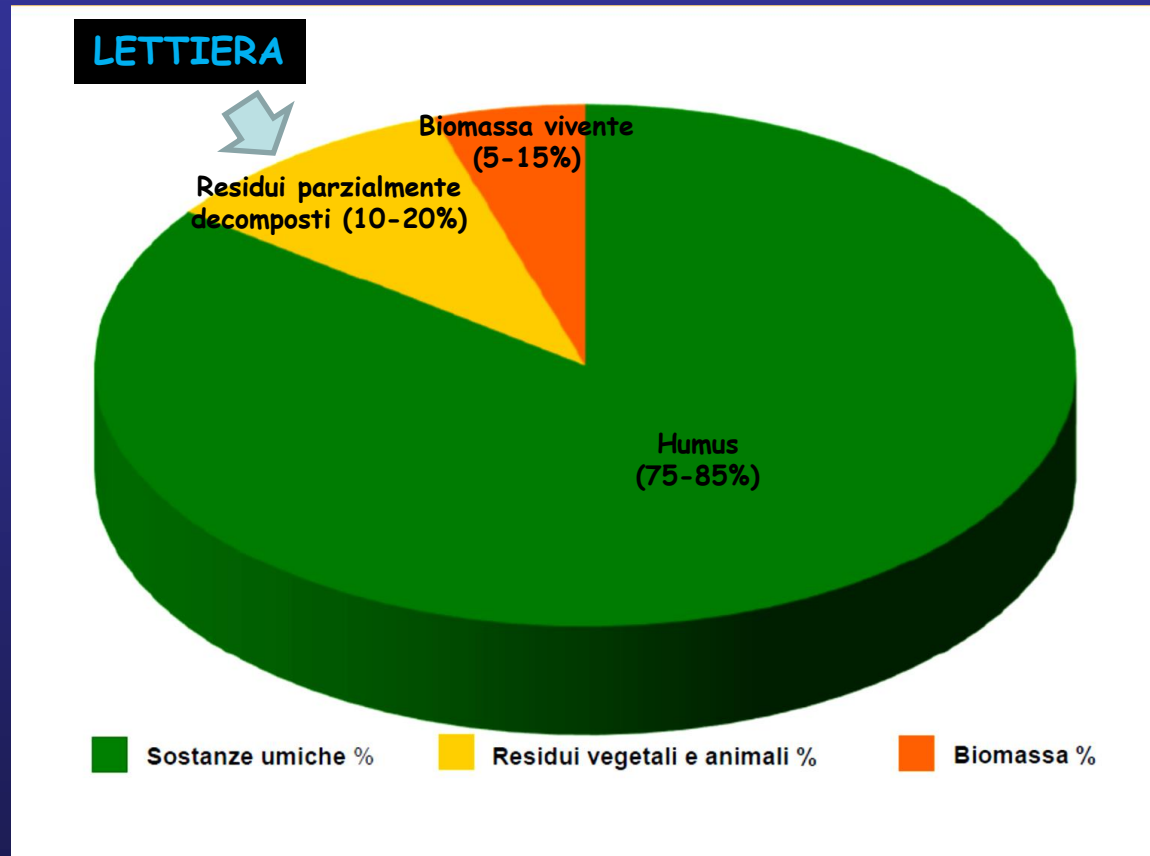


Composizione (% in peso sulla ss) della sostanza organica del suolo

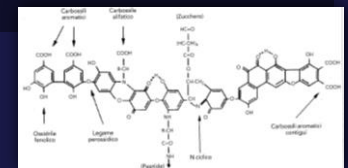


Humus

Porzione della SOM di colore scuro, di dimensioni colloidali, ad elevata superficie specifica e peso molecolare, con carica negativa, capace di adsorbire reversibilmente acqua, ioni e piccole molecole organiche, resistente alla mineralizzazione, con attività chelante e biostimolante, **che deriva da processi di risintesi e policondensazione** di molecole generate dalla profonda trasformazione nel suolo delle necromasse vegetali, animali e microbiche con il concorso di reazioni biotiche e abiotiche.

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

L'humus è in realtà costituito da frazioni chimicamente eterogenee dette complessivamente sostanze umiche (HS): umina, acidi umici, acidi fulvici.



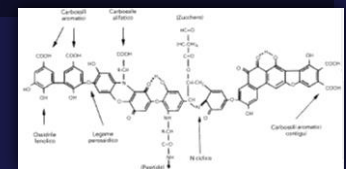
Humus

Le sostanze umiche (HS) sono una serie continua di molecole con peso molecolare da 10^3 ad oltre 10^6 Da.

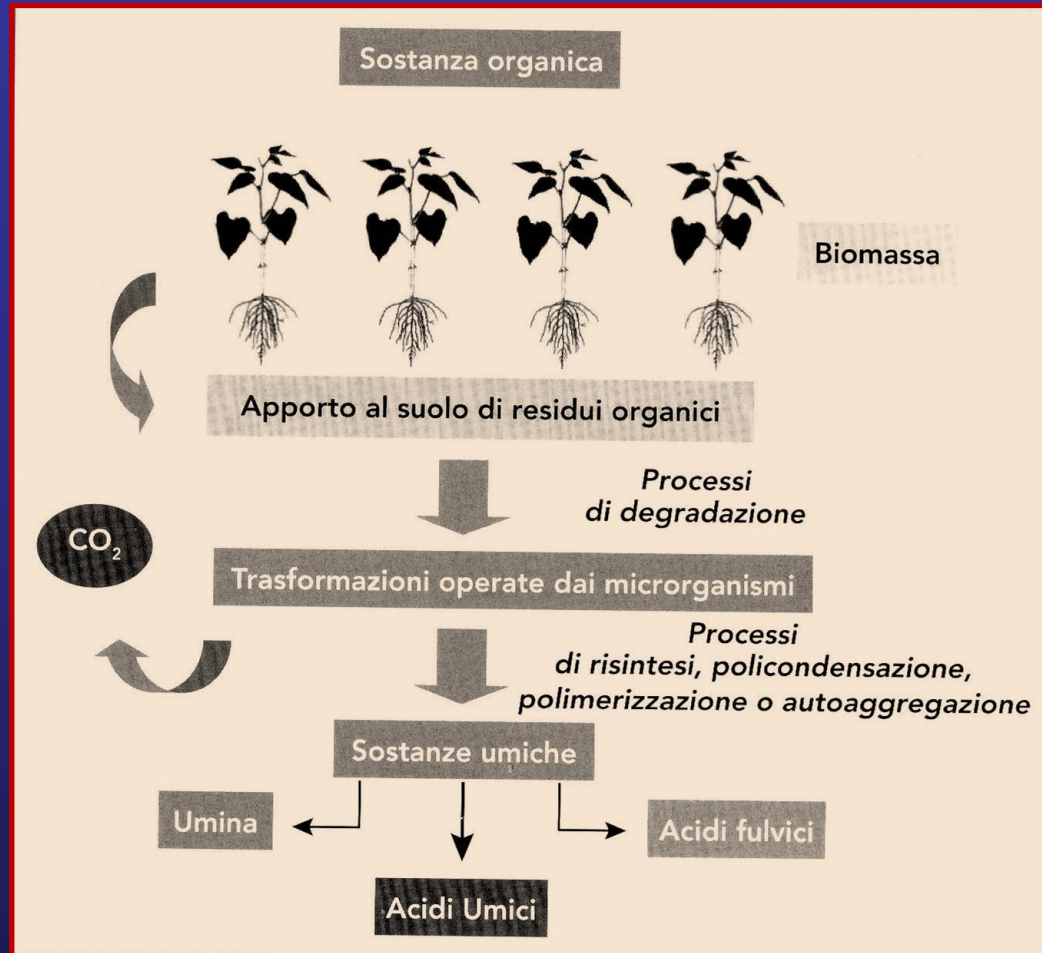
Le HS sono di composizione assai variabile e sono essenzialmente composte da anelli aromatici e catene alifatiche, unite a gruppi funzionali che le rendono *chimicamente reattive* nel suolo.

