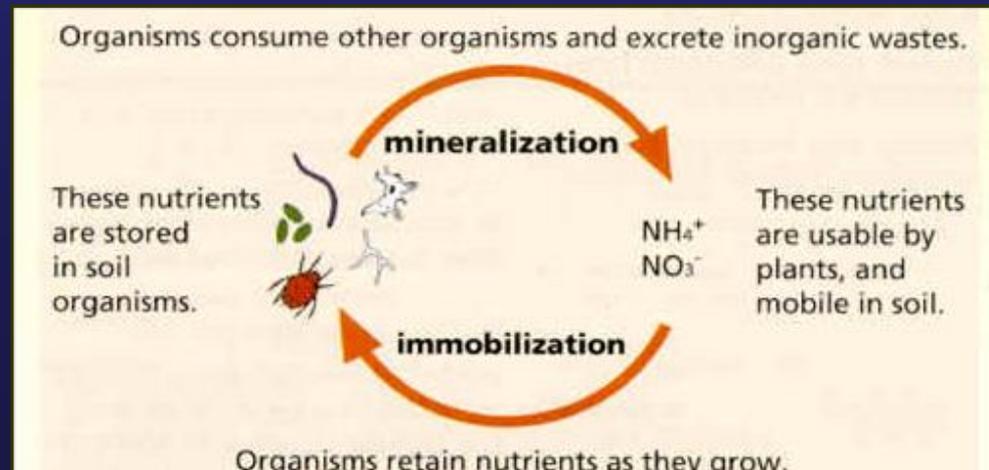
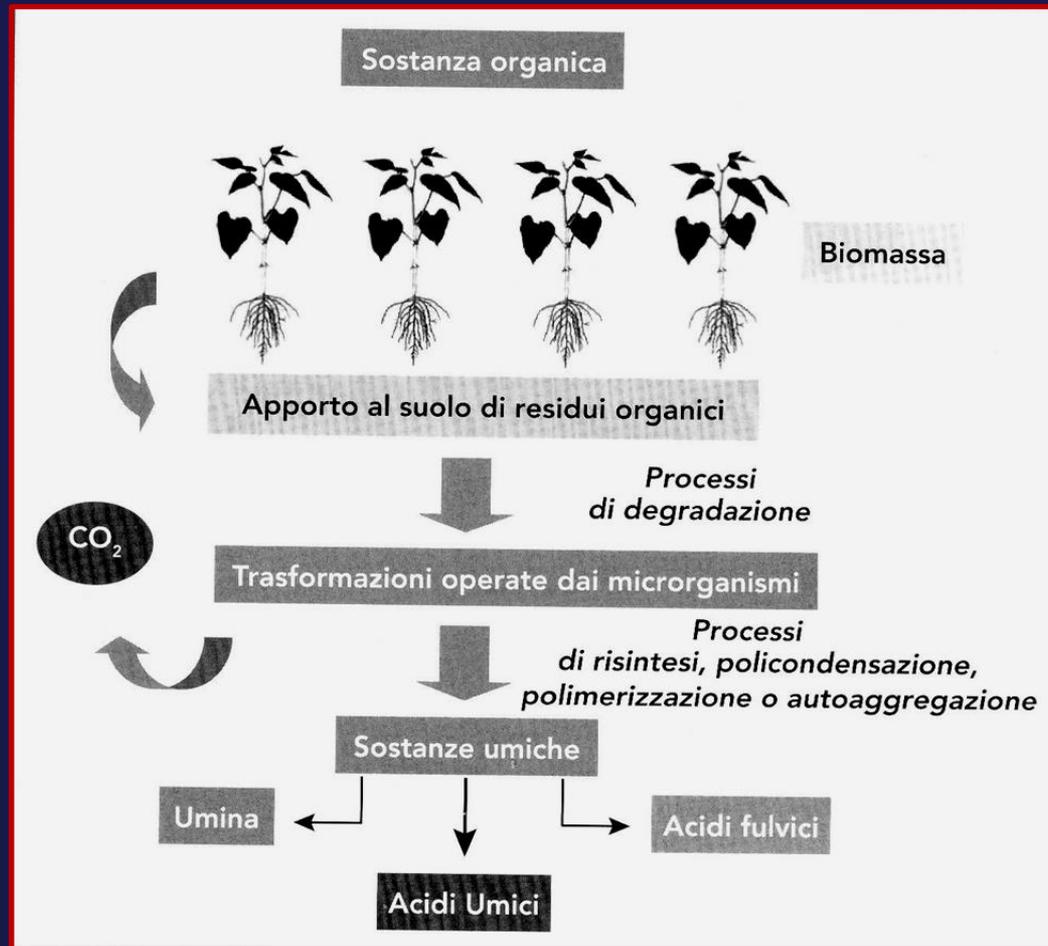


Il C organico del suolo rappresenta un pool dinamico

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



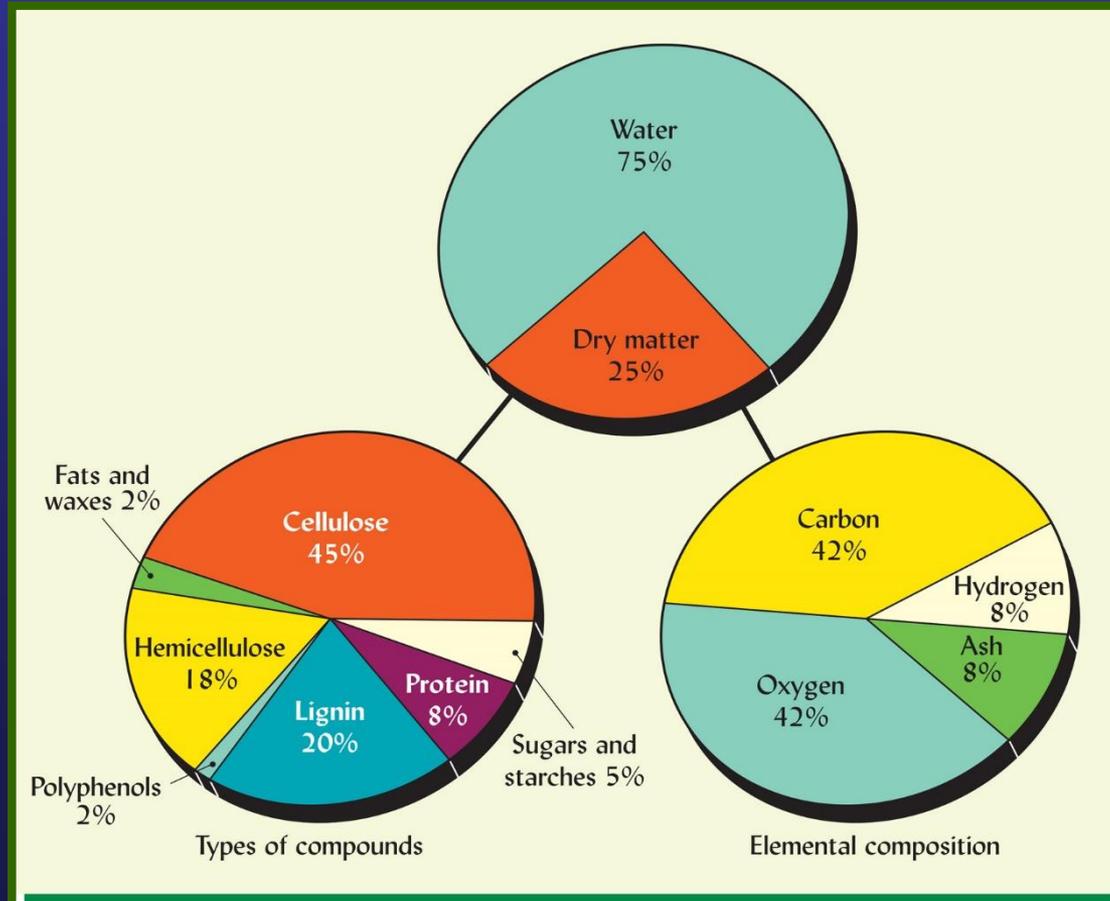
Principali fasi del destino del C nel suolo



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

I componenti elementari della lettiera: C, ma non solo

La lettiera contiene, mediamente, dal 60 al 90% (p/p) di acqua. La sostanza secca (determinata per riscaldamento a 60 °C, 3 giorni) è costituita da biomolecole contenenti principalmente **C** (42%), **O** (42%), **H** (8%), oltre ad altri elementi essenziali (N, S, P, Ca, K, etc.) presenti nelle ceneri (*ash*).



(da Weil & Brady, 2017)

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

Specie	C (%)	N (%)	P (%)	S (%)	K (%)
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

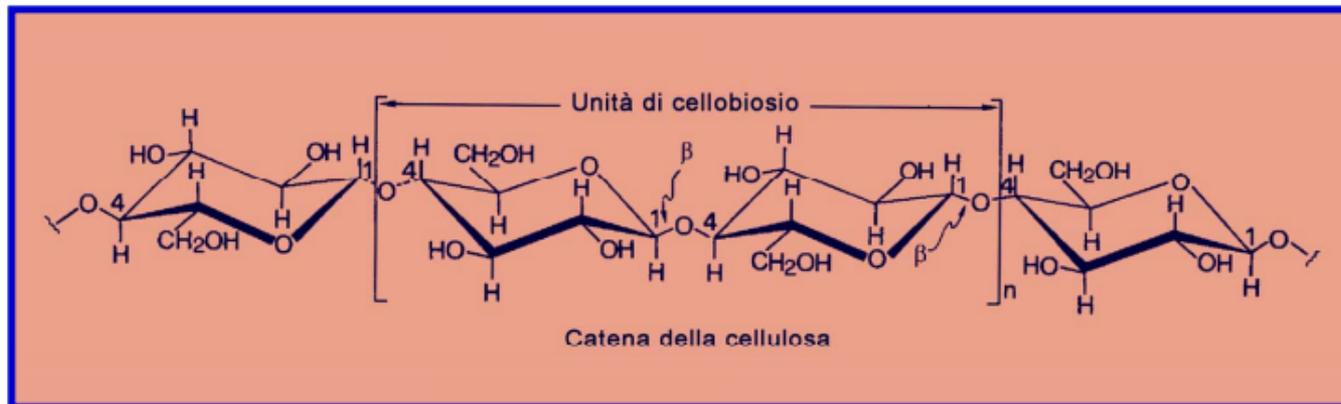
I valori accertati per il contenuto di alcuni dei principali composti chimici presenti nei tessuti vegetali sono indicativi dell'estrema variabilità di composizione dell'input primario di sostanza organica al suolo.

