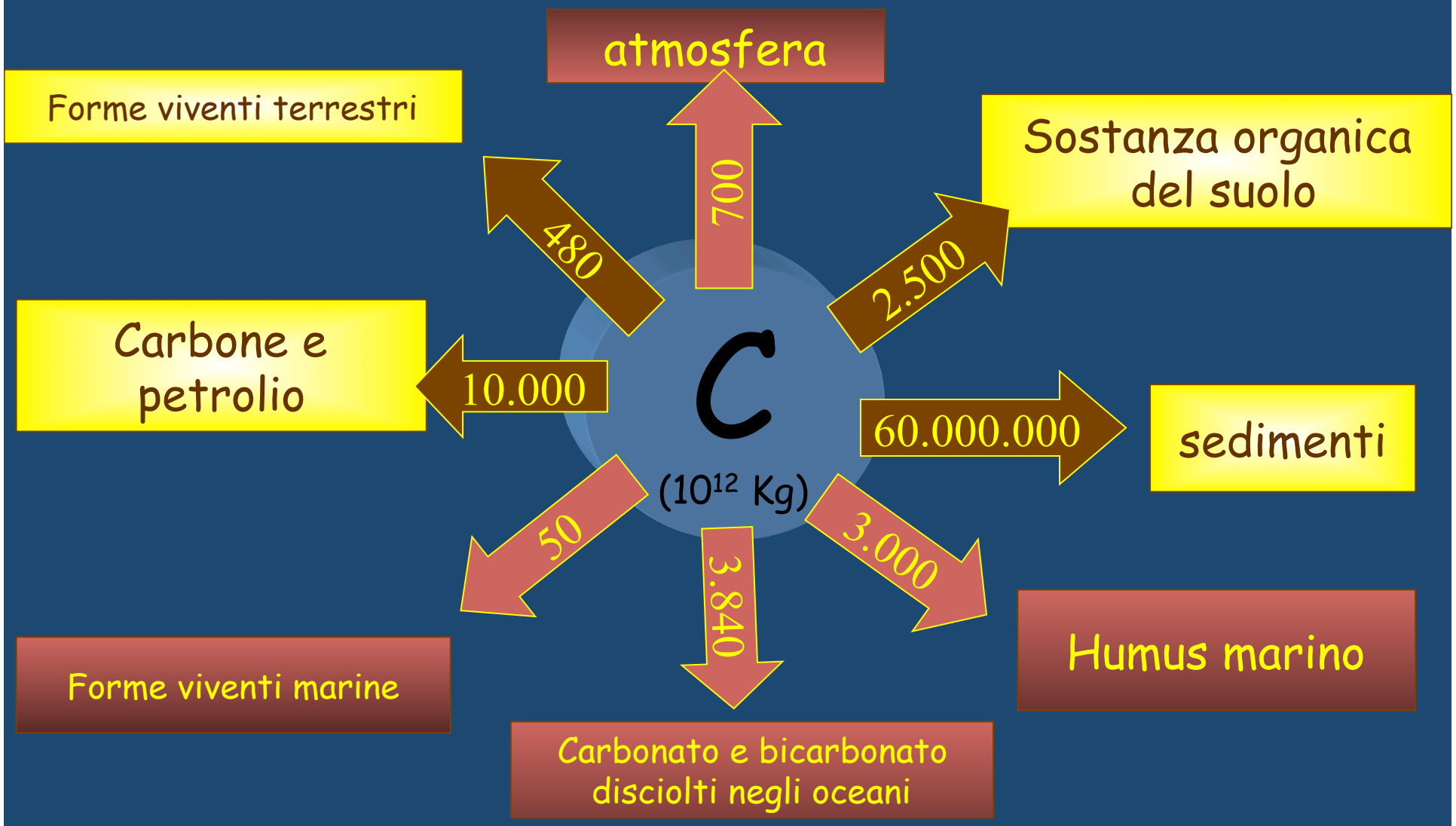
Genesi delle sostanze umiche e loro interazione con l'ambiente.
I segnali sostanze umiche-pianta.

Prof.ssa Serenella Nardi
Dott. Andrea Ertani

Distribuzione del C nei principali comparti coinvolti nel ciclo del carbonio del suolo (Stevenson, 1986)



Definizione della soil organic matter (SOM) e delle sue componenti (Baldock and Nelson, 2000-Handbook of Soil Science)

SOM

- Living component
  1. Phytomass
  2. Microbial Biomass
  3. Faunal Biomass
- Nonliving components

POM
(Particulate Organic Matter)