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

Contenuto e qualità delle HS costituiscono un criterio per la classificazione dei suoli.

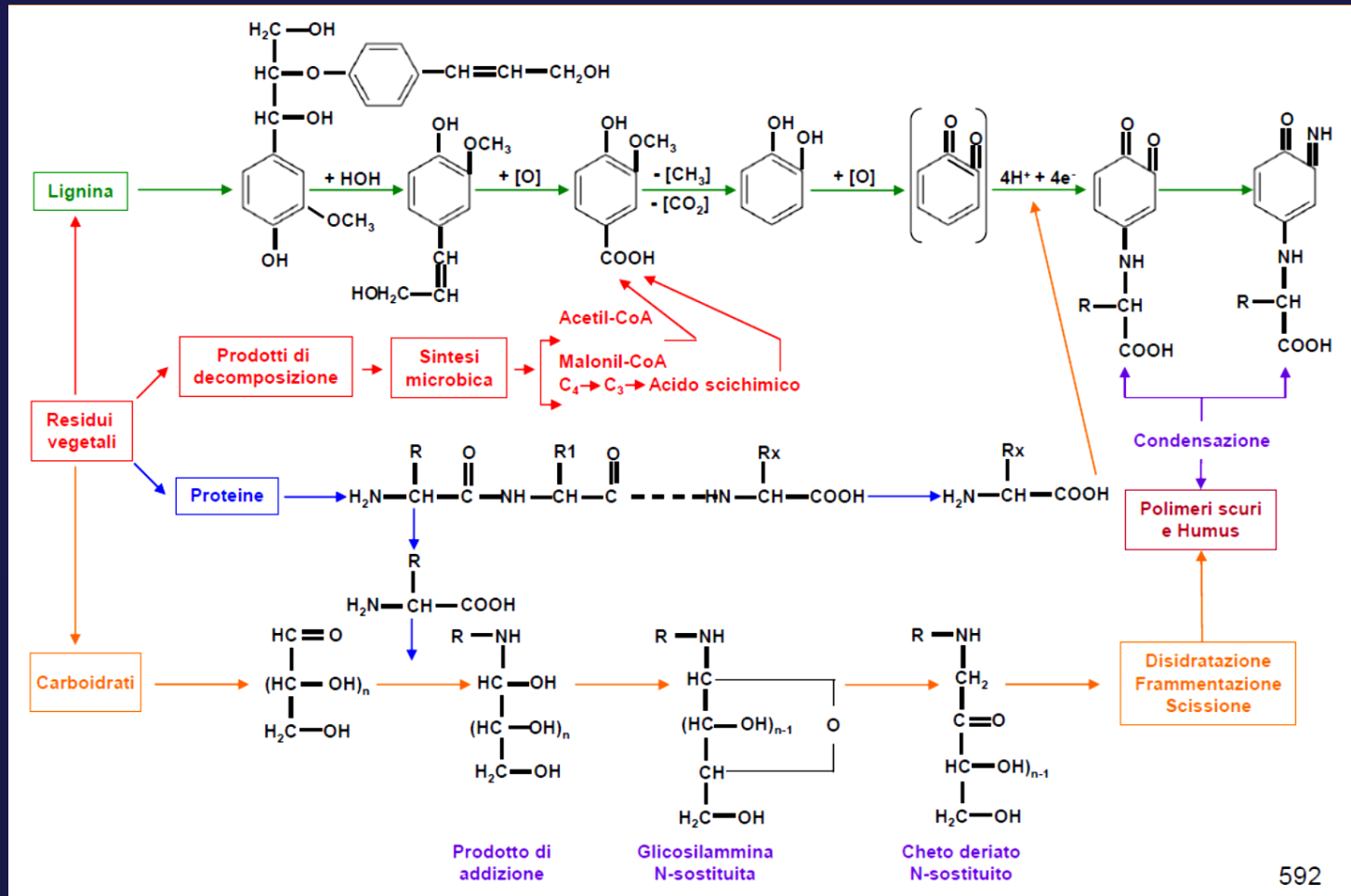


Genesi delle sostanze umiche



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

Genesi delle sostanze umiche da lignina



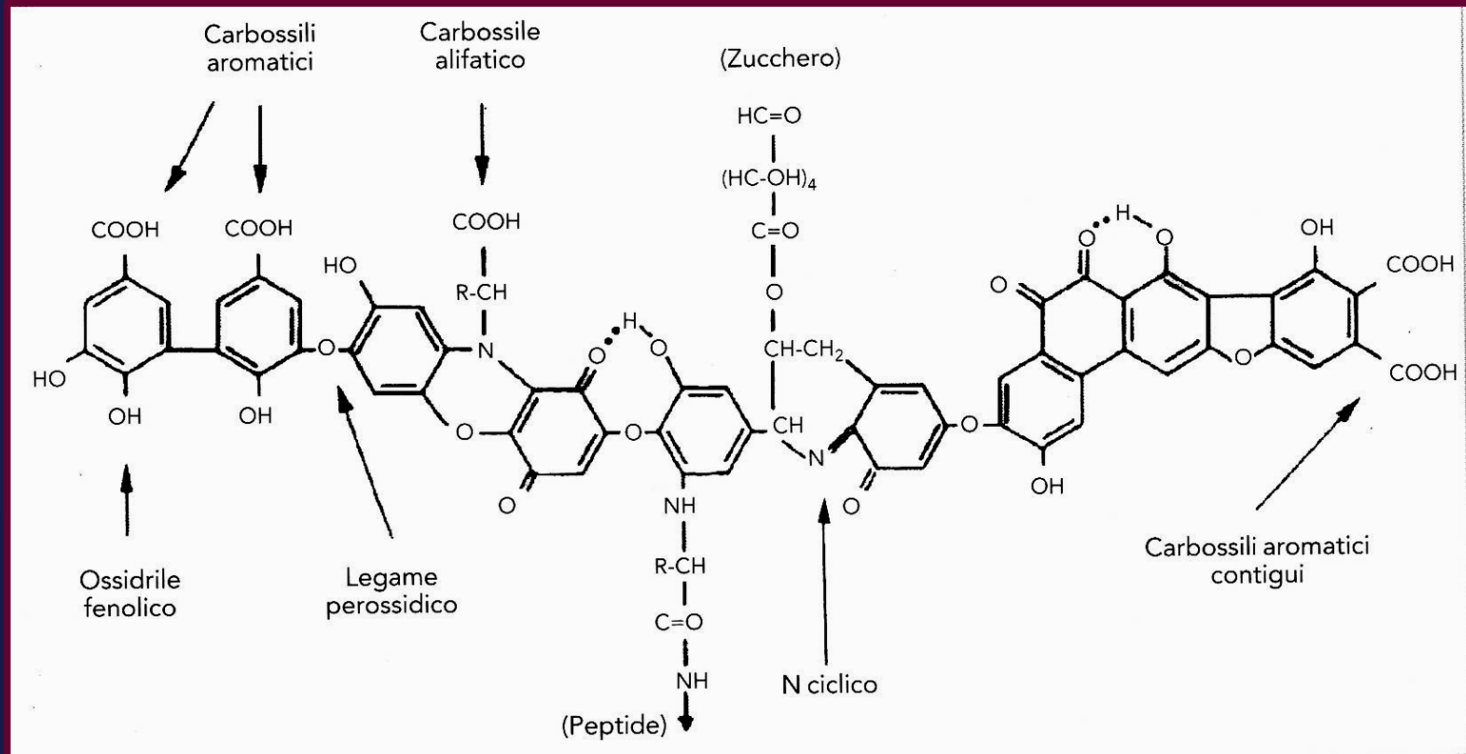
Evidenze sperimentali più recenti tendono ad accreditare la teoria poligenetica di formazione delle sostanze umiche.

