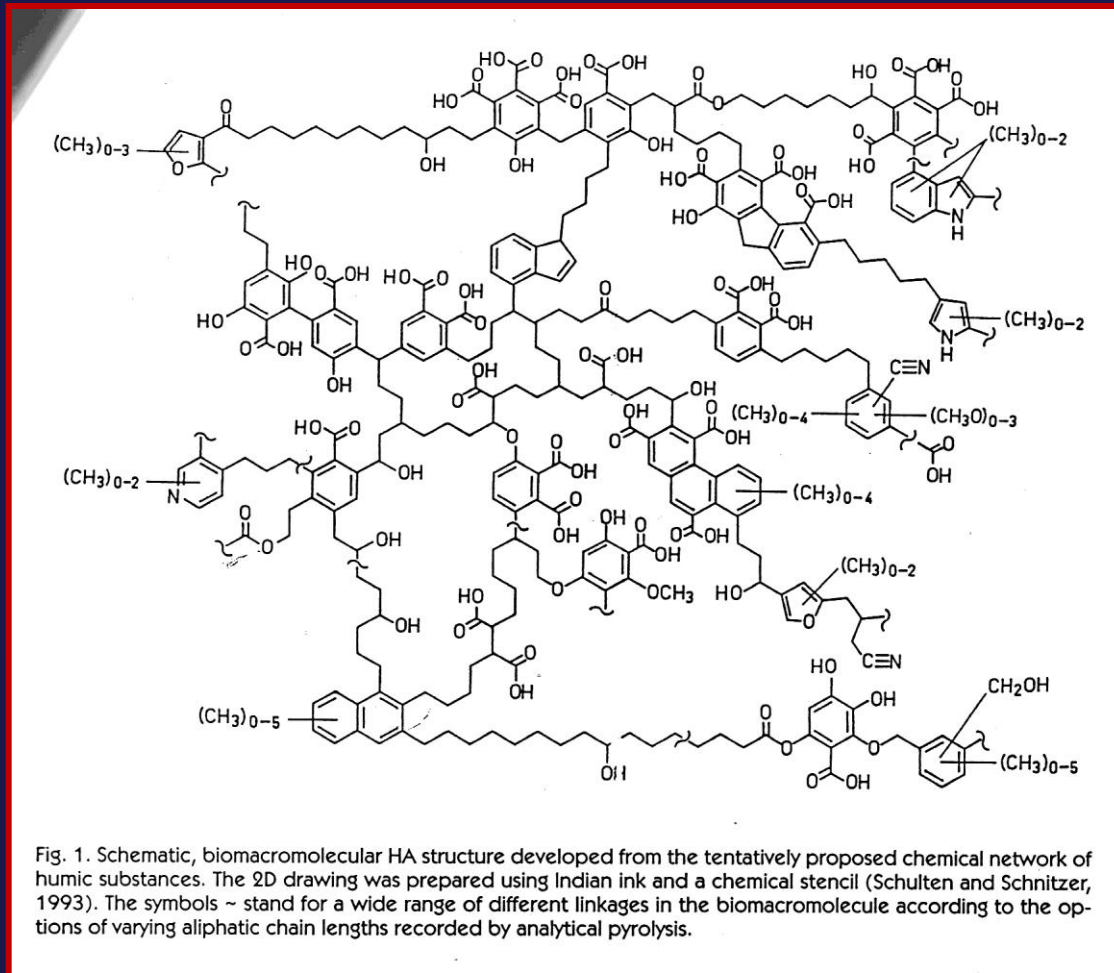
(Stevenson, 1982)

Modello strutturale aromatico...

Modello strutturale aromatico/alchilico con aree "vuote"...

Associazioni supramolecolari...

# Struttura delle sostanze umiche



*(Schulten & Schnitzer, 1997)*

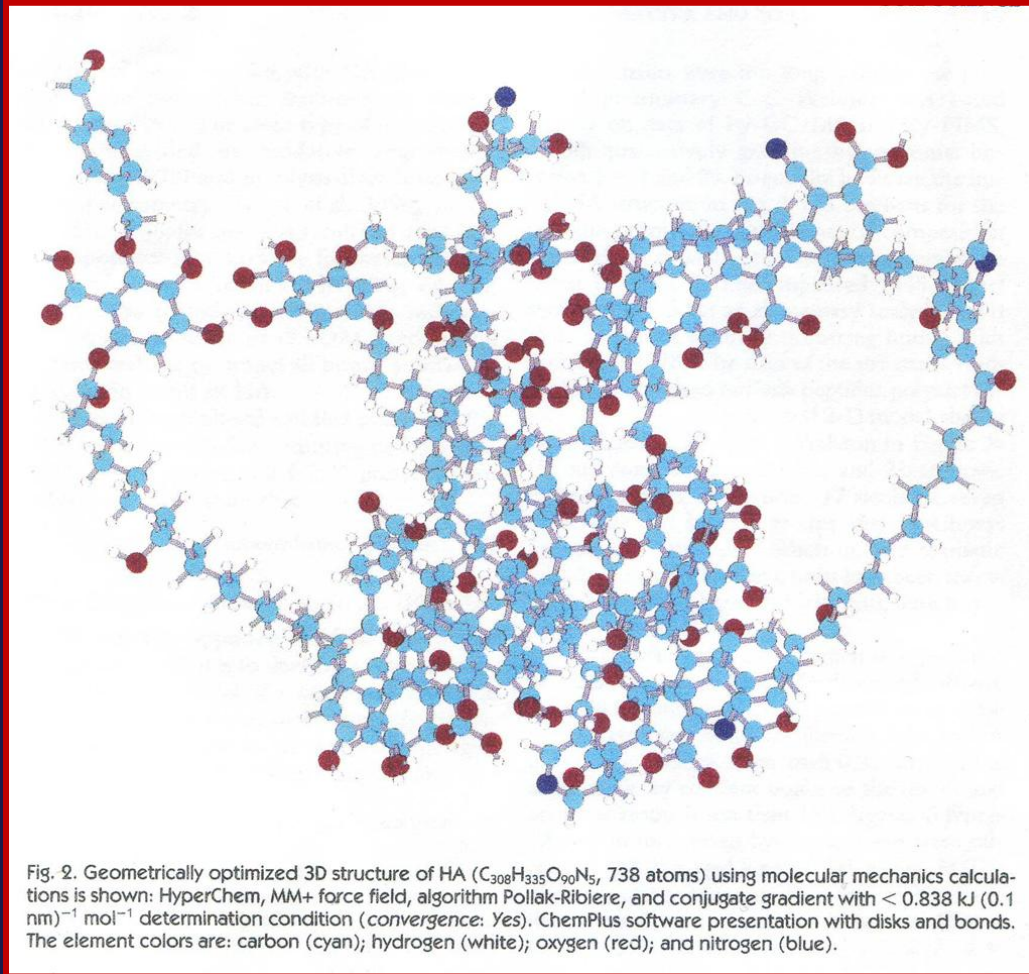
Modello strutturale aromatico...