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

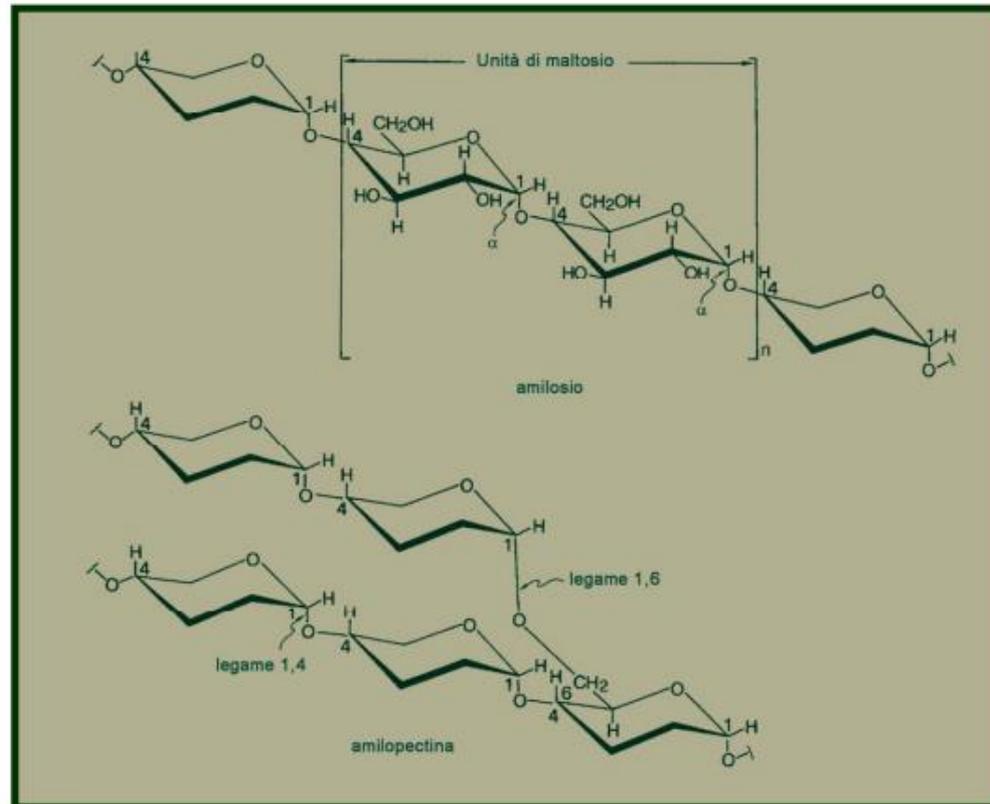
La **cellulosa** è polimero non ramificato del glucosio con ponti 1,4 in configurazione β .
Costituisce il 30-60% delle strutture legnose e dei tessuti maturi delle piante superiori.
E' presente nelle pareti cellulari delle alghe e di alcuni funghi.
E' stata calcolata pari a 3×10^{10} tonnellate la quantità di carbonio che annualmente arriva al suolo con la cellulosa.
Le **emicellulose** sono poliosidi 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.

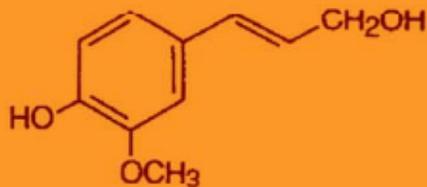


Struttura della frazione amilosa e amilopectinica dell'amido

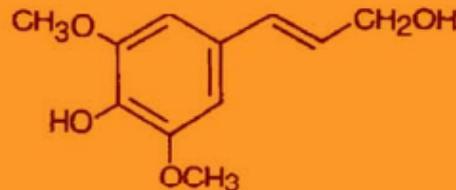
Composizione chimica dell'input primario e secondario

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.

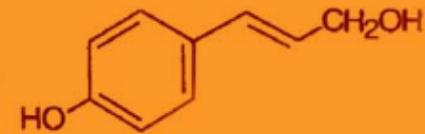
Nelle lignine da legni teneri (gimnosperme) prevale l'**alcool coniferilico**, nelle lignine da altri legni duri (angiosperme dicotiledoni) l'**alcool sinapilico**, nei tessuti delle piante erbacee l'**alcool p-cumarilico**.



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 β (la struttura è simile a quella della cellulosa dalla quale differisce per sostituzione dell'ossidrile C₂ di ogni unità di glucosio con un gruppo acetammidico [CH₃-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.

Degradabilità delle diverse classi di biomolecole presenti nell'input primario e secondario

Zuccheri, amido e proteine semplici

Proteine complesse

Emicellulosa

Cellulosa

Grassi e cere

Lignine e composti fenolici

Decomposizione rapida



Decomposizione molto lenta

Destino del C nel suolo

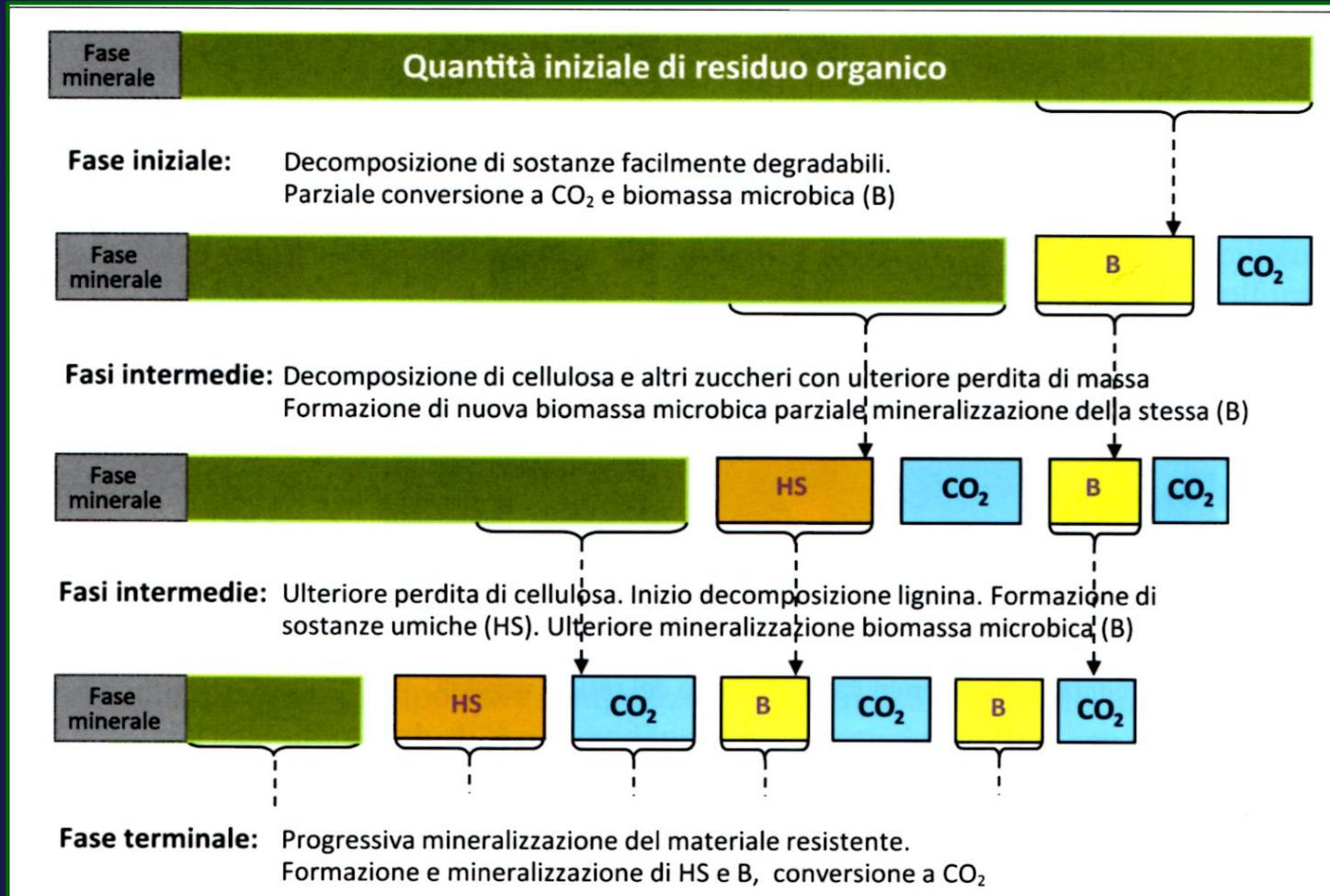
In suoli ben aerati, tutti i composti organici presenti sono soggetti a mineralizzazione. La liberazione degli elementi organici definisce questo processo la cui velocità dipende dalle condizioni ambientali e dalla stabilità strutturale dei costituenti i substrati organici (input primario e secondario,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

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



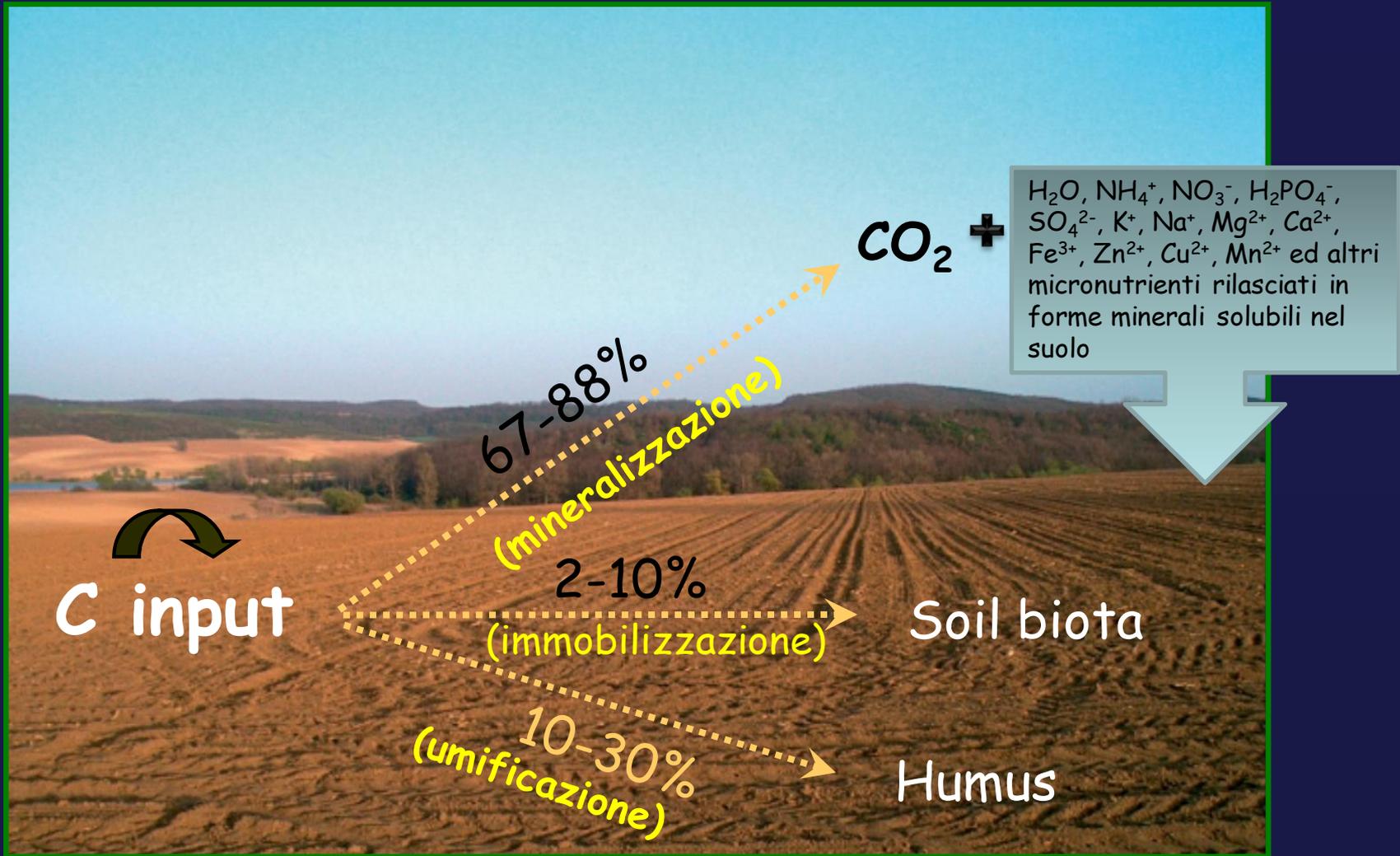
Numerose tappe intermedie caratterizzano questa reazione generale alla quale si affiancano altri meccanismi di modificazione chimica che coinvolgono molti elementi oltre a carbonio e idrogeno. Prodotti finali della mineralizzazione sono, in ogni caso, molecole inorganiche semplici [CO_2 , NH_3 , H_2O] o ioni e associazioni di ioni [K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}].