Genesi delle sostanze umiche

Alla genesi delle sostanze umiche partecipano:

- composti azotati (amminoacidi)
- zuccheri ed ammino zuccheri
- unità monomeriche della decomposizione della lignina e loro derivati biochimici (chinoni)
- fenoli e polifenoli derivanti dalla neo-sintesi microbica
- prodotti di policondensazione abiotica
- auto-aggregazione di subunità umiche di minor PM
- comunità microbiche
- enzimi extracellulari
- superfici inorganiche chimicamente attive

Struttura delle sostanze umiche



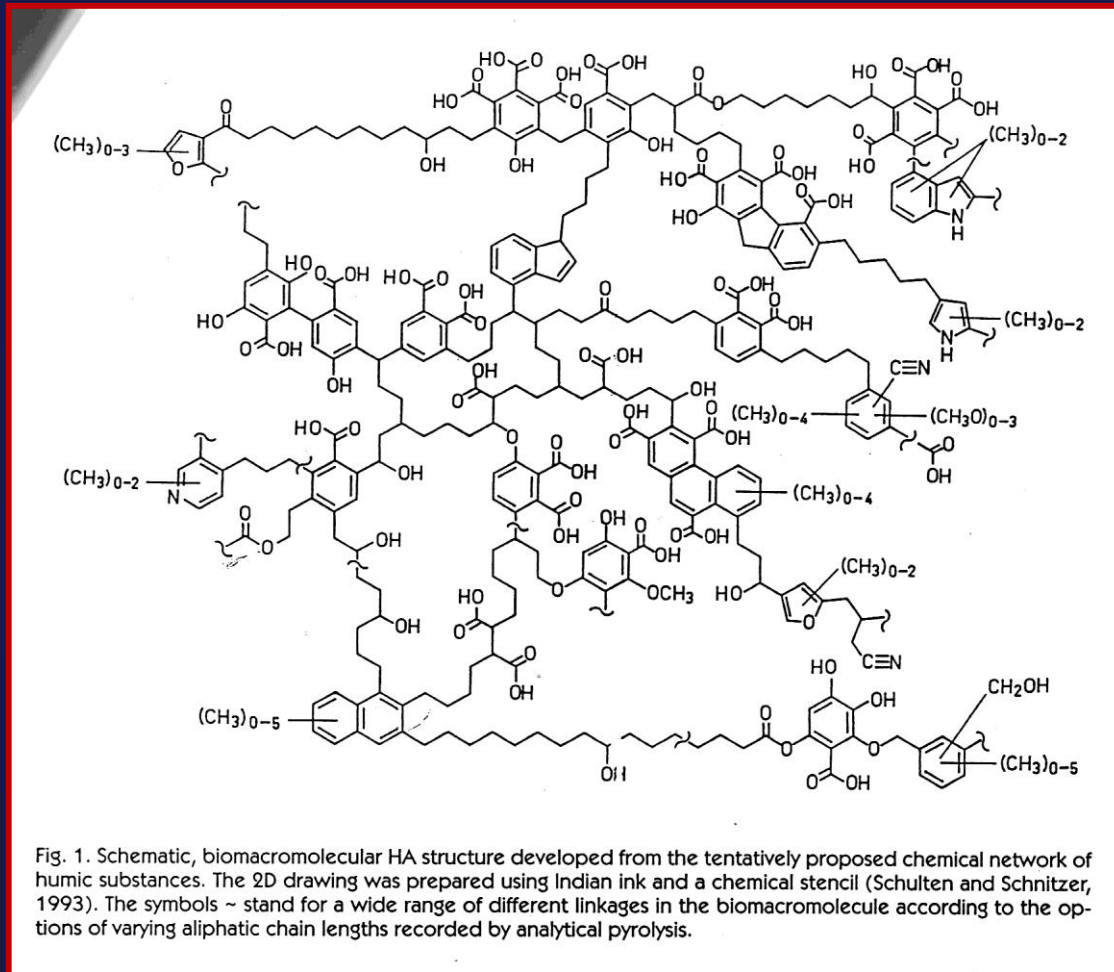
(Stevenson, 1982)

Modello strutturale aromatico...

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

Associazioni supramolecolari...

Struttura delle sostanze umiche



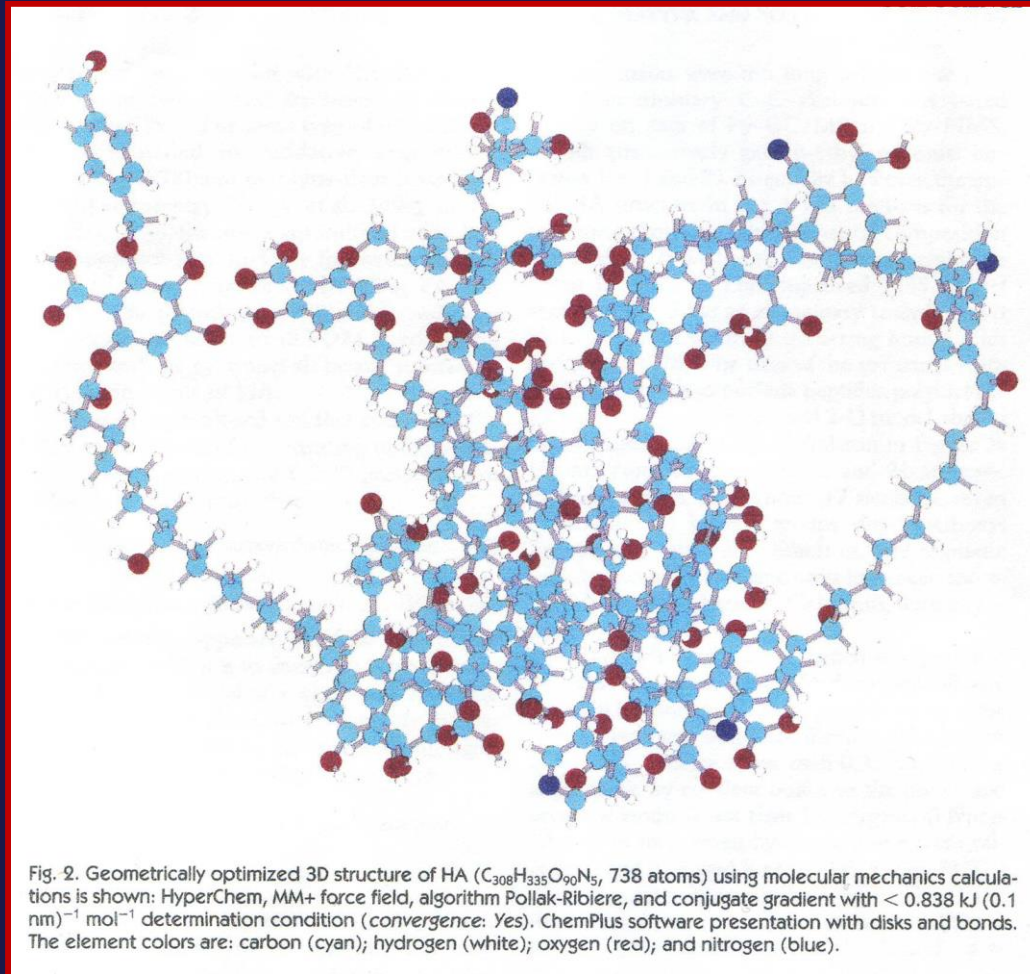
(Schulten & Schnitzer, 1997)

Modello strutturale aromatico...