Modello strutturale aromatico/alchilico con aree "vuote"...

Associazioni supramolecolari...



# Struttura delle sostanze umiche



*(Schulten & Schnitzer, 1997)*

Modello strutturale aromatico...

Modello strutturale aromatico/alchilico con aree "vuote"...

Associazioni supramolecolari...

# Struttura delle sostanze umiche

Corollario alla teoria di formazione delle sostanze umiche per auto-aggregazione supramolecolare d'anfoliti derivati dalla degradazione di biomolecole è il concetto di struttura micellare o globulare che definisce una particolare disposizione delle molecole organiche in soluzione acquosa con formazione di superfici esterne idrofile sistemate a protezione di parti interne idrofobe. La solubilità delle micelle sarebbe determinata dal numero e dal tipo di gruppi funzionali acidi che ne caratterizzano le superfici esterne.

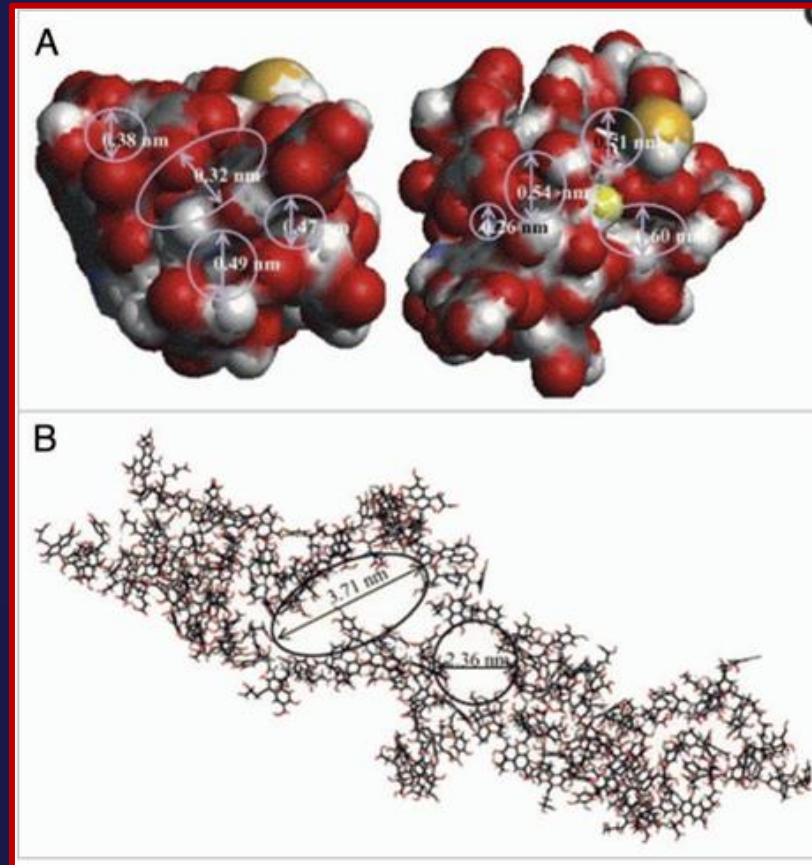
Le unità micellari contenenti un numero rilevante di gruppi funzionali acidi deprotonati resterebbero in soluzione come parte della frazione d'acidi fulvici.

Modello strutturale aromatico...

Modello strutturale aromatico/alchilico e con aree "vuote"...

Associazioni supramolecolari...