- Litter
- Macroorganic matter

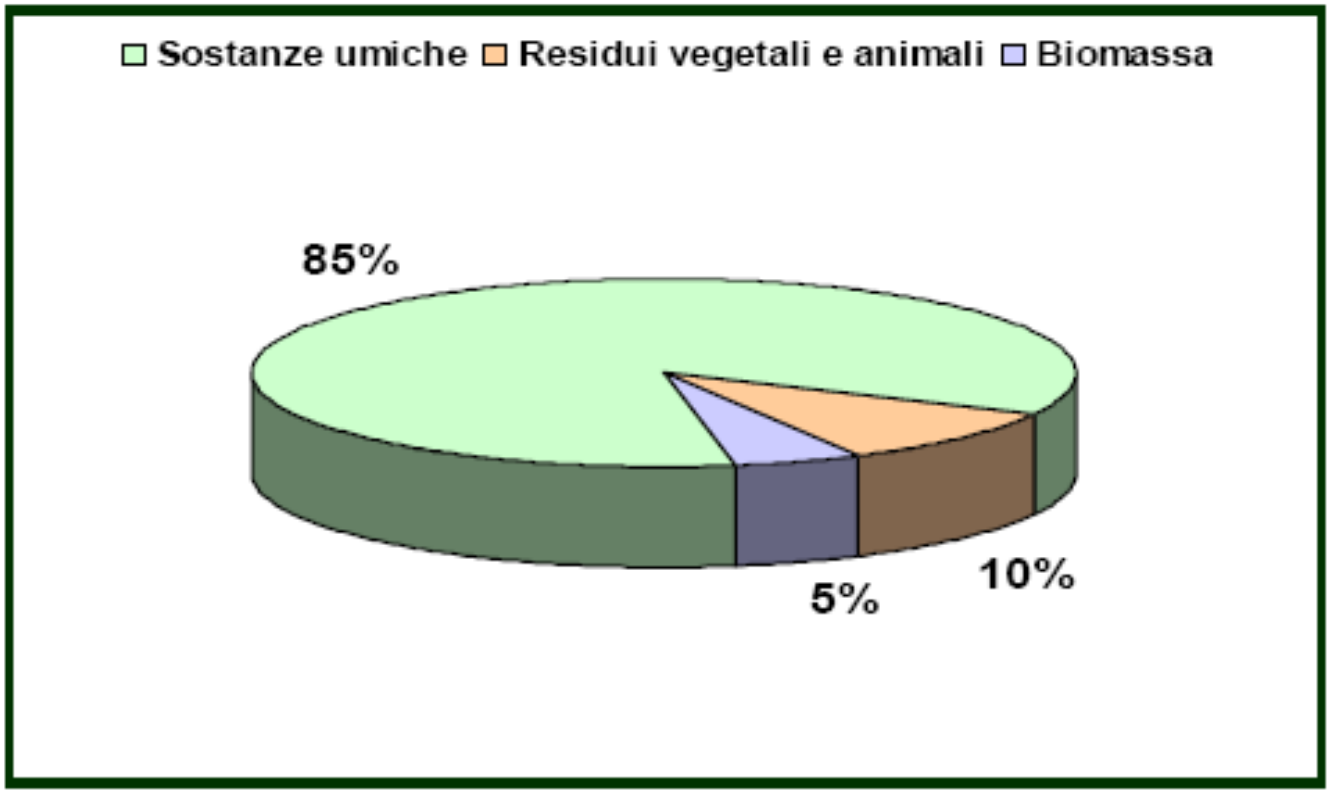
LIGHT FRACTION

Definizione della soil organic matter (SOM) e delle sue componenti (Baldock and Nelson, 2000-Handbook of Soil Science)