Modello strutturale aromatico/alifatico 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.

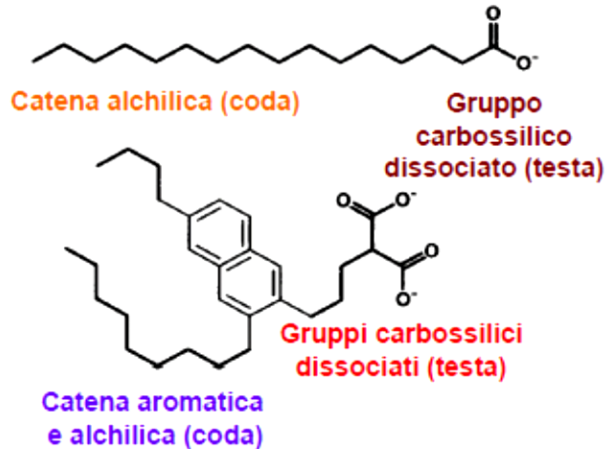
Modello strutturale aromatico...

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

Associazioni supramolecolari...

Struttura delle sostanze umiche

a) Anfoliti derivati dalla degradazione di biopolimeri



b) Micella

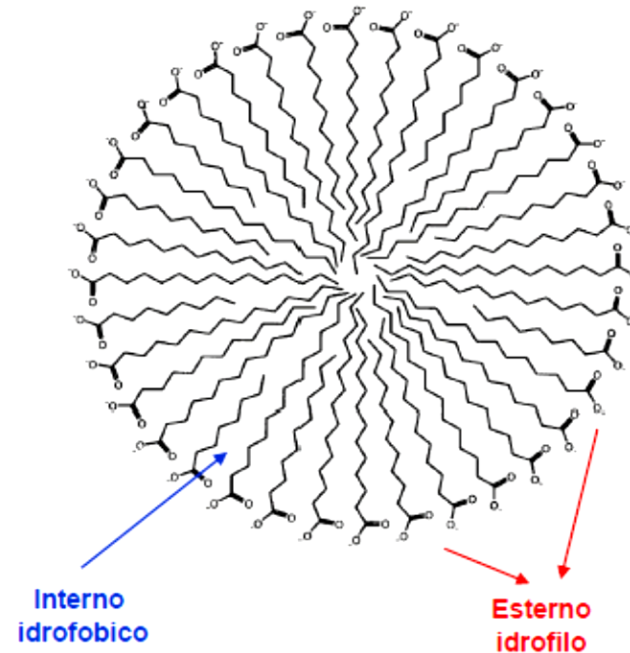


Fig. 8.72 - Schematizzazione dell'auto-aggregazione di prodotti della degradazione di biomolecole, caratterizzati da segmenti idrofili (polari o ionici) e idrofobi, con formazione di struttura micellare.

Modello strutturale aromatico...

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

Associazioni supramolecolari...

Struttura delle sostanze umiche



Fig. 8.74 - Risultati sperimentali (HPSEC, NMR, ESI-MS) indicano che le sostanze umiche, piuttosto che essere macromolecole, sono auto-associazione supramolecolari di molecole eterogenee e relativamente piccole unite da legami deboli (van der Waals, π - π , CH- π) che possono essere distrutti da limitate quantità di acidi organici (MODELHYPERCHEM software) (modificata da Piccolo, 2007)

Secondo il modello della *auto-aggregazione supramolecolare* di anfolti derivanti dalla biodegradazione e risintesi di biomolecole, la dimensione molecolare delle macromolecole umiche è solo apparente e l'associazione umica può essere facilmente disaggregata per interazione con acidi organici e cambiamento del valore del pH del sistema in cui tali molecole si trovano.

Estrazione dal suolo e frazionamento Per lo studio delle sostanze umiche

8.6 - Estrazione e frazionamento delle sostanze umiche

Ottimale estrazione delle sostanze umiche dal suolo dovrebbe:

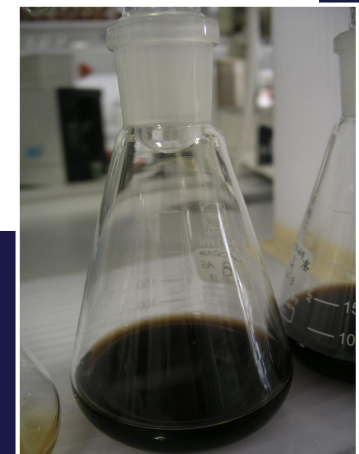
- portare all'isolamento dei veri costituenti umici, non alterati o modificati, liberi dalla presenza di impurità organiche (carboidrati, proteine)
- eliminare contaminazioni da materiali inorganici (argilla, cationi polivalenti)
- consentire la presenza delle diverse frazioni
- risultare applicabile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