Fasi della decomposizione microbica del residuo organico nel suolo



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

Destino del C nel suolo

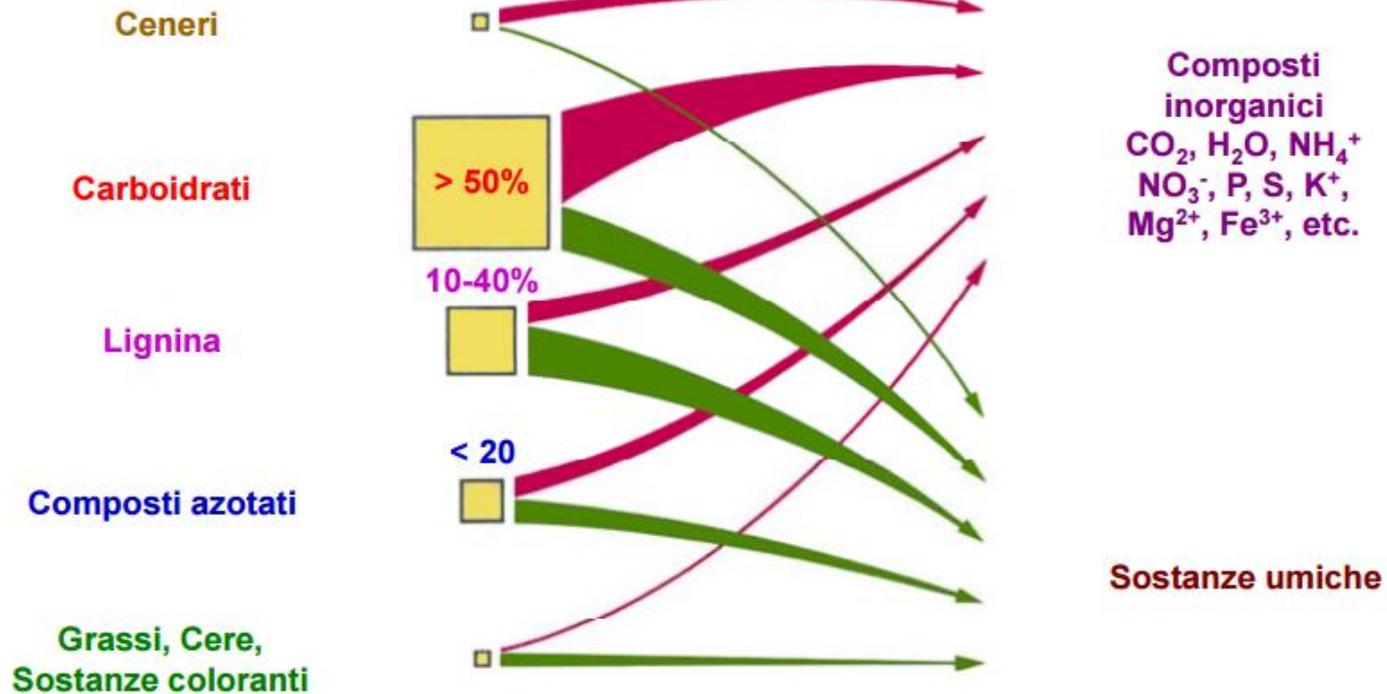


Destino del C nel suolo

Composizione (%)
dei residui organici

Prodotti
intermedi

Prodotti
finali



Processi di mineralizzazione e umificazione della sostanza organica

I fattori che controllano i processi biologici di trasformazione della SOM sono:

- la temperatura del suolo
- l'umidità del terreno
- la disponibilità di O_2
- le caratteristiche geomorfologiche
- il contenuto ed il tipo di argilla
- il contenuto in carbonati totali
- il pH
- *soil biota*
- la qualità del residuo (rapporto C/N, lignina, polifenoli)
- le attività antropiche e la gestione



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 [NH_4^+ , 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.

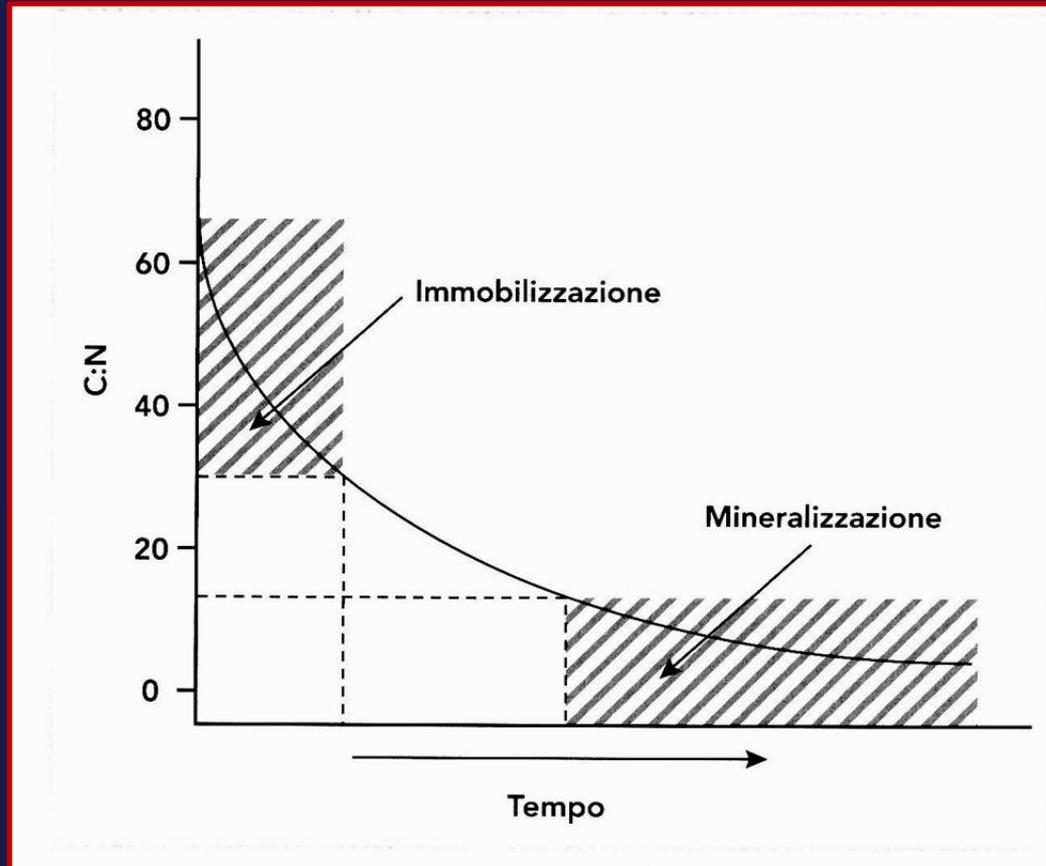
Nei suoli incolti e coltivati delle zone climatiche umide, realizzandosi nel tempo condizioni di equilibrio, per lenta mineralizzazione delle macromolecole umiche che bilancia le perdite di carbonio e azoto, il rapporto C/N si stabilizza intorno a valori compresi tra 10 e 12.

Il rapporto C/N del residuo e degradabilità

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

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

Materiale organico	Rapporto C/N	Degradabilità	Permanenza nel suolo (anni)
Sostanze umiche	8-13	Molto lenta	<5-10³
Letame	15-30	Elevata	<5
Fieno, erba, strame	20-70	Elevata	<5
Lettiera di latifoglie	20-60	Elevata	<5
Lettiera di conifere	30-40	Moderata	1-10
Paglia	60-120	Moderata	<1-10
Aghi di pino	80-130	Moderata	<1-10
Corteccia di alberi	100-1500	Lenta	10-102
Legno	200-1500	Lenta	10-102

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

Il rapporto C/N del residuo e degradabilità

Tab. IV.2 - Influenza del contenuto di lignina e di polifenoli, e del valore del rapporto C:N sulla qualità di residui vegetali di piante coltivate in ambiente tropicale umido e temperato subumido (modificata da Brady e Weil, 2008).

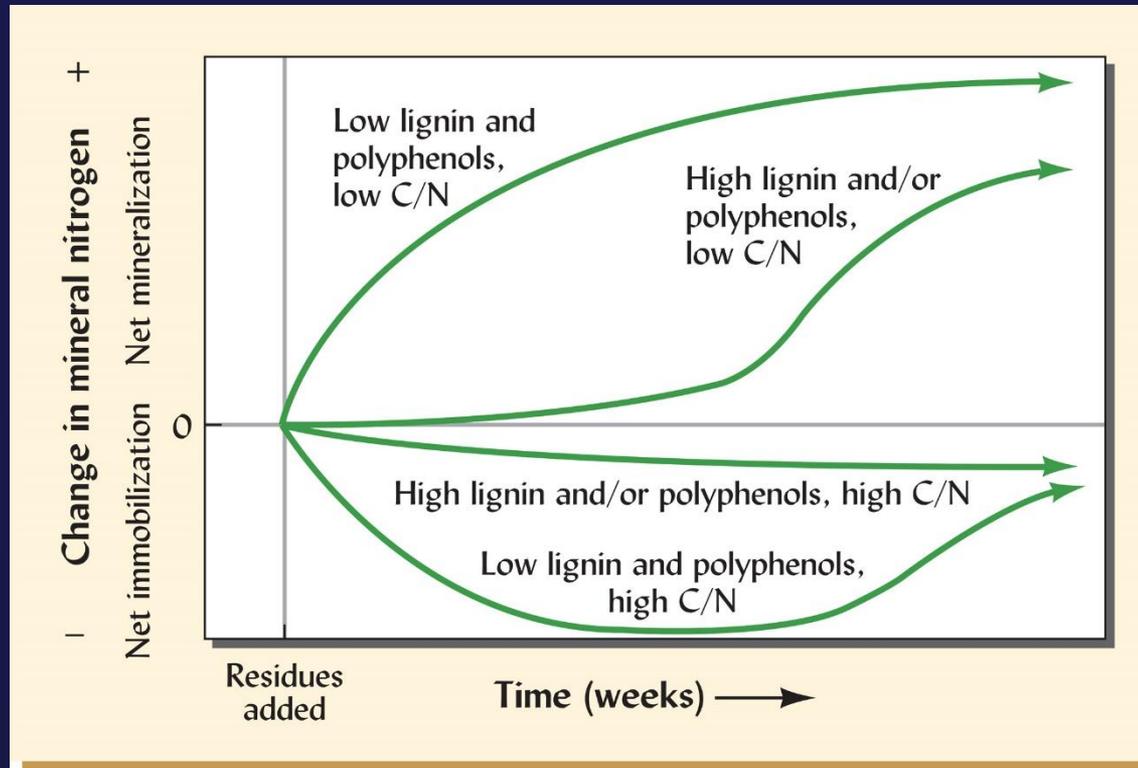
Specie vegetali	Materiale organico vegetale	Lignina %	Polifenoli %	Azoto totale %	C:N	Qualità del residuo
<i>Gliricidia sepium</i> (Giricidia)*	Residui della potatura	12	1,6	3,5	13	Alta
<i>Leucaena leucocephala</i> * (Acacia pallida)	Residui della potatura	13	5,0	3,5	13	Medio-alta
<i>Oryza sativa</i> (Riso)*	Residui colturali	5	0,6	1,0	42	Media
<i>Zea mays</i> (Mais)*	Residui colturali	7	0,6	1,1	43	Media
<i>Dactyladenia barteri</i> *	Fieno	47	4,1	1,6	28	Bassa
<i>Poa trivialis</i> (Fienarola dei prati)**	Residui colturali	8	0,2	2,2	19	Medio-alta
<i>Glycine max</i> (Soia)**	Residui colturali	9	0,2	2,2	20	Medio-alta
<i>Zea mays</i> (Mais)**	Residui colturali	7	0,3	1,5	28	Media
<i>Acer saccharinum</i> (Acerò argenteo)**	Foglie	11	4,8	1,4	34	Media
<i>Carya illinoensis</i> (Pecan)**	Foglie	25	2,1	1,1	42	Medio-bassa

* Piante coltivate in ambiente tropicale umido (Nigeria)
 ** Piante coltivate in ambiente temperato subumido (Missouri, USA)

Valori soglia: lignina, 20%; polifenoli, 3%; C/N, 30

Va osservato che nel materiale di qualità alta e medio-alta il limite massimo della biodegradazione (perdita per mineralizzazione) ha valore più basso

La qualità della lettiera



Alta/media
qualità

Bassa
qualità

(da Weil & Brady, 2017)

Effetto del contenuto in lignina, polifenoli e rapporto C/N del residuo organico sul rilascio di N solubile nel suolo.