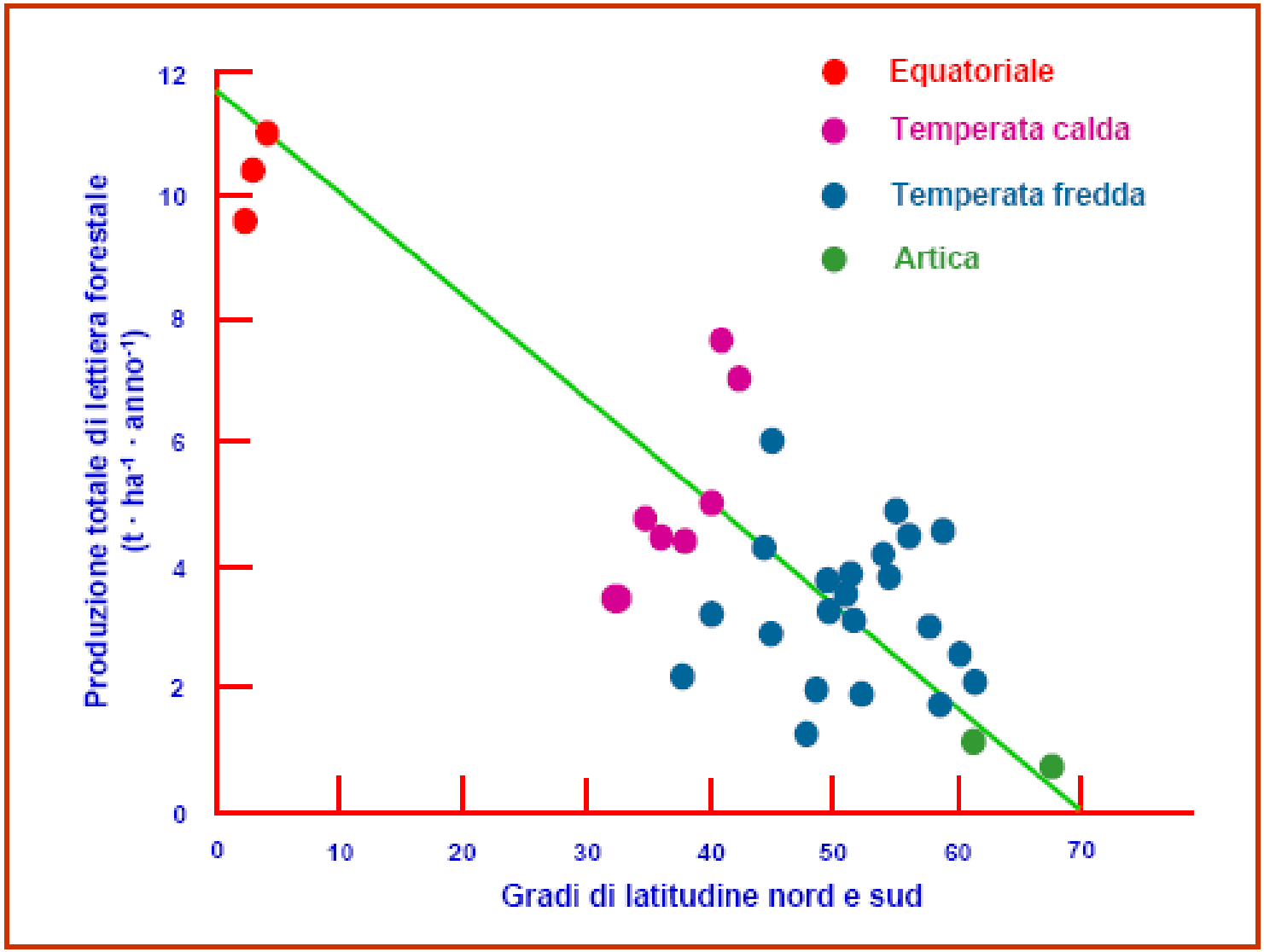
DOM
(Dissolved Organic Matter)

HUMUS
- Non-humic biomolecules
- Humic substances (HS)
  - Humic acid (HA)
  - Fulvic Acid (FA)
  - Humin

INERT ORGANIC MATTER



Composizione (% in peso della sostanza secca) della frazione organica del suolo



Rapporto tra latitudine e produzione di lettiera forestale ($t \cdot ha^{-1} \cdot anno^{-1}$)

Coltura	Profondità di campionamento (cm)	Radici	Stoppie	Totale
Frumento (non concimato)	0 – 30	0,69	0,45	1,14
Frumento (+NPK)	0 – 30	0,88	0,59	1,47
Orzo (+NPK)	0 – 30	0,27	0,36	0,63
Avena (+NPK)	0 – 30	1,00	0,57	1,57
Patata (+NPK)	0 – 30	0,13 (**)		
Barbabietola (+NPK)	0 – 30	0,39 (**)		
Mais (+NPK)	0 – 80	1,04		
Soia	0 – 60	0,82		
(**) Esclusa la produzione raccolta				

Quantità di carbonio organico (tonnellate · ha^{-1}) (*) che può arrivare al suolo con le radici e le stoppie di alcune colture annuali

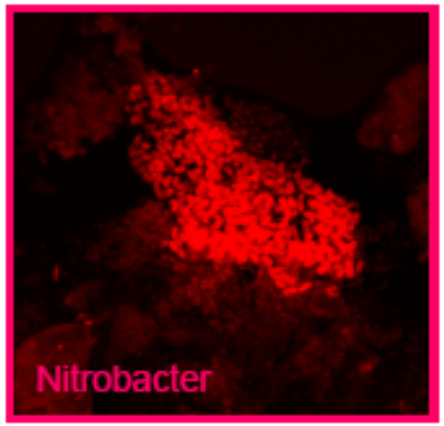
(*) Il contenuto di carbonio è stimato pari al 40% in peso delle radici secche