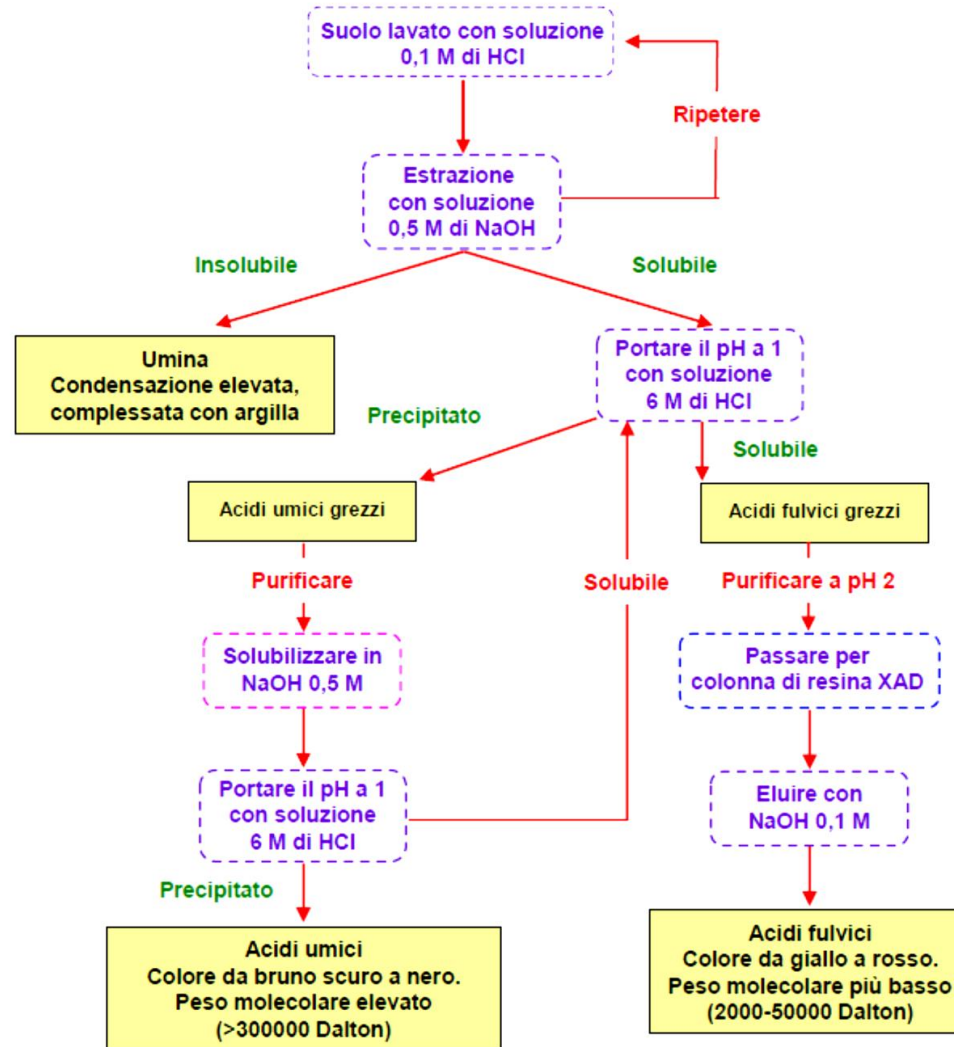
Numerose metodologie analitiche, tuttavia, sono state proposte per consentire separazione delle sostanze umiche in frazioni che, definite da minore eterogeneità, risultassero in qualche modo caratterizzabili

Le principali frazioni, diverse per solubilità al variare del grado di reazione del mezzo, sono:

- l'umina
- gli acidi umici
- gli acidi fulvici



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



Estrazione dal suolo e frazionamento delle sostanze umiche



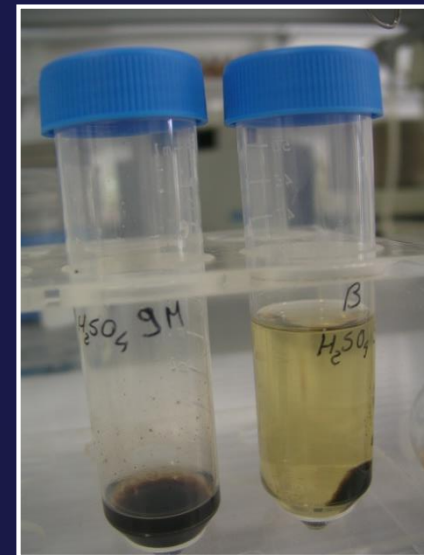
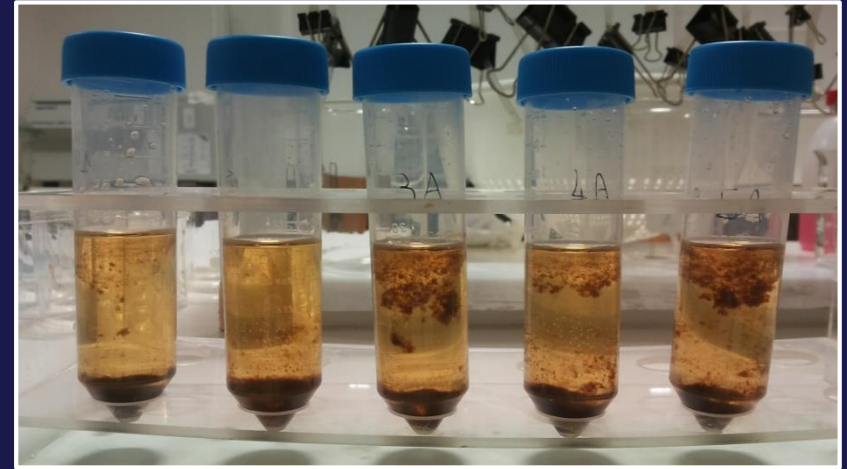
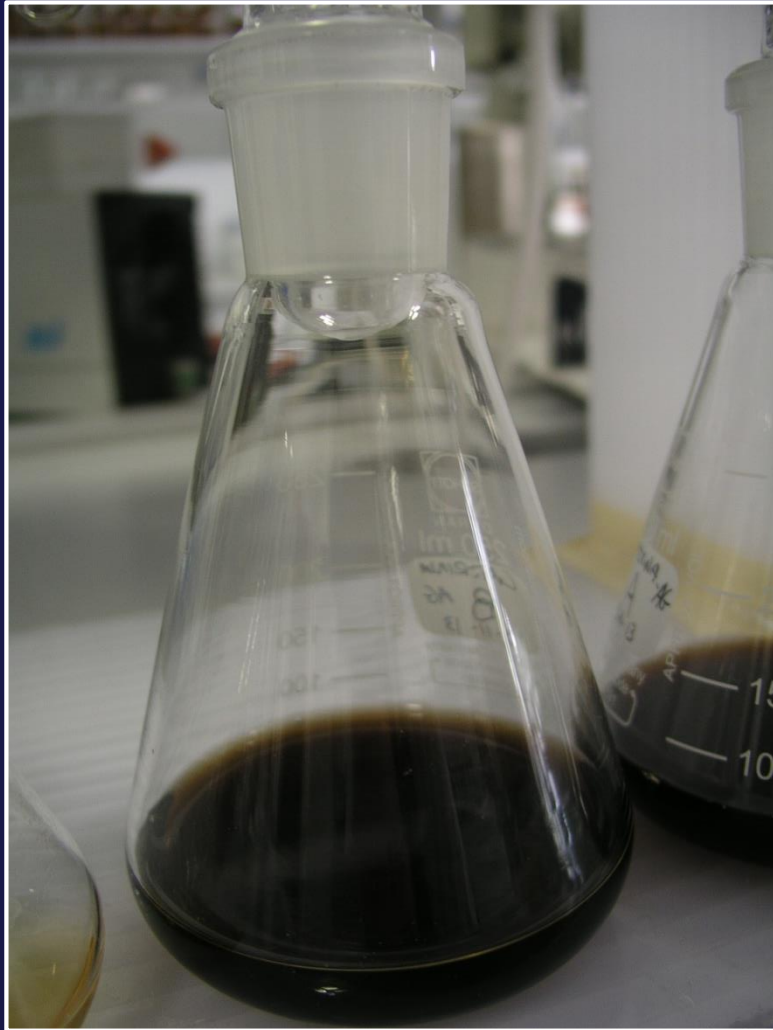
Estrazione con soluzione alcalina (NaOH 0,1 M + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1 M)