# Struttura delle sostanze umiche



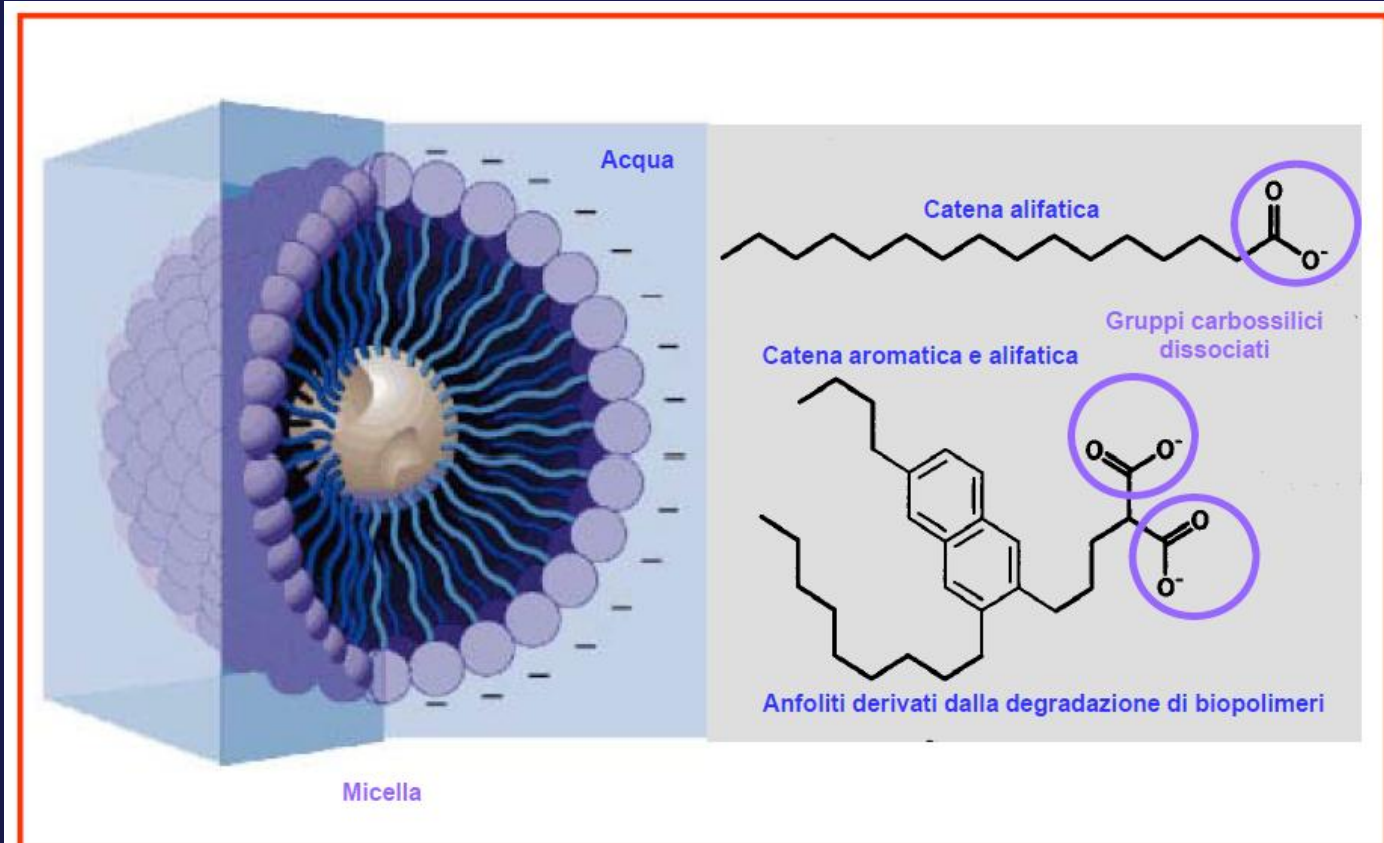
*(Piccolo, 2002)*

Modello strutturale aromatico...

Modello strutturale aromatico/alchilico e con aree "vuote"...

Associazioni supramolecolari...

# Struttura delle sostanze umiche



Schematizzazione dell'auto-aggregazione di prodotti della degradazione di biomolecole, caratterizzati da segmenti idrofili (polari o ionici) e idrofobi, con formazione di struttura micellare (modificata da Essington, 2004)

Modello strutturale aromatico...

Modello strutturale aromatico/alchilico e con aree "vuote"...

Associazioni supramolecolari...

# Estrazione dal suolo e frazionamento delle sostanze umiche

**Ottimale estrazione delle sostanze umiche dal suolo dovrebbe:**

- ❖ portare all'isolamento dei veri costituenti umici, non alterati o modificati, liberi dalla presenza di impurità organiche (carboidrati, proteine)
- ❖ eliminare contaminazioni da materiali inorganici (argilla, cationi polivalenti)
- ❖ consentire la presenza delle diverse frazioni
- ❖ risultare applicabile per tutti i suoli.