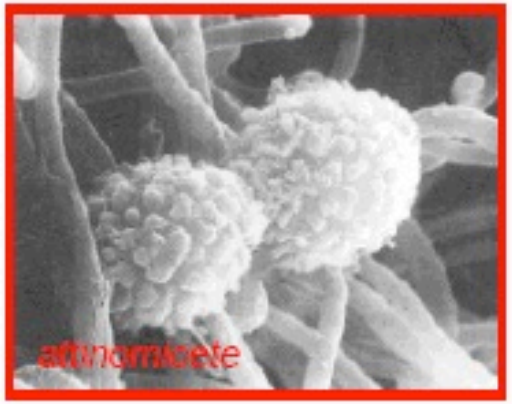
La microflora

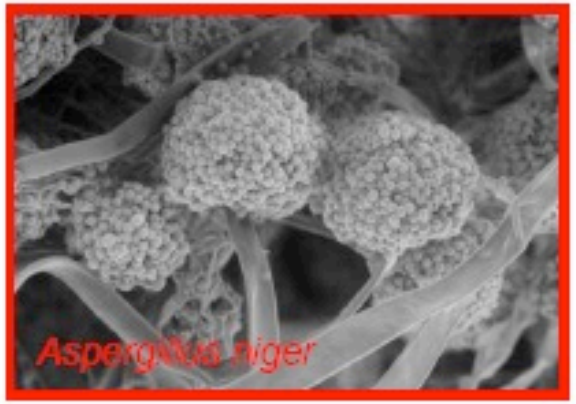
La biomassa del suolo è costituita per il 60-90% da microflora.
I batteri sono organismi monocellulari che si accertano come cellule isolate, come catene e colonie, in particolare nella *rizosfera*. Presentano caratteristiche metaboliche estremamente variabili e sono capaci di utilizzare substrati di varia natura.
I batteri eterotrofi necessitano, come fonte di energia e di carbonio, di complesse molecole organiche (glucidi, amido, pectine, emicellulose, cellulosa, proteine, peptidi, amminoacidi).
I batteri autotrofi sintetizzano i costituenti cellulari da molecole inorganiche semplici impiegando l'energia luminosa (batteri fotoautotrofi) o quella derivata dall'ossidazione di S, NH_4^+, NO_2^-, Fe^{2+}, Mn^{2+} (batteri chemioautotrofi).
I batteri possono essere classificati come aerobi e anaerobi a seconda della capacità di utilizzare l'ossigeno come accettore finale di elettroni.

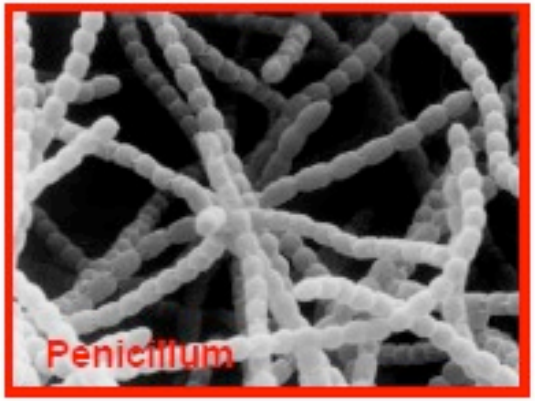
Importanti gruppi specializzati di batteri sono:

- i batteri nitrificanti autotrofi (*Nitrosomonas*, *Nitrobacter*) che ossidano lo ione ammonio [NH_4^+] a ione nitrito [NO_2^-] e ione nitrato [NO_3^-]
- i batteri azoto fissatori liberi (*Azotobacter*) o simbionti (*Rhizobium*) che riducono l'N_2 molecolare atmosferico ad azoto organicato
- i batteri denitrificanti che, in ambienti riducenti, sono capaci di utilizzare gli ioni NO_3^- e NO_2^- come fonte di ossigeno
- i solfo, ferro, manganese batteri che ossidano S^{2-}, Fe^{2+}, Mn^{2+}.



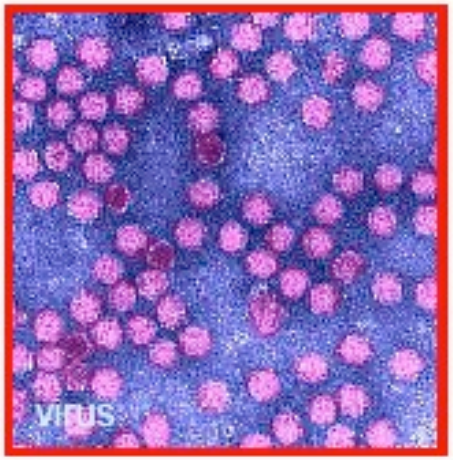

attinomicete


Aspergillus niger


Penicillum

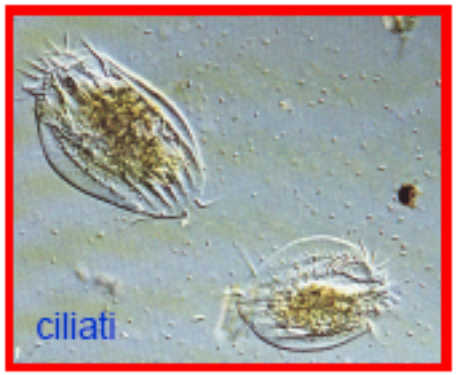
micorrize

alghe


virus

La microfauna

I protozoi costituiscono le forme più semplici di vita animale. Sono numerose le specie presenti nel suolo, appartenenti alle classi dei rizopodi, dei flegellati e dei ciliati.
Vivono in genere predando batteri, attinomiceti, alghe e nematodi, ma possono anche utilizzare saprofiticamente glucidi e proteine.
In condizioni ambientali favorevoli possono moltiplicarsi in modo notevole inducendo difficoltà nutrizionali alle piante coltivate.