Estrazione dal suolo e frazionamento delle sostanze umiche



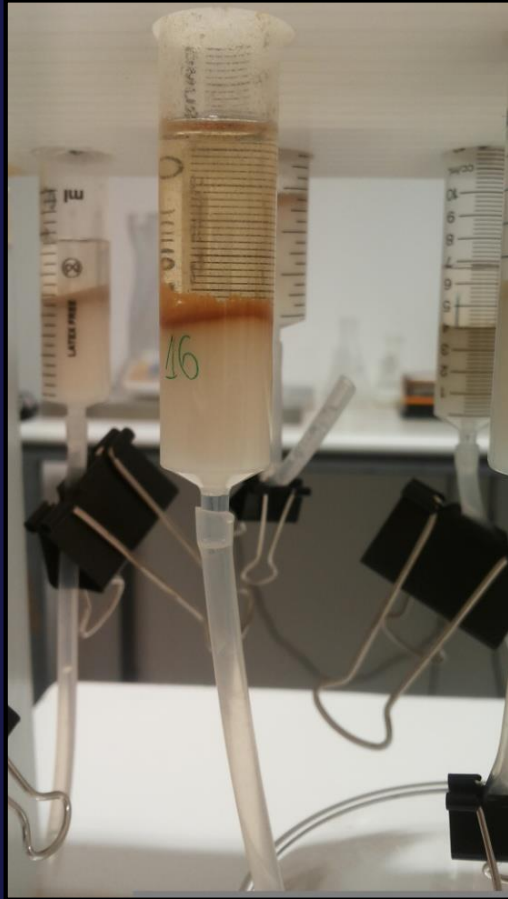
Estrazione con soluzione alcalina (NaOH 0,1 M + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1 M)

Estrazione dal suolo e frazionamento delle sostanze umiche

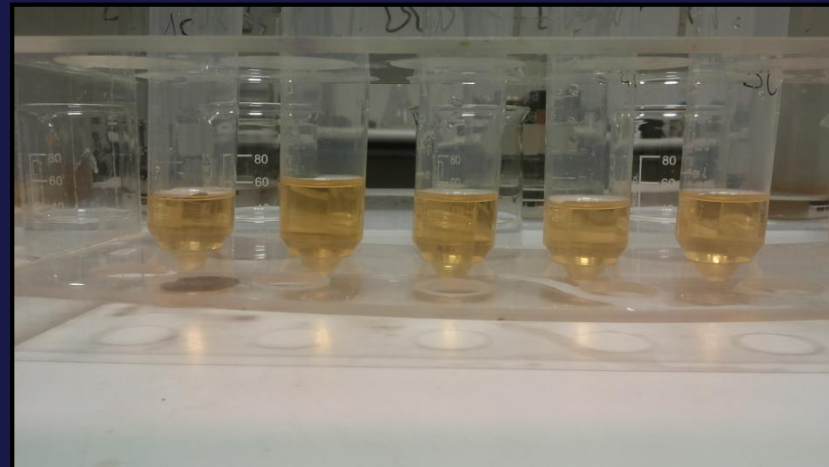


Acidificazione fino a $\text{pH} \approx 1$ (HCl 6 M o H_2SO_4 conc)

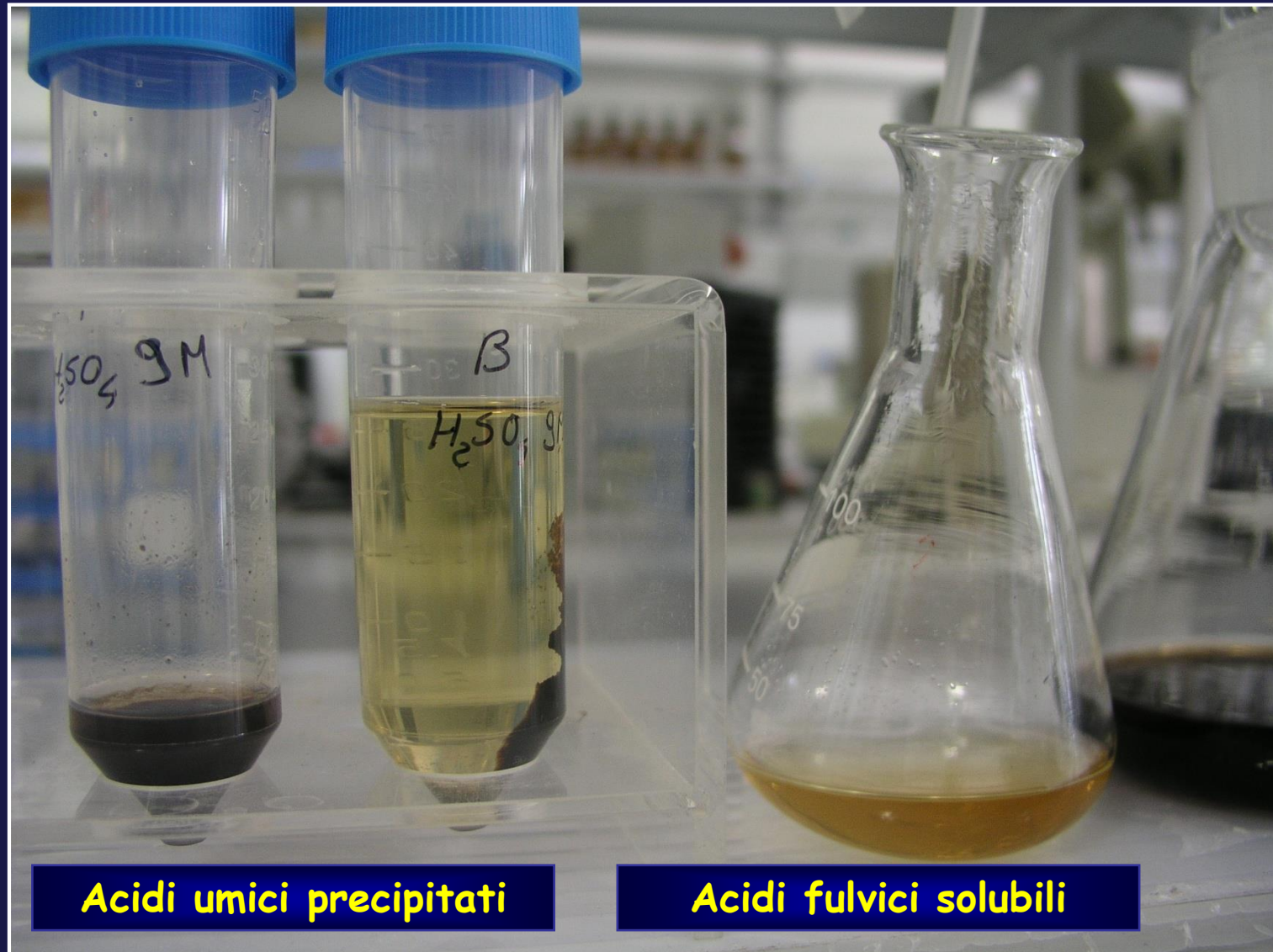
Estrazione dal suolo e frazionamento delle sostanze umiche



Purificazione di FA per
passaggio su resine
(cromatografia)