Valori soglia: lignina, 20%; polifenoli, 3%; C/N, 30.

La qualità della lettiera

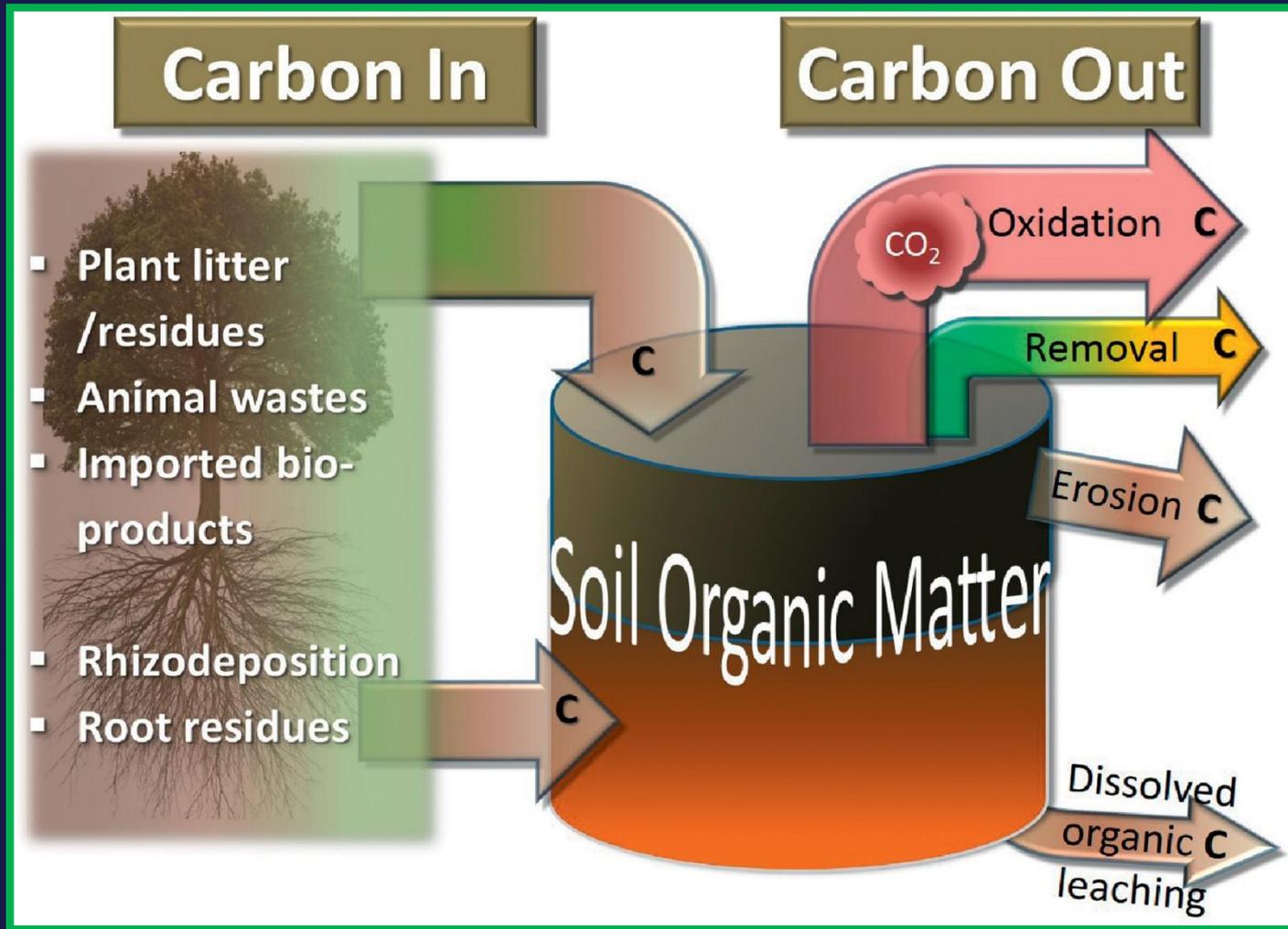
TABELLA 2.11 Coefficiente isoumico di diverse matrici organiche

Matrice organica	Coefficiente isoumico (g humus/g matrice organica)*
Letame compostato	0,50
Letame fresco	0,25
Paglia di cereali	0,18
Residui di girasole	0,20
Residui di barbabietola da zucchero	0,12
Residui di patata	0,15
Residui di olivo	0,20

* dopo 3 anni

Nel materiale di qualità alta e medio-alta il limite massimo della biodegradazione ha valore più basso

Bilancio del C organico nel suolo



(da Weil & Brady, 2017)

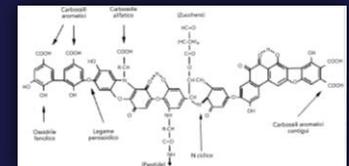
Il contenuto di sostanza organica è determinato dalle aggiunte e dalle perdite di C nel suolo e rappresenta un importante indicatore di sostenibilità dei sistemi culturali o naturali.

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.



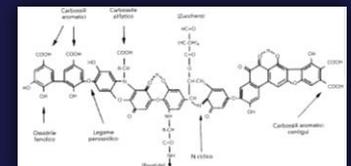
Humus

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.

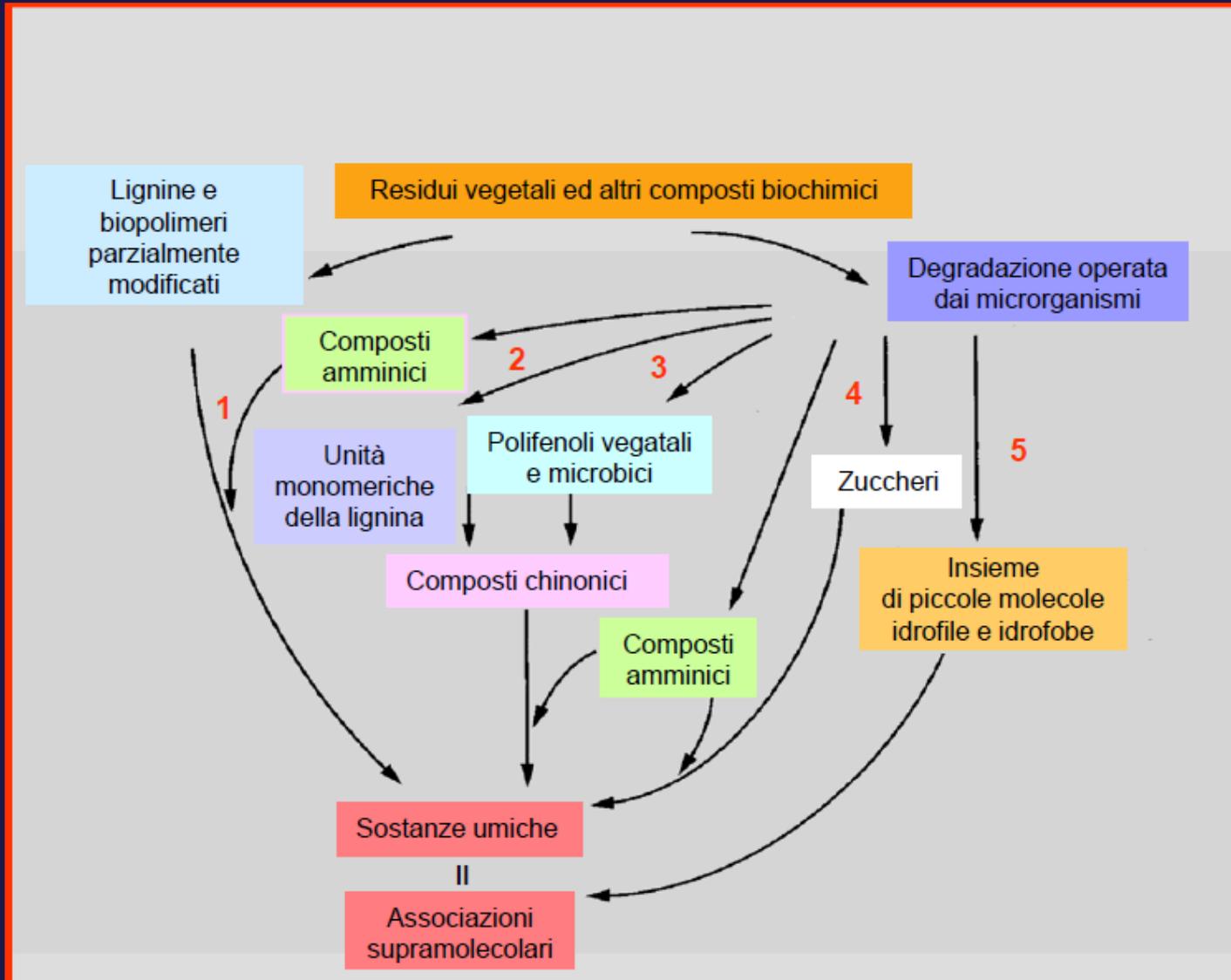
Costituiscono un criterio per la classificazione dei suoli.



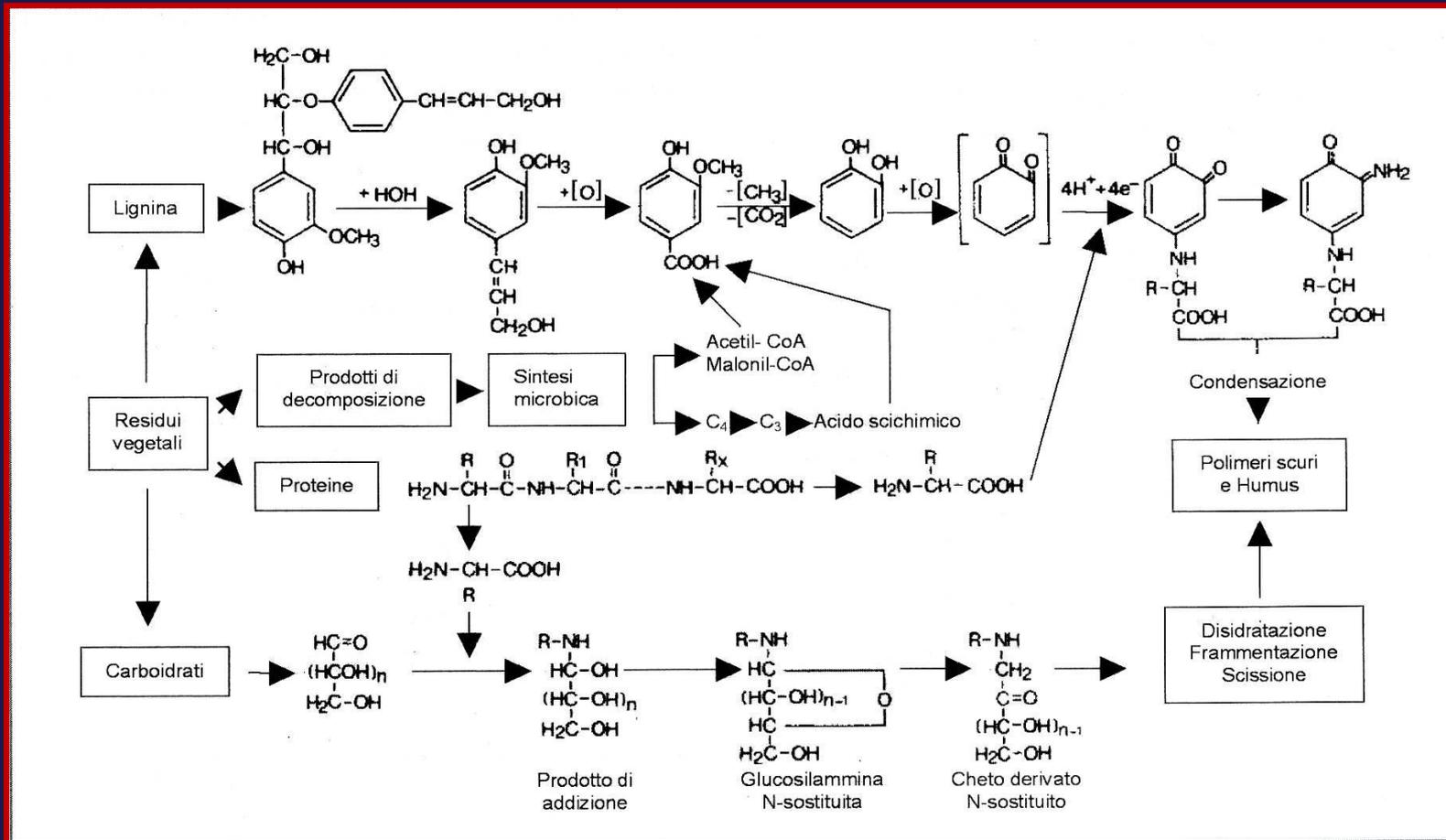
Genesi delle sostanze umiche

- **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 amminoacidi 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 amminoacidi
- **Piccolo (2002)**: autoaggregazione sopramolecolare di anfoliti