La mesofauna

E' costituita da organismi animali di dimensioni comprese tra 0.2 e 4 mm che hanno la funzione di frantumare i residui vegetali, di traslocare e rimescolare materiali organici ed inorganici, di formare canalicoli e piccole cavità con conseguente miglioramento della struttura del suolo.

I nematodi si accertano nel suolo in numero elevato. Sono conosciute specie predatrici, fitofaghe e saprofite. Le infestazioni di nematodi costituiscono serio pericolo per le piante coltivate in serra.

I gasteropodi (lumache e chiocciole), presenti in ambienti umidi, nella lettiera boschiva, nelle anfrattuosità del suolo, contribuiscono molto limitatamente al ricambio della sostanza organica.

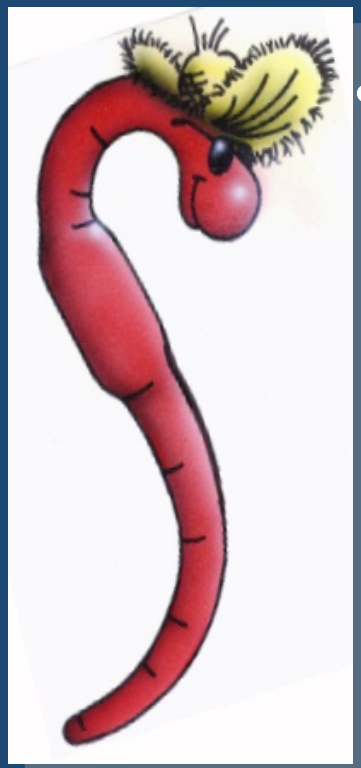
E' rilevante, invece, il ruolo degli oligocheti nelle attività di rimescolamento e di omogeneizzazione delle frazioni minerali e organiche.

Le specie di lombrichi più diffuse (*Lombricus terrestris*, *Allolobophora caliginosa*) sono capaci di ingerire annualmente fino a 900 quintali di suolo per ettaro. Nel passaggio attraverso l'intestino di questi organismi, il materiale organico subisce parziale decomposizione enzimatica, i costituenti minerali vengono disgregati.

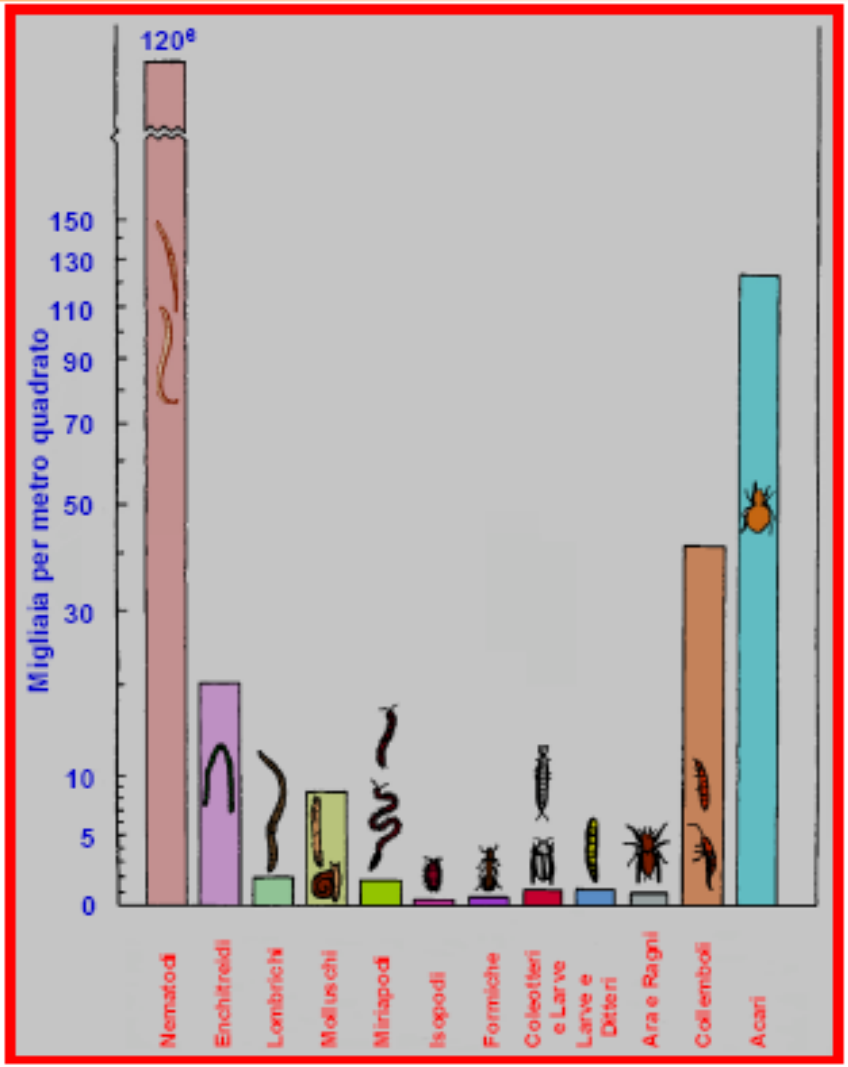
Le deiezioni dei lombrichi (*coproliti*) stimolano lo sviluppo delle piante per attività ormonale e contribuiscono ad aumentare la fertilità del suolo.