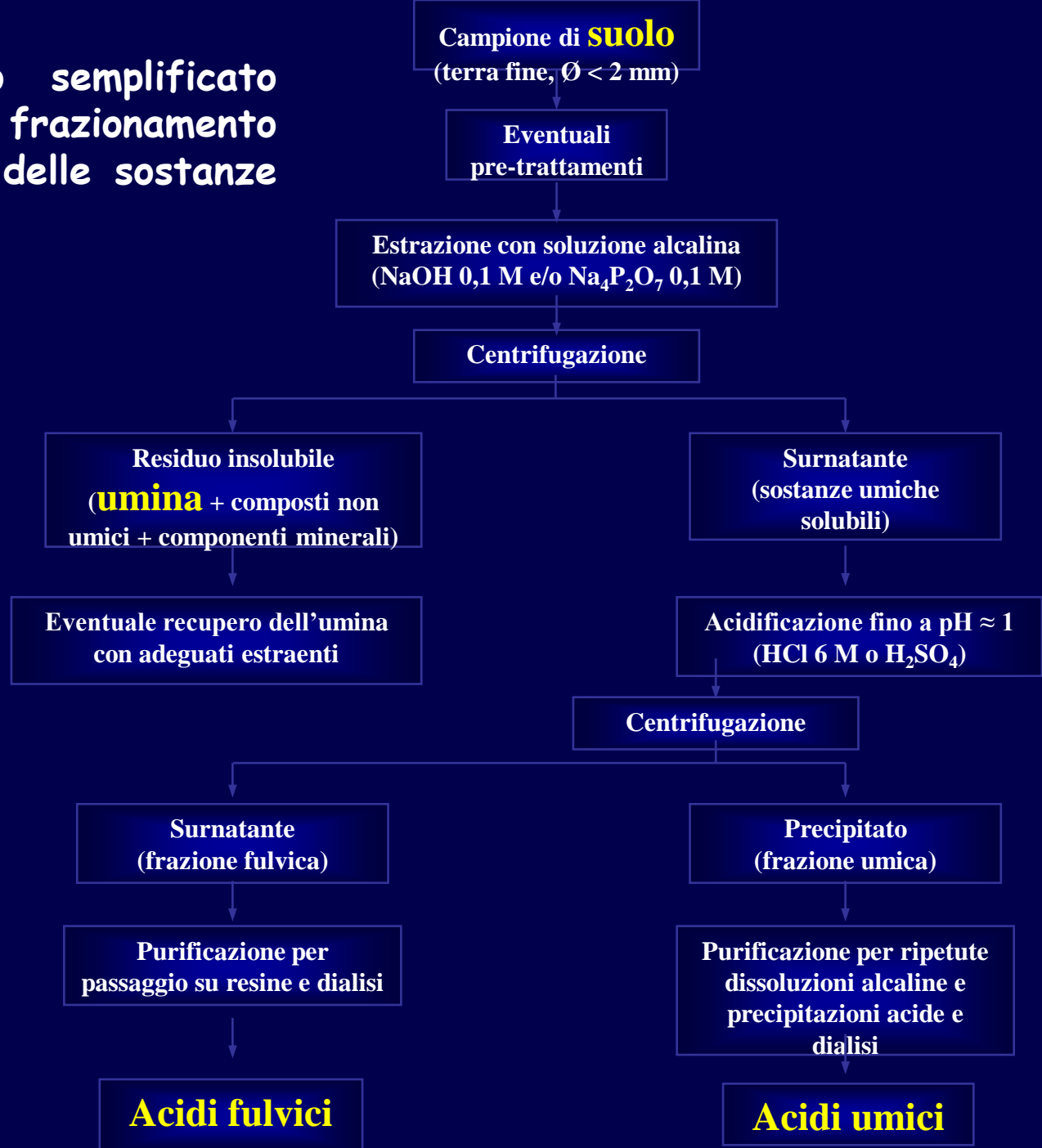
Nessuno degli estraenti fino ad oggi impiegati consente di realizzare l'estrazione più o meno selettiva dei differenti costituenti della sostanza umica, in percentuale significativa.

# Estrazione dal suolo e frazionamento delle sostanze umiche

Costituenti	Estraenti	Sostanza organica estratta (%)
<b>Sostanze umiche</b>	<b>Basi forti</b> NaOH Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <b>Sali neutri</b> Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , NaF <b>Sali di acidi organici</b> <b>Chelanti organici</b> Acetilacetone 8-Idrossichinolina Acido formico Acetone-H <sub>2</sub> O-HCl	fino a 80 % fino a 30 % fino a 30 % fino a 30 % fino a 55 % fino a 55 % fino a 20 %
<b>Composti idrolizzabili</b> <b>Amminozuccheri, aminoacidi</b> <b>Carboidrati</b>	<b>HCl 6N a caldo</b> <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N a caldo</b>	<b>25-45 %</b> <b>5-25 %</b>
<b>Composti chimici legati alla frazione argillosa</b>	<b>HF</b>	<b>5-50 %</b>
<b>Composti biochimici liberi</b>	<b>H<sub>2</sub>O, Alcool 80 %</b> <b>Ammonio acetato</b>	<b>1 %</b>
<b>Grassi, cere, resine</b>	<b>Solventi organici</b>	<b>2-6 %</b>