Genesi delle sostanze umiche



Genesi delle sostanze umiche da lignina



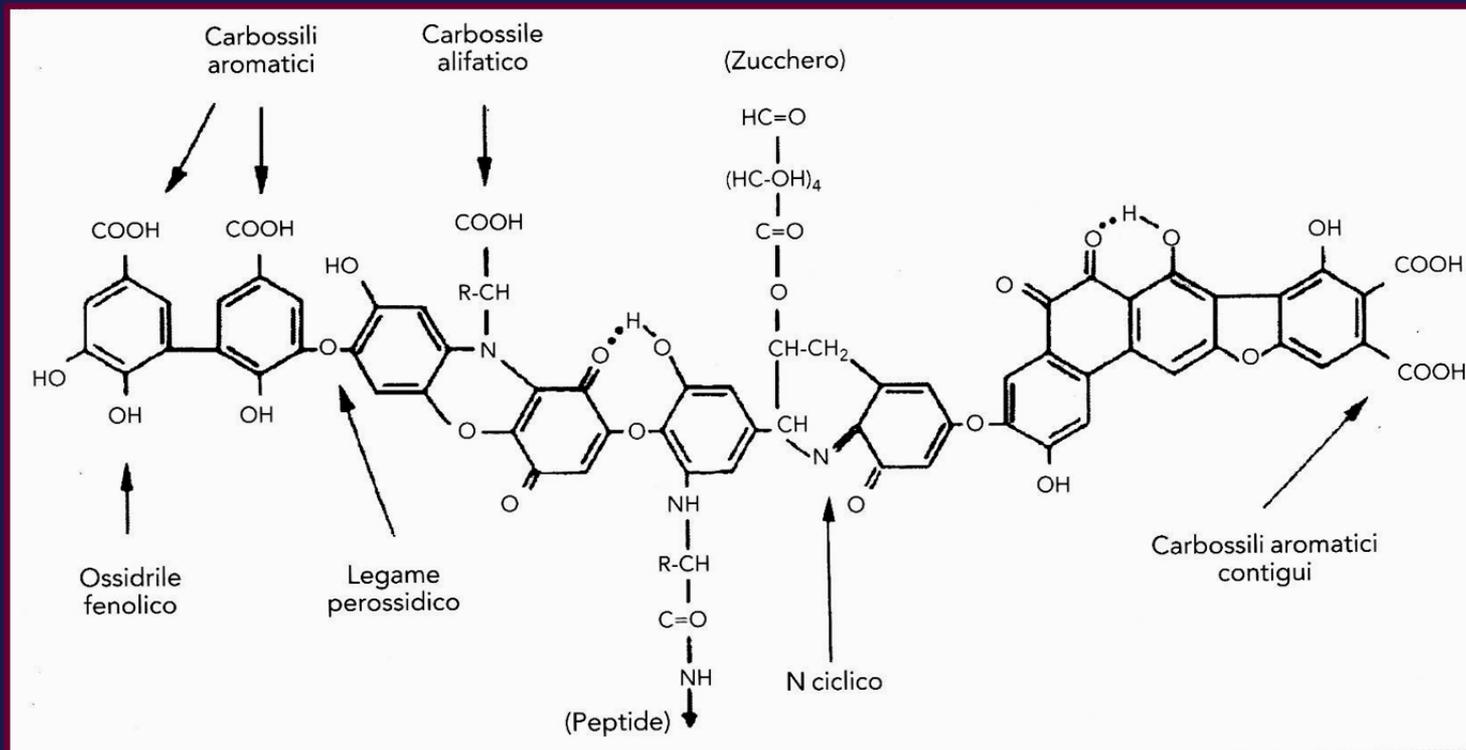
Esistono (ed esisteranno sempre) molte teorie sulla dinamica di formazione delle sostanze umiche.

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



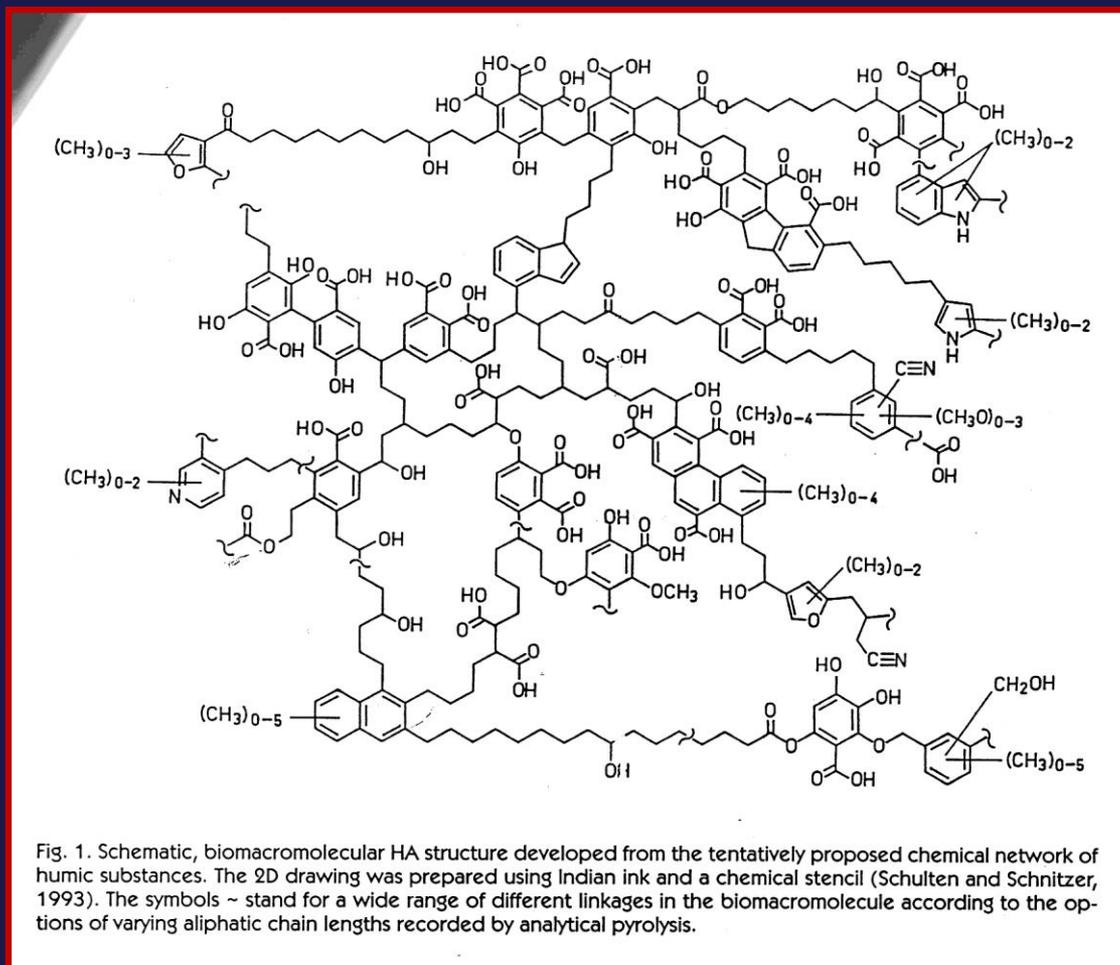
(Stevenson, 1982)

Modello strutturale aromatico...

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

Associazioni supramolecolari...

Struttura delle sostanze umiche



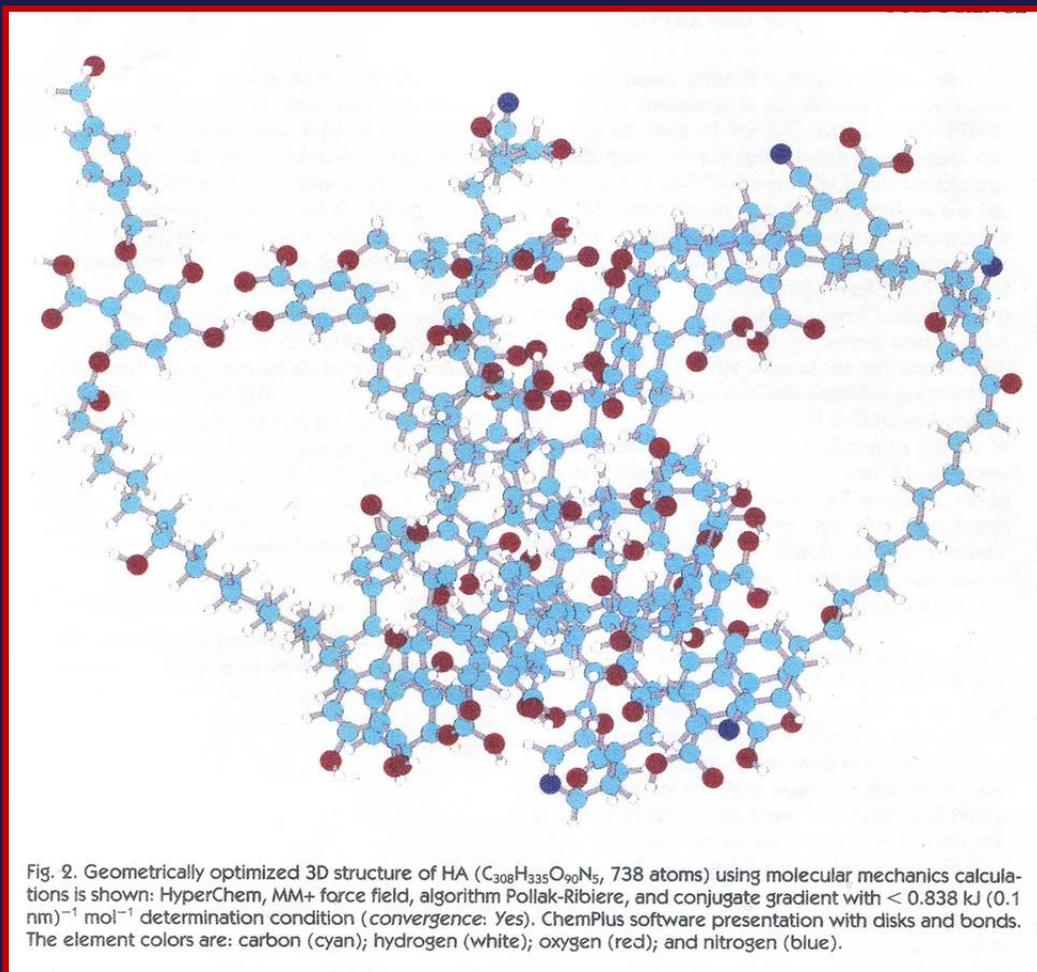
(Schulten & Schnitzer, 1997)

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.