Acari, collemboli, insetti (*coleotteri*, *larve*, *formiche*, *termiti*) appartengono al gruppo degli artropodi e svolgono ruolo importante nella frantumazione dei residui vegetali e nella disseminazione dei microrganismi.

- **Migliora le caratteristiche CHIMICHE del suolo**
  - Inizia la degradazione della S.O.
  - Arricchisce la S.O di Microflora
  - Stabilizza la Sostanza Organica / Umica



- **Migliora le caratteristiche FISICHE del suolo**
  - **Integra intimamente Sostanza Organica e Minerale**
  - **Apre pori e cavità**
  - **Migliora gli scambi gassosi del suolo**
  - **Mantiene l'idratazione del suolo**



Comparazione in scala logaritmica del numero di organismi animali presenti in un metro quadrato di suolo (modificata da Kevan, 1965)

I risultati di recenti indagini di frazionamento e di analisi strutturale della DOM, condotte sulla soluzione del suolo, hanno messo in evidenza che i metaboliti microbici ne costituiscono una parte significativa.

I funghi, operando non completa decomposizione della sostanza organica, sarebbero i più importanti agenti di produzione della DOM.

Il flusso di DOM dalla superficie di suoli sotto foresta varia da 150 a 370 kg · ha^{-1}· $anno^{-1}$. E' stato accertato che nei suoli coltivati la somministrazione di fertilizzanti organici incrementa da 2.7 a 3.2 volte il contenuto di sostanza organica disciolta la cui mobilizzazione potrebbe contribuire a determinare l'accumulo di carbonio nelle acque profonde.

I modelli di previsione della dinamica dalla DOM in pieno campo sono ancora scarsamente significativi in conseguenza della carenza di dati sull'interferenza dei fattori ambientali.

Dissolved Organic Matter negli Ecosistemi terrestri

Solubilizzazione

Lisciviazione

Adsorbimento

Degradazione microbica

Livello dell'acqua

A 5-50mg/L

B 3-10mg/L

C 1-5mg/L

Diminuzione della idrofobicità

Acqua del suolo 0.5-2mg/L

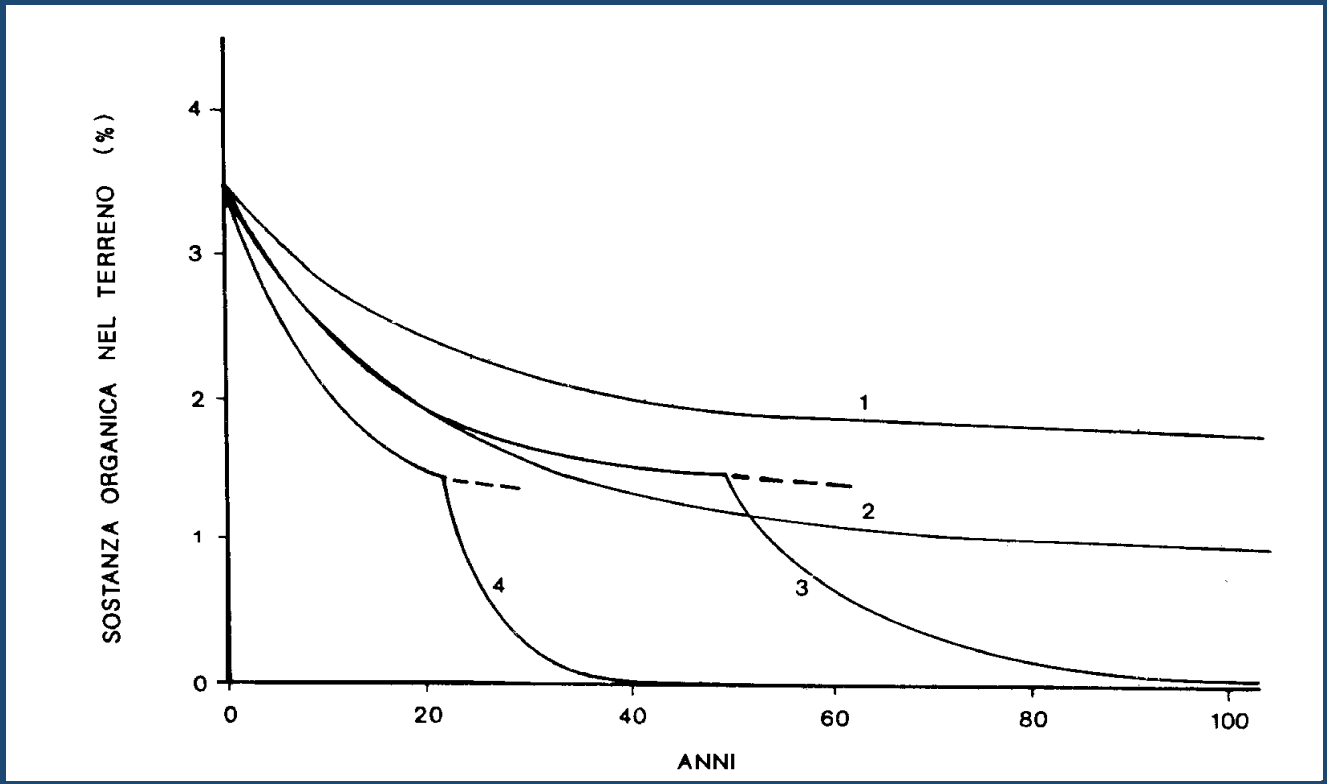
Significato biologico della S.O.