Reagenti impiegati per l'estrazione di costituenti organici del suolo

# Schema operativo semplificato per l'estrazione, il frazionamento e la purificazione delle sostanze umiche del suolo

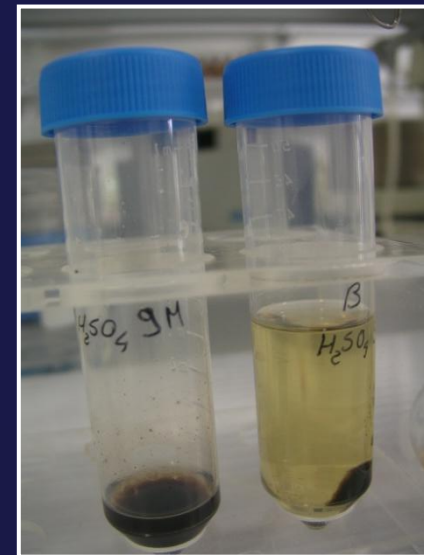
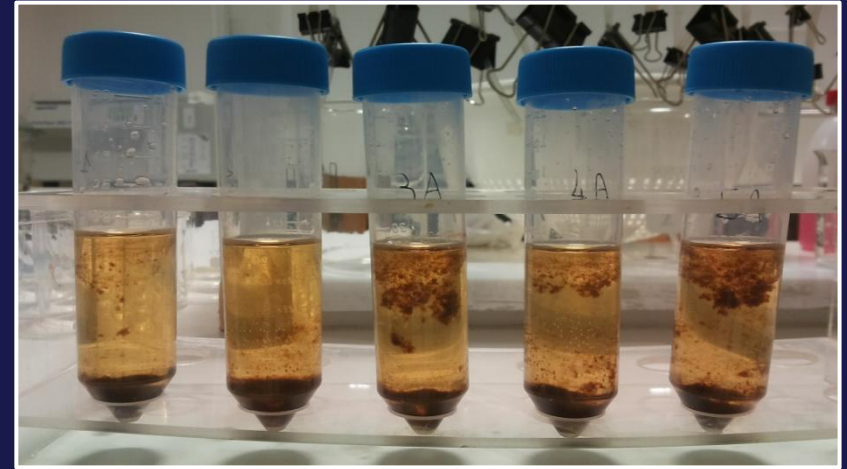
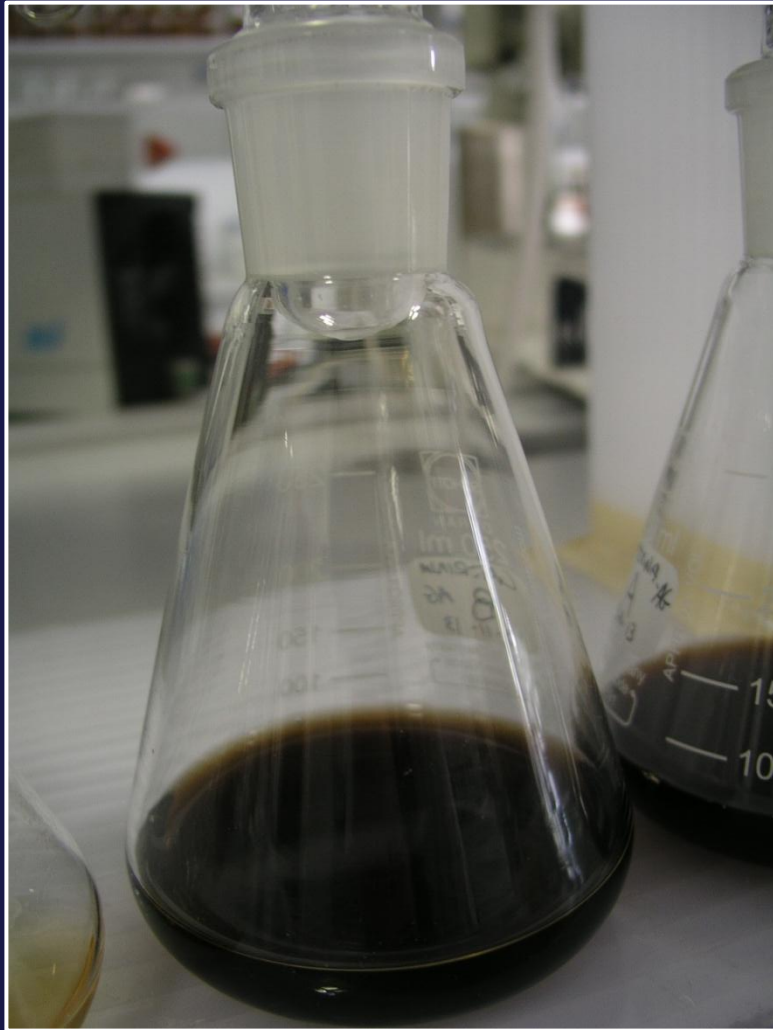


# Estrazione dal suolo e frazionamento delle sostanze umiche

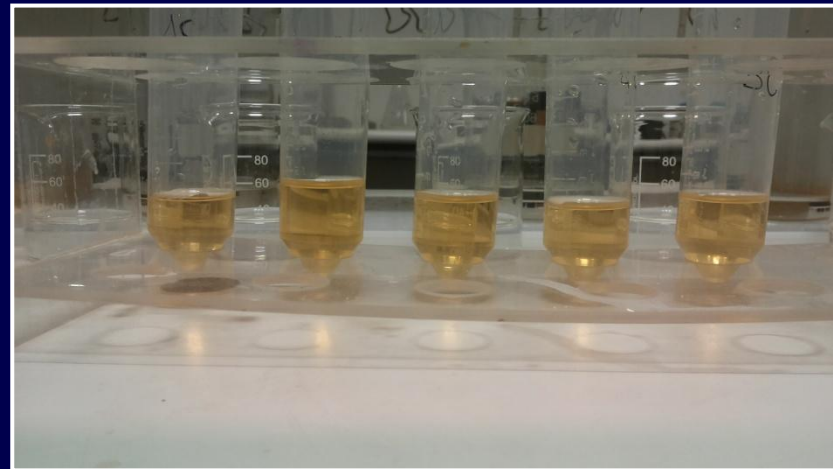
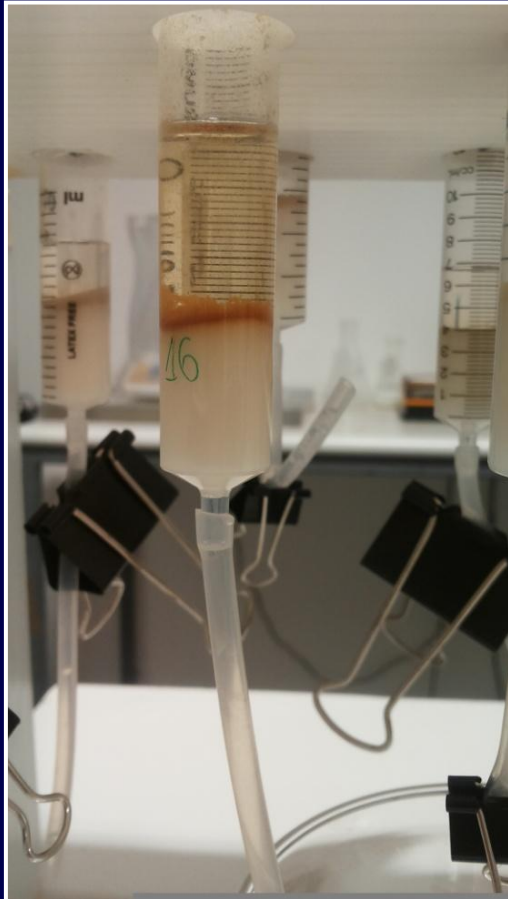