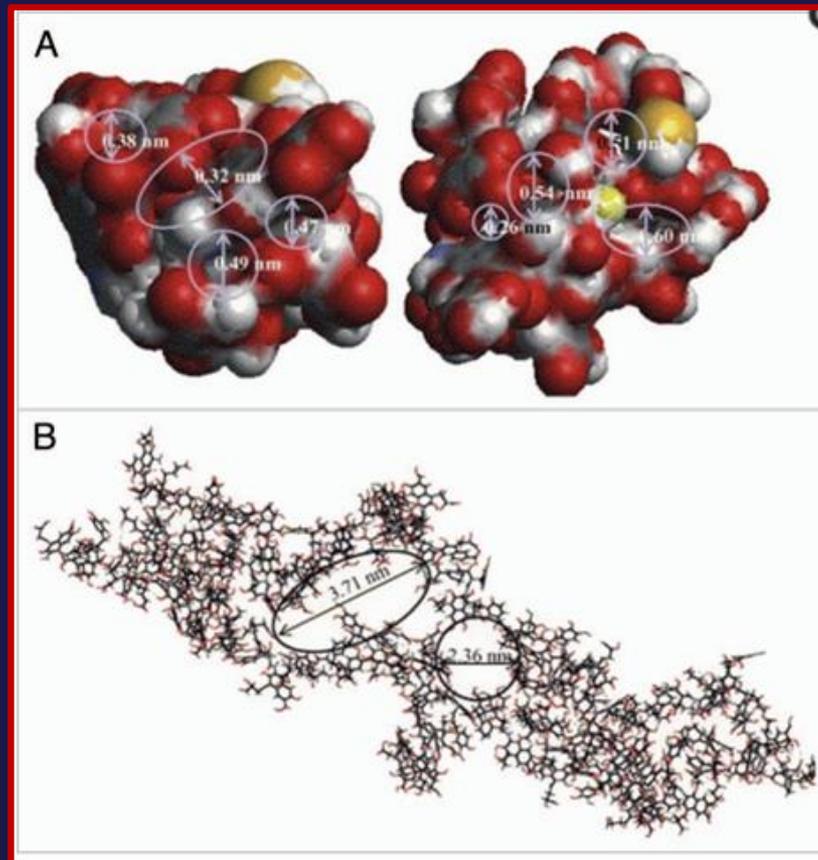
Le unità micellari contenenti un numero rilevante di gruppi funzionali acidi deprotonati resterebbero in soluzione come parte della frazione d'acidi fulvici.

Modello strutturale aromatico...

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

Associazioni supramolecolari...

Struttura delle sostanze umiche



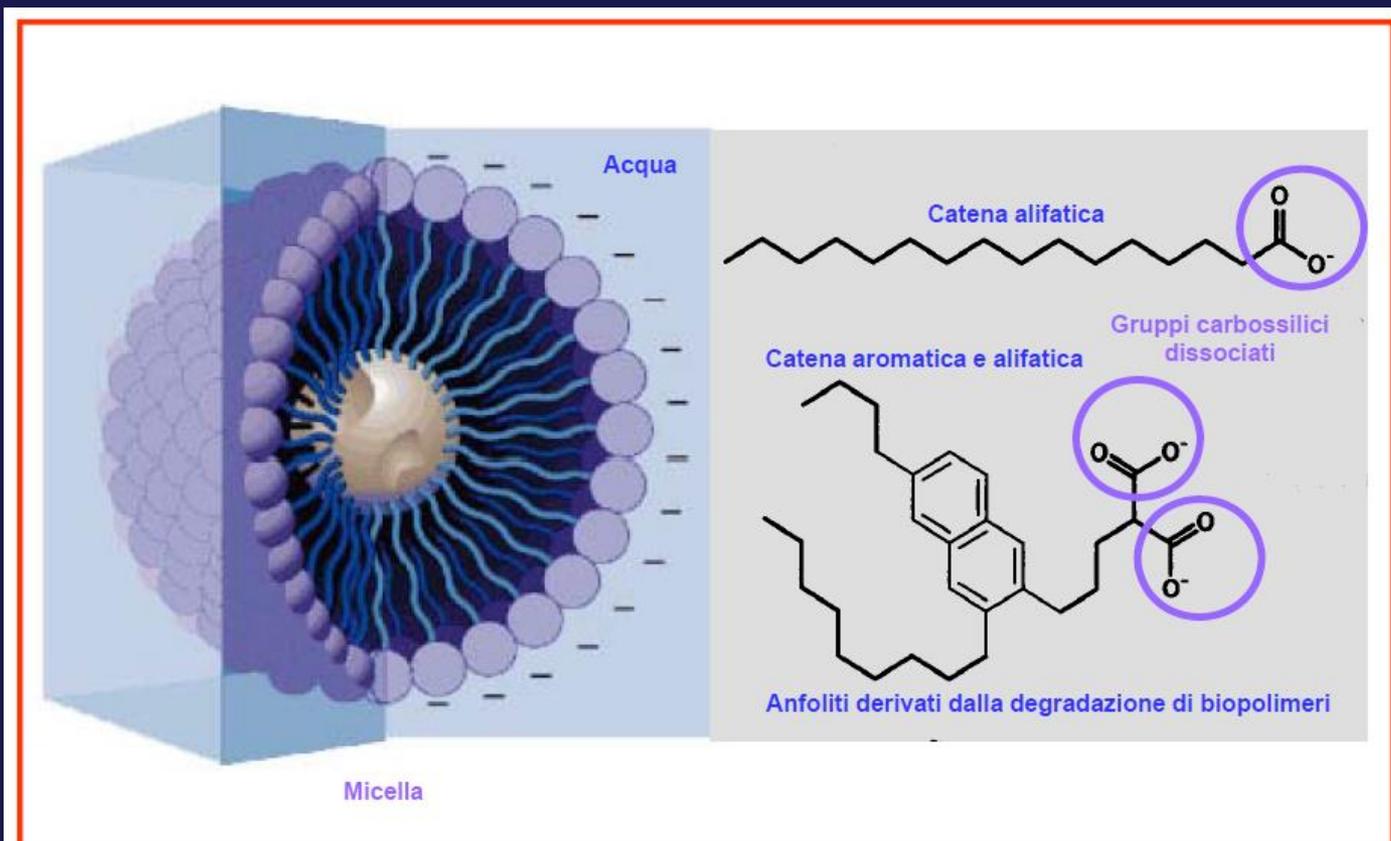
(Piccolo, 2002)

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.

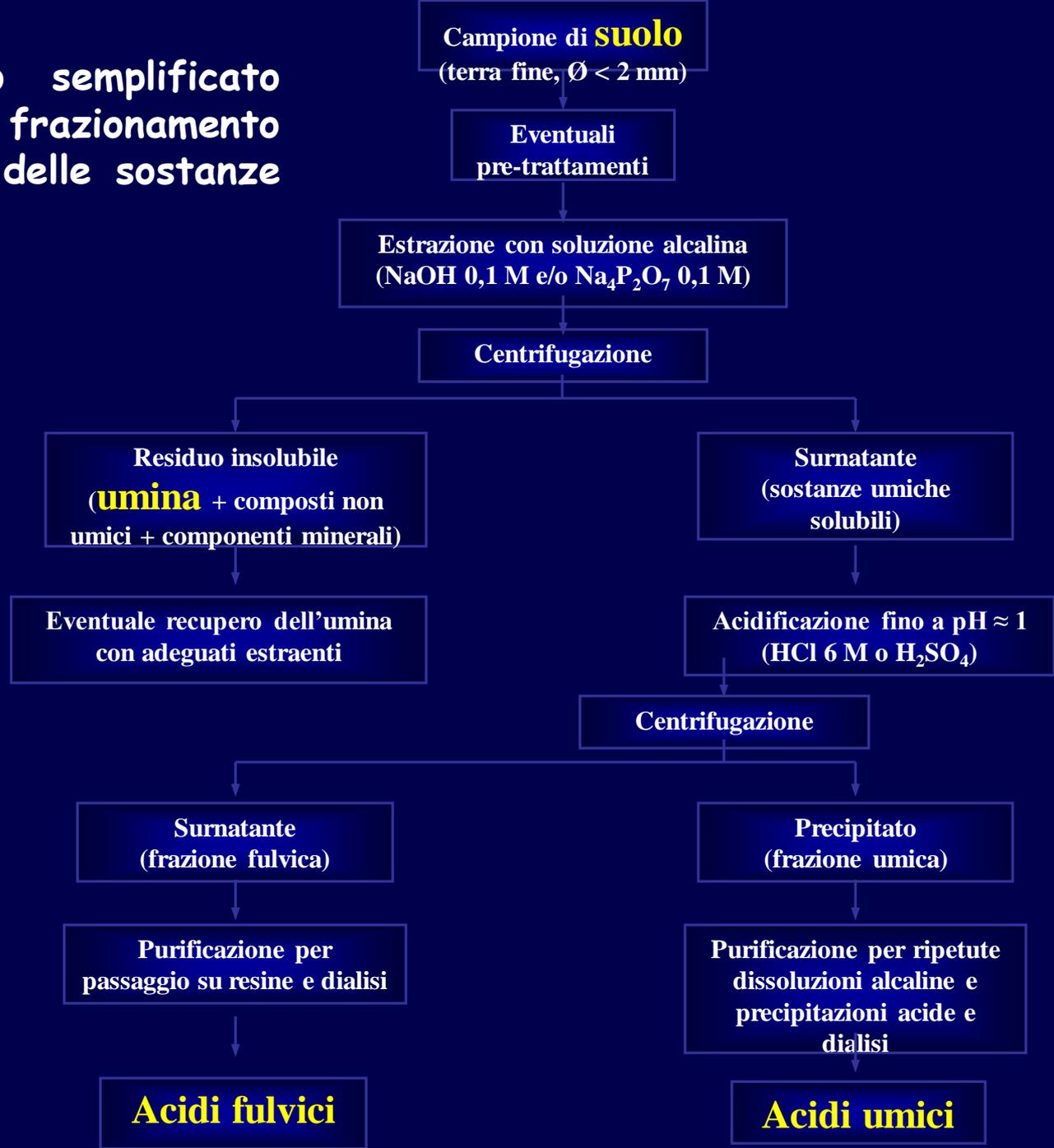
Nessuno degli estraenti fino ad oggi impiegati consente di realizzare l'estrazione più o meno selettiva dei differenti costituenti della sostanza umica, in percentuale significativa.