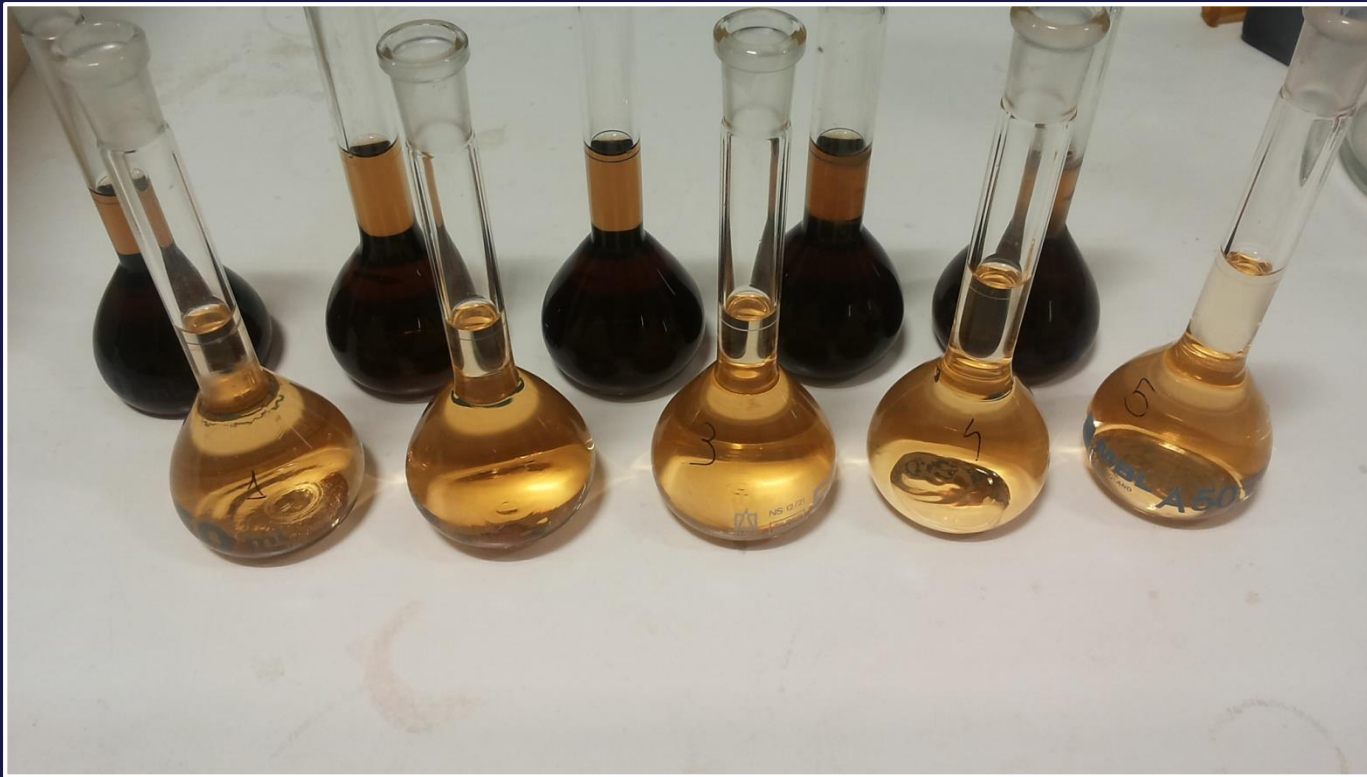
Estrazione dal suolo e frazionamento delle sostanze umiche



Acidi umici precipitati

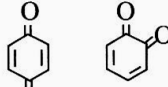
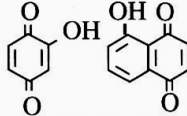
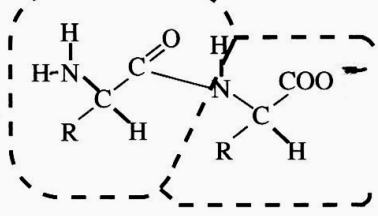
Acidi fulvici solubili

Estrazione dal suolo e frazionamento delle sostanze umiche



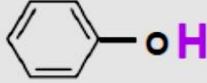
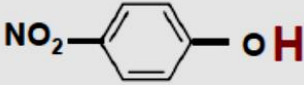
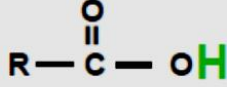
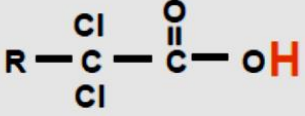
Acidi umici e acidi fulvici

Caratteristiche chimiche delle sostanze umiche

Ammino	$-\text{NH}_2$	Anidride	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R}^1 \end{array}$
Ammina	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	Immina (BASE di SCHIFF)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}=\text{NH}, \text{R}^1\text{C}=\text{NR}^2, \text{R}^1\text{C}=\text{NR}^2 \end{array}$
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	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{R}^1$
Aldeide	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}=\text{O}, \text{R}-\text{CHO} \end{array}$	Etere	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}^1, \text{R}-\text{COOR}^1 \end{array}$
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	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}^1, \text{R}-\text{CO}-\text{R}^1 \end{array}$		
Chetoacido	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$		
Carbonio in catene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ -\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O} \end{array}$		
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	pKa (acido)
Ossidrile fenolico		~6 - >10
Ossidrile fenolico acido		<4
Carbossile		~4 - >6
Carbossile acido		<3

Le molecole umiche presentano gruppi funzionali acidi dissociabili che, a diversi valori di pH, generano una carica negativa pH-dipendente.

Caratteristiche chimiche delle sostanze umiche

Sostanze umiche				
↓	↓		↓	
Umina insolubile in alcali e acidi	Acidi umici solubili in alcali insolubili in acidi		Acidi fulvici solubili in alcali e in acidi	
Diminuisce il peso molecolare				
10 ⁶ ?	100.000		10.000	1000
Aumenta la capacità di scambio cationico (cmol_c · kg⁻¹) e l'acidità				
100?	300		500	1000
Diminuisce il contenuto di carbonio (g · kg⁻¹)				
550	620	560	520	430
Aumenta il contenuto d'ossigeno (g · kg⁻¹)				
340	290	360	440	510
Diminuisce il contenuto d'azoto (g · kg⁻¹)				
46	55		43	7
Varia il contenuto d'idrogeno (g · kg⁻¹)				
55	29	67	33	50

Notare le principali differenze tra umina, acidi umici (HA) ed acidi fulvici (FA).

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
CH 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)

Notare le principali differenze tra acidi umici (HA) ed acidi fulvici (FA).

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 $800 \text{ m}^2/\text{g}$.