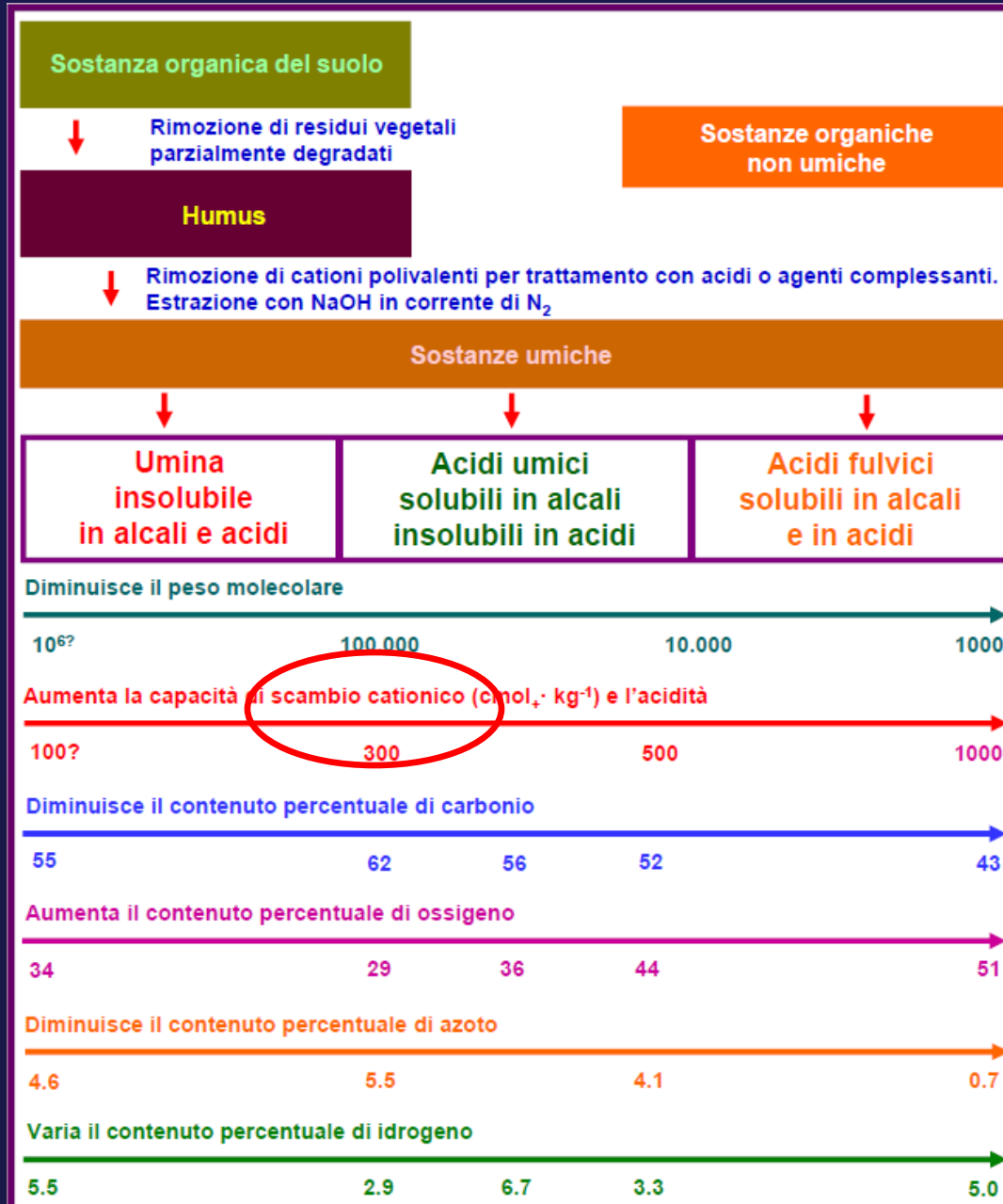
# Estrazione dal suolo e frazionamento delle sostanze umiche



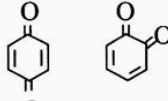
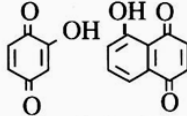
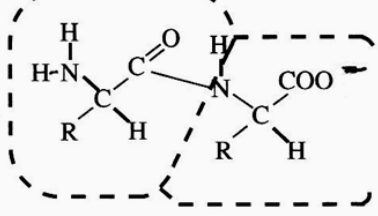
# Estrazione dal suolo e frazionamento delle sostanze umiche



# Caratteristiche chimiche delle sostanze umiche



# Caratteristiche chimiche delle sostanze umiche

Ammino	$\text{-NH}_2$	Anidride	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}^1$
Ammina	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	Immina (BASE di SCHIFF)	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}=\text{NH}, \text{R}-\text{C}=\text{NR} \end{array}$
Ammide	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\   \quad // \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	Immuno	$=\text{NH}$
Alcool	$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$	Etere	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{R}^1$
Aldeide	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}=\text{O}, \text{R}-\text{CHO} \end{array}$	Etere	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}^1, \text{R}-\text{COOR}^1 \end{array}$
Carbossile	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{OH}, \text{R}-\text{COOH}$	Chinone	
Ione carbossilato	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R}-\text{C}^{(-)} \\ // \\ \text{O} \end{array} \text{R}-\text{COO}^-$	Idrossichinone	
Enolo	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}$	Peptide	
Chetone	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}^1, \text{R}-\text{CO}-\text{R}^1 \end{array}$		
Chetoacido	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$		
Carbonio insaturato	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{-C}=\text{C}=\text{C}=\text{O} \end{array}$		
CARBONILE	$\alpha, \beta$ -INSATURATO		