Estrazione dal suolo e frazionamento delle sostanze umiche

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

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



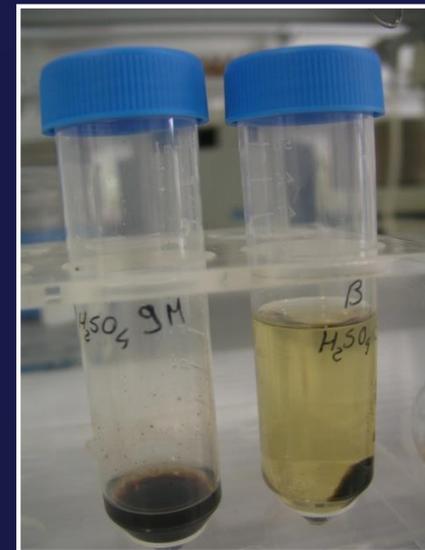
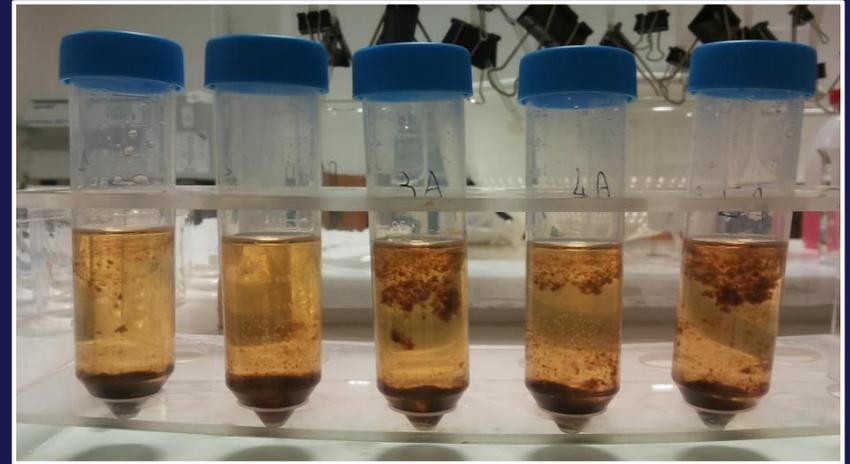
Estrazione con soluzione alcalina (NaOH 0,1 M + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1 M)

Estrazione dal suolo e frazionamento delle sostanze umiche



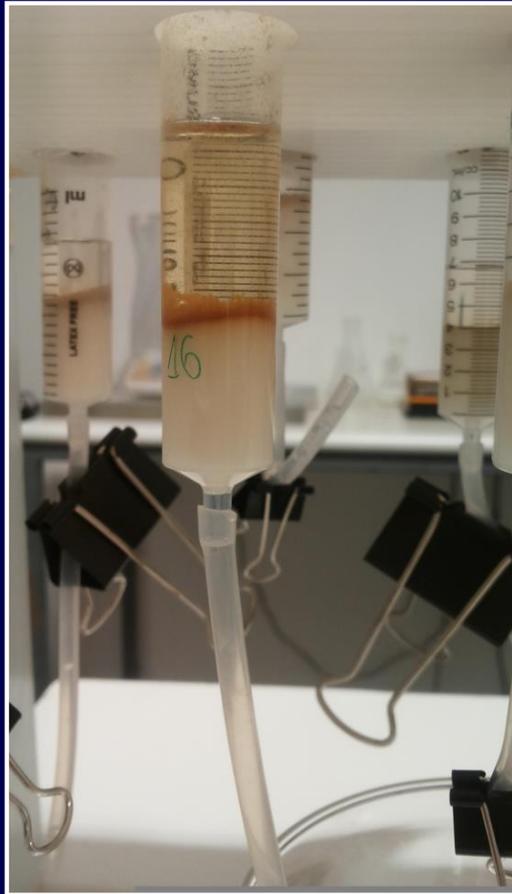
Estrazione con soluzione alcalina (NaOH 0,1 M + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1 M)

Estrazione dal suolo e frazionamento delle sostanze umiche

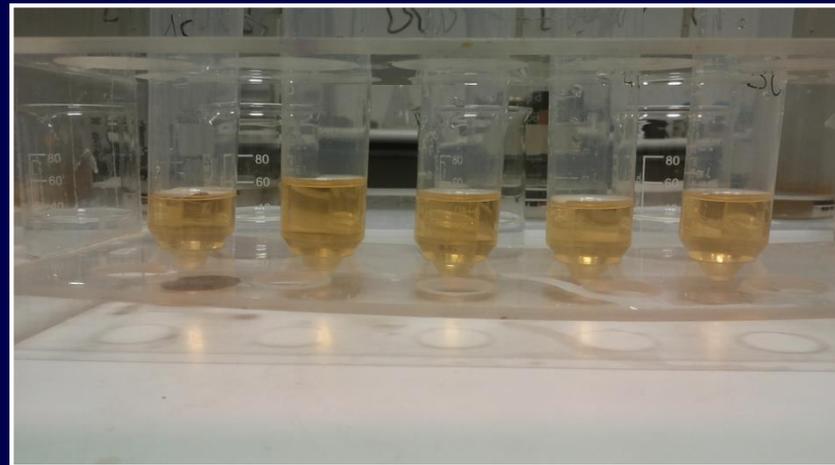


Acidificazione fino a $\text{pH} \approx 1$ (HCl 6 M o H_2SO_4 conc)

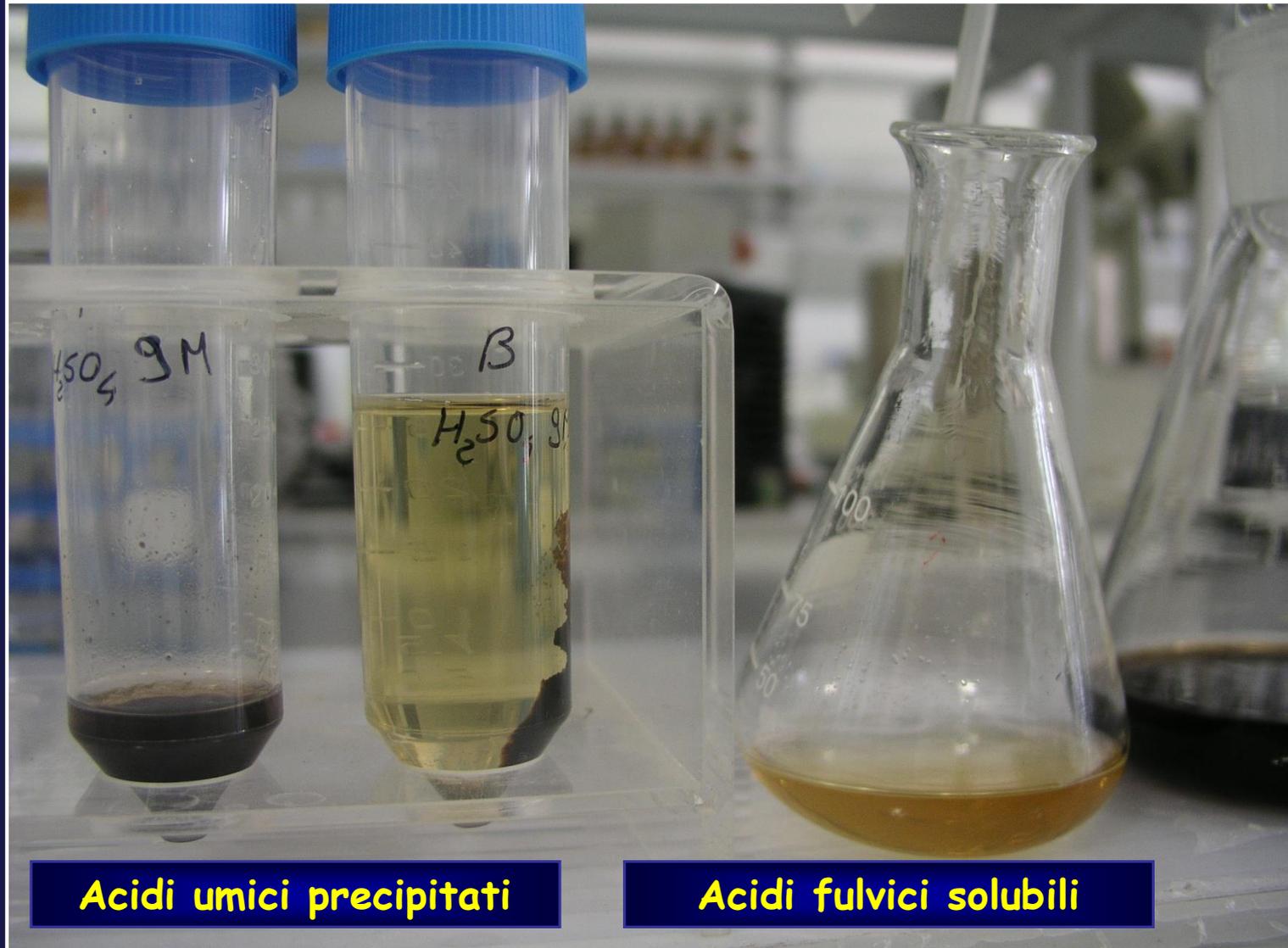
Estrazione dal suolo e frazionamento delle sostanze umiche



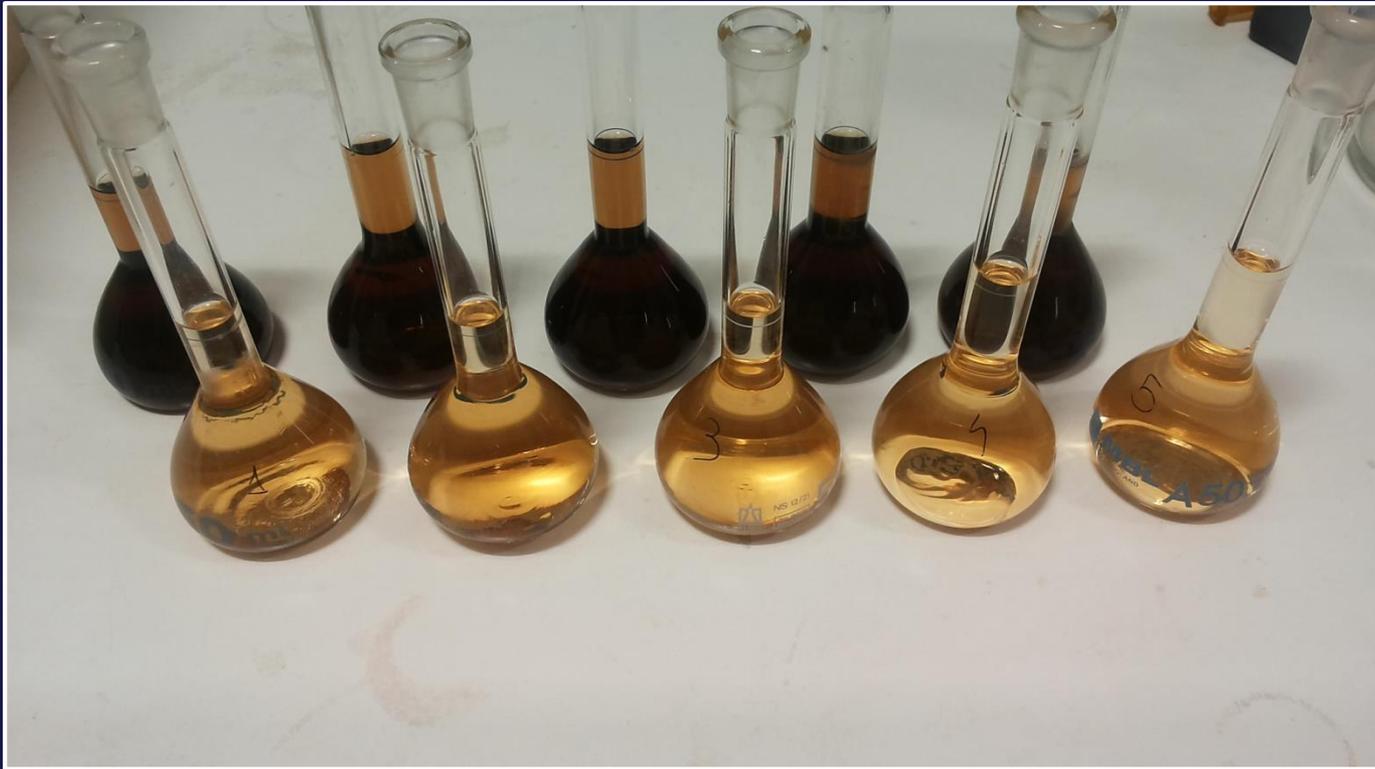
Purificazione di FA per
passaggio su resine
(cromatografia)