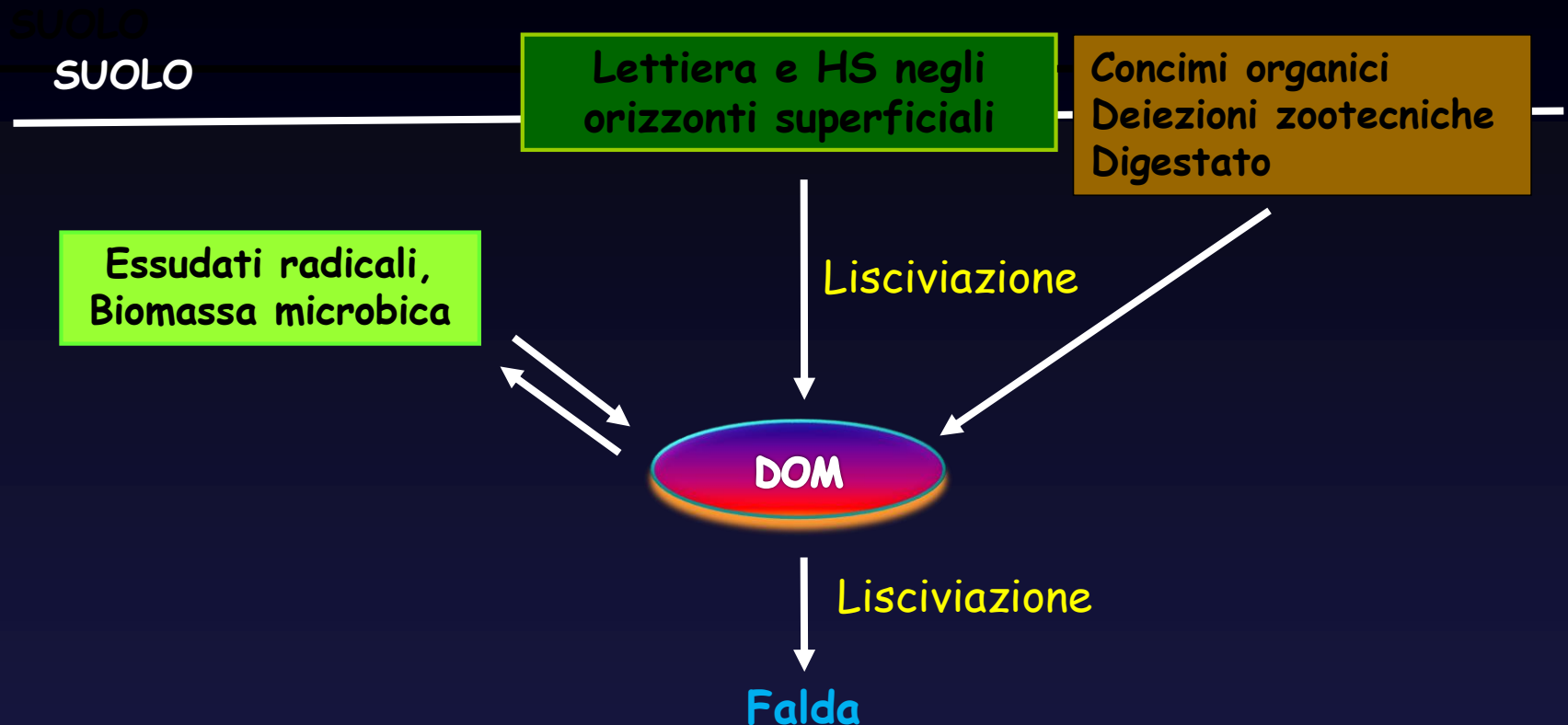
Le sostanze umiche e la fertilità del suolo

Anche se presenti in quantità limitata nella massa totale del suolo, le sostanze umiche svolgono molte funzioni che possono influenzarne la fertilità.

In particolare, possono avere influenza su:

- la **disponibilità dell'acqua per le piante**
 - la **formazione e la stabilità dell'organizzazione strutturale**
 - la **degradazione e l'inattivazione delle sostanze tossiche**
 - la **capacità tampone**
 - la **stabilizzazione e l'inattivazione degli enzimi**
 - la **termoregolazione del sistema e la limitazione della velocità di evaporazione dell'acqua**
 - **il coinvolgimento in specifiche reazioni chimiche (attrazione elettrostatica, formazione di complessi o chelazione, co-adsorbimento o legame a idrogeno)**
- **attività ormono-simile, azione sulla nutrizione minerale, sulla crescita e sullo sviluppo delle piante**

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 e al trasporto degli inquinanti

La sostanza organica disciolta (DOM)

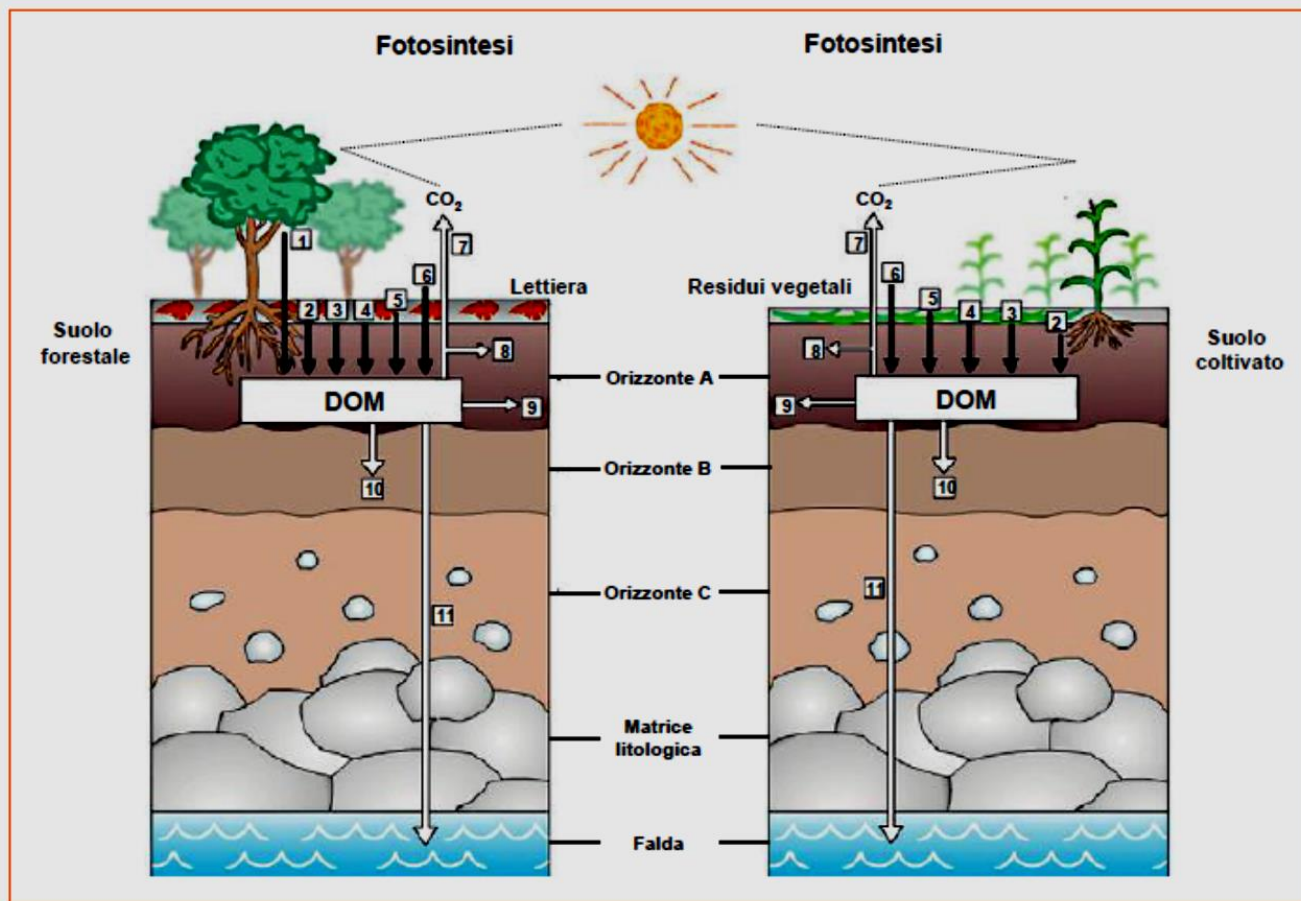


Fig. 8.81 - Apporti e perdite di sostanza organica disciolta (DOM) nei suoli forestali e coltivati: 1) scorrimento della pioggia lungo il tronco e gocciolamento dalla chioma degli alberi, 2) emissione di essudati radicali, 3) lisi microbica, 4) umificazione, 5) decomposizione della lettiera e dei residui vegetali, 6) aggiunta di ammendanti organici, 7) e 8) degradazione e assimilazione microbica, 9) flusso idrico laterale, 10) assorbimento, 11) lisciviazione (modificata da N. Bolan *et al.* 2011). 619

I funghi sarebbero i principali produttori di DOM