Principali gruppi funzionali che conferiscono reattività chimica alle sostanze umiche (Stevenson, 1982)

# Caratteristiche chimiche delle sostanze umiche

Caratteristiche	Acidi umici		Acidi fulvici	
	Valori medi	Valori estremi	Valori medi	Valori estremi
C (g · kg <sup>-1</sup> )	562	536-587	457	407-506
H (g · kg <sup>-1</sup> )	47	32-62	54	38-70
O (g · kg <sup>-1</sup> )	355	328-383	448	397-498
N (g · kg <sup>-1</sup> )	32	8-43	21	9-33
S (g · kg <sup>-1</sup> )	8	1-15	19	1-36
O/C (*)	0.51		0.74	
H/C (*)	1.00		1.42	
Ceneri (g · kg <sup>-1</sup> )	7.9		2.0	
Acidità totale (cmol · kg <sup>-1</sup> )	670	560-890	1030	640-1420
Carbossili (-COOH) (cmol · kg <sup>-1</sup> )	360	150-570	820	520-1120
OH fenolici (cmol · kg <sup>-1</sup> )	390	210-570	300	30-570
OH alcolici (cmol · kg <sup>-1</sup> )	260	20-490	610	260-950
C=O chetonici e chinonici (cmol · kg <sup>-1</sup> )	290	10-560	270	120-420
OCH <sub>3</sub> (cmol · kg <sup>-1</sup> )	60	30-80	80	30-120

(\*) I valori del rapporto molare sono stati calcolati dal contenuto medio di C, O e H

Caratteristiche chimiche (valori medi ed estremi) degli acidi umici e degli acidi fulvici  
(modificata da Steelink, 1985 e da Stevenson, 1994)

Gli acidi umici (HA) e fulvici (FA) debbono considerarsi una miscela eterogenea di macromolecole tutte diverse tra loro.

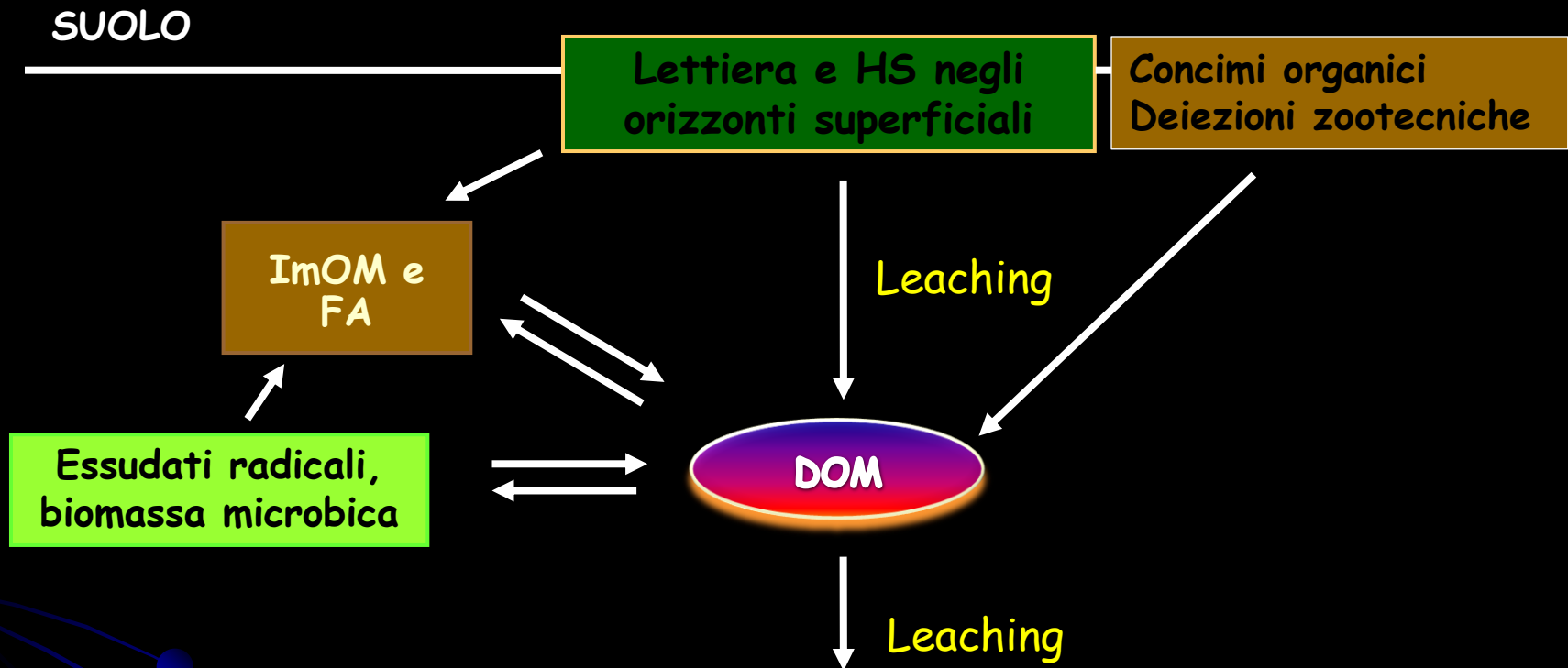
# Caratteristiche chimiche delle sostanze umiche

Sono oggi da considerare superate ulteriori, possibili suddivisioni:

- ▶ degli acidi umici, per estrazione con alcool etilico, in **acidi imatomelanici**, per trattamento con alcali e aggiunta di sali, in **acidi umici bruni** (solubili) ed **acidi umici grigi** (insolubili)
- ▶ degli acidi fulvici, per addizione di rame carbonato in **acidi crenici** (solubili) e **acidi apocrenici** (insolubili).