(Soils and Soil Fertility, 1973)

Contenuto medio di organismi viventi nello strato arabile di un terreno

	Kg/ha ss (S.O.)	N° organismi /ha
Radice	4.000	1% del volume del terreno
Lombrichi	50	250.000
Miriapodi	40	150.000
Insetti	10	2.500.000
Roditori e rettili	5	50
Batteri	6.000	1.000.000.000 /g di terreno
Funghi	6.000	1.000.000 /g di terreno
Attinomiceti	1.500	1.000.000 /g di terreno
Protozoi	100	70.000 /g di terreno
Nematodi	2	0.003 /g di terreno
Alghe	1	500 /g di terreno
Humus	60.000	-

Dinamica della S.O nel suolo



Equazione di Jenny

S.O. = f (t, c, v, m, g, a)

Tipiche influenze della S.O. sulle proprietà fisiche dei suoli

Tutti i tipi di suoli	Interazioni organo-minerali	Miglioramento di aggregazione e porosità
Suoli sabbiosi	Maggiore stabilità agli agenti di deformazione della struttura	Maggior forza dei menischi d'acqua
Suoli limosi	Minore possibilità di formazione di croste superficiali	Stabilizzazione dello stato di suolo superficiale
Suoli argillosi	Formazione di crepe meno ampie	Riduzione dei fenomeni di contrazione e rigonfiamento delle argille

Meccanismi d'azione della S.O. nella sua influenza sulle proprietà fisiche del suolo

	MECCANISMO	AZIONE	CLASSI DELLA S.O. MAGGIORMENTE COINVOLTE
Proprietà strutturali	Fisico di tipo diretto	Avvolgimento di particelle e grumi	Ife, colonie batteriche, radici (il meccanismo persiste dopo la morte)
		Apertura di pori e di cavità	Molti organismi, compresa la pedofauna (il meccanismo persiste dopo la morte)
	Fisico di tipo indiretto	Disidratazione del suolo circostante	Generalizzato
		Alterazione dei rapporti tra costituenti solidi e fase liquida	Principalmente la S.O. umificata (per le proprietà idrofobiche)
	Chimico	Stabilizzazione di pareti, legami tra particelle, penetrazione tra particelle o strati dei fillosilicati	S.O. più o meno umificata (interazioni organo-minerali)
Altre proprietà fisiche	Influenza combinata su colore e ritenzione d'acqua	Modifica della temperatura del suolo	S.O. umificata e non umificata

Esempi di tipiche interazioni tra S.O. ed erbicidi

Diprinitici → immobilizzazione → Gli erbicidi praticamnete scompaiono dall'ambiente

Triazine → Equilibrio di adsorbimento → Efficacia e degradazione degli erbicidi vengono rallentate

Dinitroaniline → mobilizzazione → Gli erbicidi sono legati a S.U. bassomolari e come tali assorbiti dalle radici

Funzioni nutrizionali della S.O.