Estrazione dal suolo e frazionamento delle sostanze umiche



Estrazione dal suolo e frazionamento delle sostanze umiche



Acidi umici e acidi fulvici

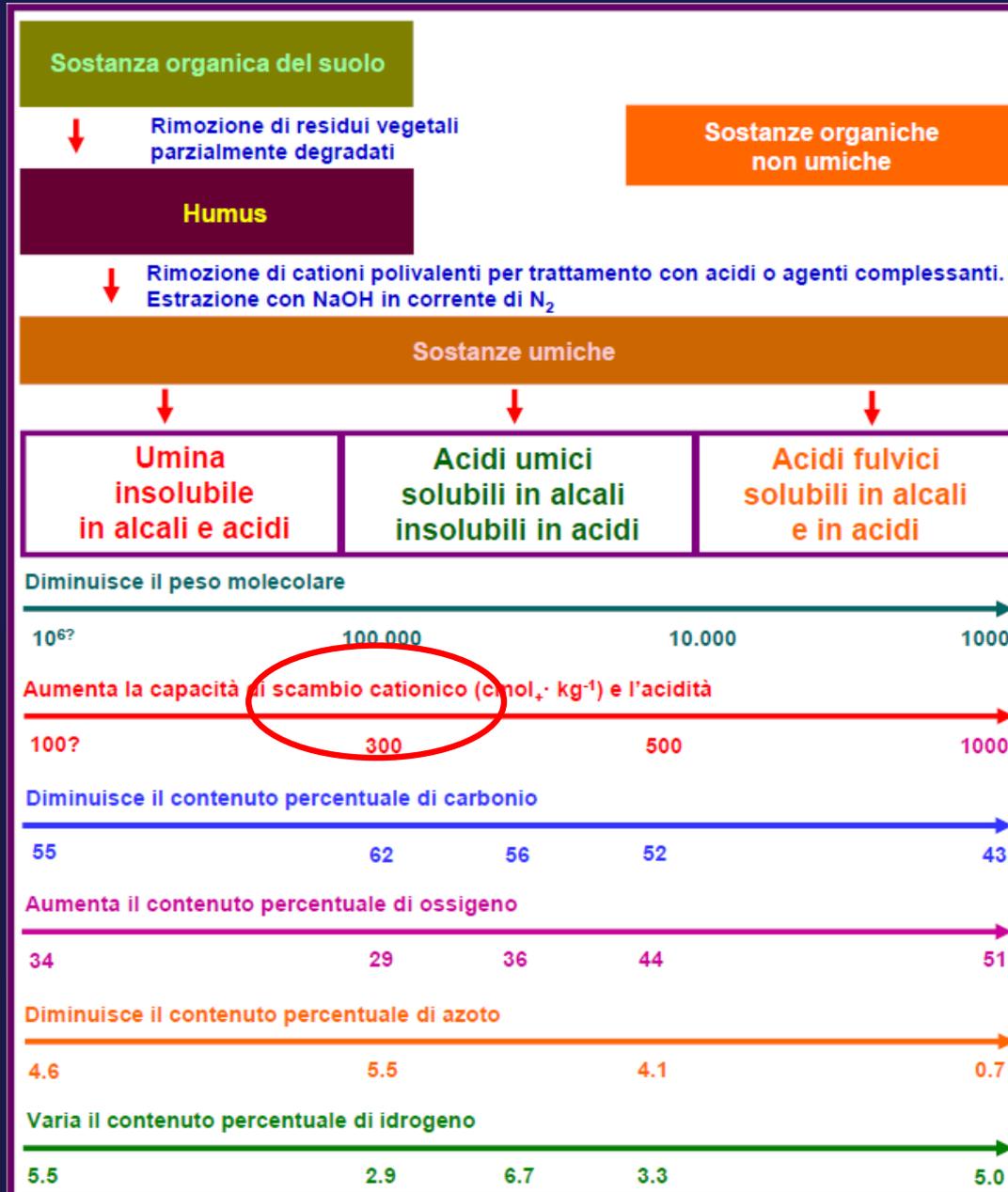
Caratteristiche chimiche delle sostanze umiche

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.

Caratteristiche chimiche delle sostanze umiche



Caratteristiche chimiche delle sostanze umiche

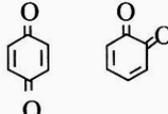
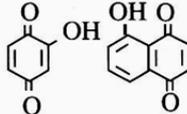
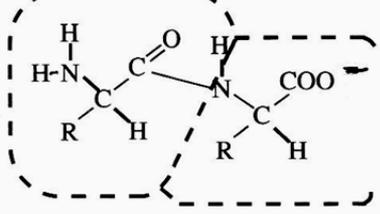
Caratteristiche	Acidi umici		Acidi fulvici	
	Valori medi	Valori estremi	Valori medi	Valori estremi
C (g · kg ⁻¹)	562	536-587	457	407-506
H (g · kg ⁻¹)	47	32-62	54	38-70
O (g · kg ⁻¹)	355	328-383	448	397-498
N (g · kg ⁻¹)	32	8-43	21	9-33
S (g · kg ⁻¹)	8	1-15	19	1-36
O/C (*)	0.51		0.74	
H/C (*)	1.00		1.42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

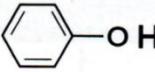
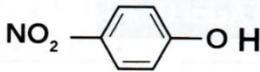
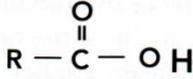
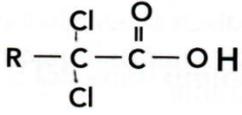
Gli acidi umici (HA) e fulvici (FA) debbono considerarsi una miscela eterogenea di macromolecole tutte diverse tra loro.

Caratteristiche chimiche delle sostanze umiche

Ammino	$-\text{NH}_2$	Anidride	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$
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	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	Immuno	$=\text{NH}$
Alcool	$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$	Etere	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{R}'$
Aldeide	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}=\text{O}, \text{R}-\text{CHO} \end{array}$	Etere	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}', \text{R}-\text{COOR}' \end{array}$
Carbossile	$\text{R}-\text{COOH}, \text{R}-\text{COOH}$	Chinone	
Ione carbossilato	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}^{(-)} \end{array} \text{R}-\text{COO}^-$	Idrossichinone	
Enolo	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}$	Peptide	
Chetone	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}', \text{R}-\text{CO}-\text{R}' \end{array}$		
Chetoacido	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$		
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	α, β -INSATURATO		

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

Caratteristiche chimiche delle sostanze umiche

Gruppo funzionale	Formula strutturale	pK _a (acido) (*)
Ossidrile fenolico		~6 - >10
Ossidrile fenolico acido		<4
Carbossile		~4 - >6
Carbossile acido		<3

(*) Il pKa è il logaritmo negativo della costante d'equilibrio di una reazione di dissociazione di un acido (per esempio, $[H^+] \cdot [HCOO^-]/[HCOOH] = K_a$). Indica il pH al quale metà dell'acido sarà dissociato. In genere, la dissociazione di un acido può essere considerata trascurabile quando il pH del sistema è inferiore di 1.0-2.0 unità al valore di pKa.

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

Principali caratteristiche dei colloidi del suolo

Table 8.1
MAJOR PROPERTIES OF SELECTED SOIL COLLOIDS

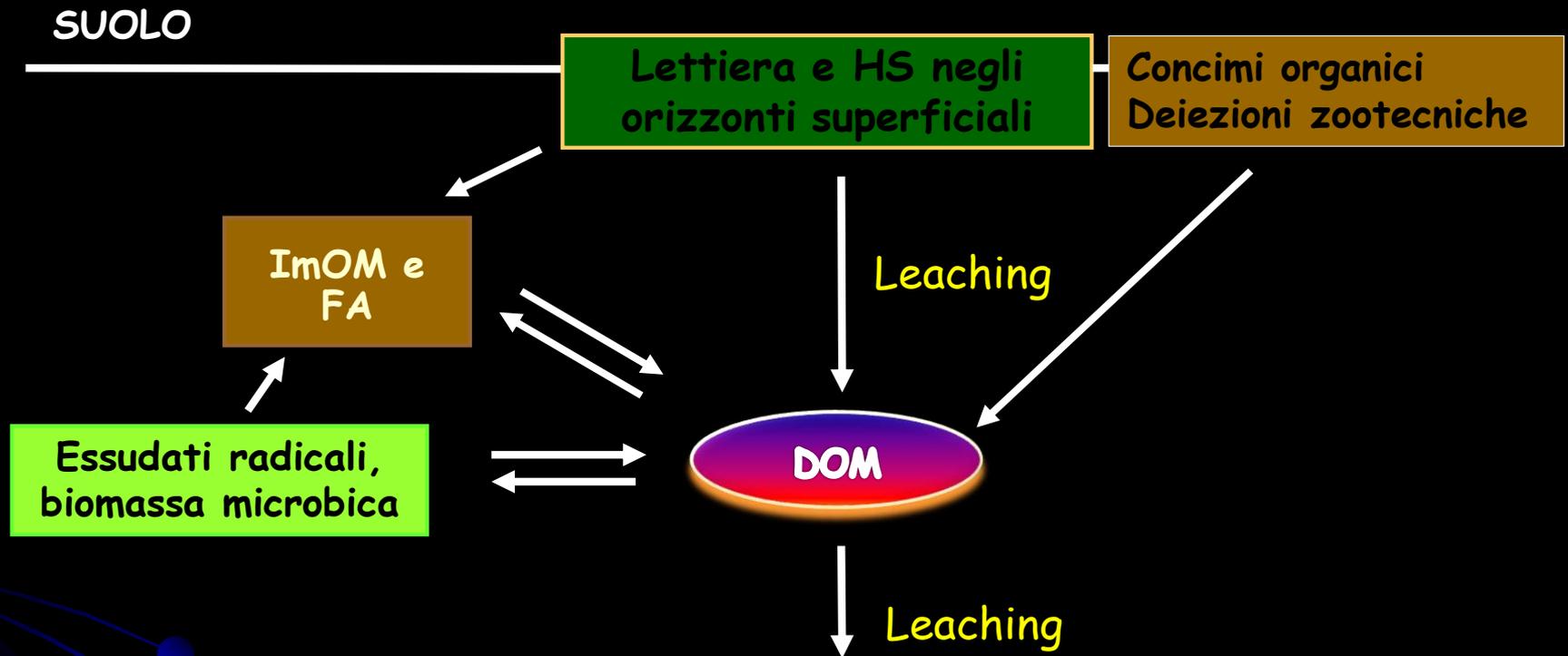
Colloid	Type	Size, μm	Shape	Surface area, m^2/g		Interlayer Spacing, ^a nm	Net charge, ^b cmol_c/kg
				External	Internal		
Smectite	2:1 silicate	0.01–1.0	Flakes	80–150	550–650	1.0–2.0	–80 to –150
Vermiculite	2:1 silicate	0.1–0.5	Plates, flakes	70–120	600–700	1.0–1.5	–100 to –200
Fine mica	2:1 silicate	0.2–2.0	Flakes	70–175	—	1.0	–10 to –40
Chlorite	2:1 silicate	0.1–2.0	Variable	70–100	—	1.41	–10 to –40
Kaolinite	1:1 silicate	0.1–5.0	Hexagonal crystals	5–30	—	0.72	–1 to –15
Gibbsite	Al oxide	<0.1	Hexagonal crystals	80–200	—	0.48	+10 to –5
Goethite	Fe oxide	<0.1	Variable	100–300	—	0.42	+20 to –5
Allophane & Imogolite	Noncrystalline silicates	<0.1	Hollow spheres or tubes	100–1000	—	—	+20 to –150
Humus	Organic	0.1–1.0	Amorphous	Variable ^c	—	—	–100 to –500

^aFrom the top of one layer to the next similar layer, $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$.

^bCentimoles of unbalanced or net charge per kilogram of colloid (cmol_c/kg), a measure of ion exchange capacity (see Section 8.9).

^cIt is very difficult to determine the surface area of organic matter. Different procedures give values ranging from 20 to $800 \text{ m}^2/\text{g}$.

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

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

- ❖ Rappresenta il più abbondante *pool* terrestre di C
- ❖ E' fonte di materia e di energia per la componente edafica
- ❖ Rilascia gradualmente i nutrienti durante la mineralizzazione
- ❖ Contiene sostanze fisiologicamente attive (biostimolanti)
- ❖ Controlla lo stato di soppressività dei suoli
- ❖ Influenza lo stato e la diversità delle comunità edafiche
- ❖ Partecipa al mantenimento dei servizi ecosistemi del suolo

Carbonio totale del suolo

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

Valutazione	g kg ⁻¹ 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 ⁻¹ suolo secco		% org	C _{org} :N _t :P _{org} :S _t
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 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 (H_2SO_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 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.