Anche se moderne e sofisticate tecniche (elettroforesi, focalizzazione isoelettrica, scambio cationico, gel-cromatografia) consentono di ridurre l'eterogeneità delle diverse frazioni umiche, umina, acidi umici ed acidi fulvici devono essere considerate, in ogni caso, parti di un complesso insieme di macromolecole che, in ciascun suolo, presentano caratteristiche e proprietà estremamente variabili.

# La sostanza organica disciolta (DOM)



- Frazione organica solubile in acqua (filtrabile a  $< 0.45 \mu\text{m}$ )
- Forma reattiva e mobile della SOM
- Variabile sia quantitativamente (150-370 kg/ha/anno sotto foresta) che qualitativamente
- Componente importante dei cicli bio-geochimici di C, N, P e S
- Partecipa alla pedogenesi ed al trasporto degli inquinanti

# Carbonio totale del suolo

Secondo il contenuto totale in carbonio organico i suoli possono essere così classificati:

Valutazione	g kg <sup>-1</sup> suolo secco
Molto scarso	< 4.5
Scarso	4.5 - 9.0
Medio	9.1 - 13.6
Elevato	13.7 - 18.1
Molto elevato	> 18.1

(SISS, 2006)



## ...non solo carbonio



La frazione organica del suolo è fonte primaria di atomi di C, N, P e S presenti secondo quantitativi e rapporti stechiometrici che si mantengono generalmente costanti.

	g kg <sup>-1</sup> suolo secco		% org	C <sub>org</sub> :N <sub>t</sub> :P <sub>org</sub> :S <sub>t</sub>
Carbonio	4.5 - 38	14	100	130
Azoto	0.2 - 5.0	1.5	95-99	10
Fosforo	0.035 - 5.300	0.6	19-70	1.3
Zolfo	0.030 - 1.600	0.5	95-99	1.3

Tali rapporti cambiano in relazione al tipo di suolo:

- Suolo indisturbato di prateria: 200:10:1:1
- Suolo organico: 160:10:1.2:1.2

# Metodi di analisi della sostanza organica del suolo

Analisi chimica per determinazione del contenuto totale di SOM (in  $\text{g kg}^{-1}$  di suolo, o in %) mediante:

- misura della perdita a fuoco per riscaldamento ad alte  $T$  ( $> 500\text{ }^\circ\text{C}$ ). Il metodo, veloce ma poco accurato, fornisce una misura indiretta della **sostanza organica del suolo**, calcolata come differenza di peso del campione prima e dopo il trattamento termico. Metodo non ufficiale.

- ossidazione del carbonio con dicromato di potassio 1 N ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) in ambiente acido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ed in condizioni controllate, seguita da titolazione redox con sale di Mohr [ $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ]. E' il metodo più diffuso e stima direttamente il **contenuto di carbonio organico** (in  $\text{g C kg}^{-1}$  di suolo), che viene successivamente convertito in titolo di sostanza organica moltiplicando il valore sperimentalmente ottenuto per 1.724 (fattore di van Bemmelen). Metodo ufficiale

- analisi elementare di **CN (S,O,H)** mediante sistemi strumentali automatizzati. Metodo ufficiale.



Analisi elementare CN mediante sistemi strumentali automatizzati

# Metodi di analisi della sostanza organica del suolo

Analisi di caratterizzazione chimica, spettroscopica, biochimica e molecolare della SOM e delle sue frazioni

- Estrazione da suolo e frazionamento di HS, analisi elementare, caratterizzazione chimica dei gruppi funzionali, indagini cromatografiche e spettroscopiche.
- Saggi di attività enzimatiche, per il dosaggio quantitativo di enzimi coinvolti nel ciclo biogeochimico di elementi quali: il C ( $\alpha$ - e  $\beta$ -glucosidasi), l'N (ureasi, proteasi), lo S (arilsolfatasi), il P (fosfatasi).
- Indagini ecologiche sulle comunità edafiche che possono interessare aspetti qualitativi o quantitativi di:
  - singole specie
  - gruppi tassonomici
  - gruppi funzionali
  - intere comunità

# Significato agronomico ed ambientale della sostanza organica

## Azione sulle proprietà fisiche

- ✓ Favorisce la creazione della struttura e ne controlla la stabilità
- ✓ Esalta la capacità di ritenzione idrica del suolo
- ✓ Aumenta la permeabilità
- ✓ Migliora la lavorabilità dei suoli
- ✓ Modifica il colore e controlla lo stato termico del suolo
- ✓ Contrasta la suscettibilità all'erosione

# Significato agronomico ed ambientale della sostanza organica

## Azione sulle proprietà chimiche

- Costituisce riserva di nutrienti (principali, secondari e micro) e ne modula il rilascio
- Controlla la variazione del pH (potere tampone)
- Contribuisce significativamente alla CSC
- Controlla la bioattività, la persistenza e la mobilità di metalli pesanti e di xenobiotici
- ✓ Modifica il potenziale redox del suolo

# Significato agronomico ed ambientale della sostanza organica

## Azione sulle proprietà biologiche

- ❖ E' fonte di materia e di energia per la componente edafica
- ❖ Favorisce il rilascio di  $CO_2$  e chiude il ciclo del C
- ❖ Rilascia gradualmente i nutrienti durante la mineralizzazione
- ❖ Contiene sostanze fisiologicamente attive
- ❖ Controlla lo stato di soppressività dei suoli
- ❖ Influenza lo stato e la diversità delle comunità edafiche

# Dinamiche e processi della SOM nell'ecosistema suolo