TIPO DI AZIONE	ELEMENTI NUTRITIVI	MECCANISMO
Diretto	Azoto, zolfo, fosforo, anidride carbonica, ecc.	Rilascio dovuto a processi di degradazione e di mineralizzazione
Indiretto	Ferro	Chelazione che ne impedisce la precipitazione come ossido: consente il successivo passaggio in soluzione ad opera di agenti chelanti più forti secreti dalle radici
	Fosforo	Legami tramite ponti di ferro e di alluminio, spezzati da chelanti secreti dalle radici
	Potassio, azoto ammoniacale	Riduzione della fissazione ad opera dei fillosilicati
	micrelementi	Per i metalli pesanti, meccanismo simile a quello descritto per il ferro. Nel caso del boro si ha formazione di complessi con i carbonati
	Tutti i cationi	Aumento della capacità di scambio cationico, e quindi della capacità di trattenimento nel suolo
	Tutti gli elementi	Il miglioramento della struttura mantiene elevata la superficie di contatto tra fase solida e liquida

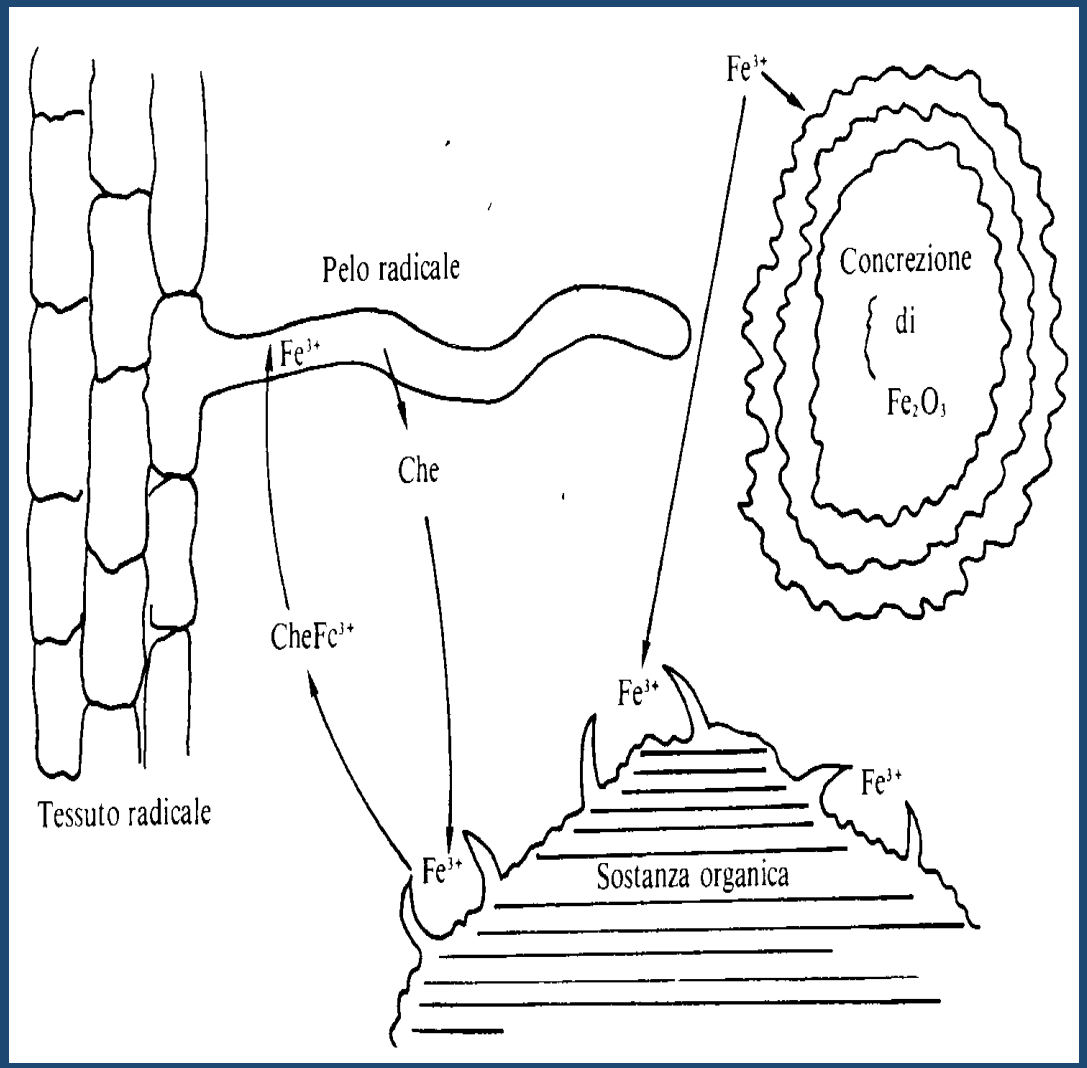
Meccanismo di assorbimento del Fe chelato dalla S.O. da parte delle radici delle piante

⟹ Il ferro è instabile nella soluzione del suolo e può:

- precipitare dando luogo a concrezioni di Fe2O3.
- venire impiegato in legami di chelazione (qui raffigurati da tenaglie) con la sostanza organica.

⟹ Le radici secernono sostanze chelanti (Che) in grado di asportare il ferro dalla sostanza organica e molto difficilmente dalle concrezioni;

⟹ il ferro chelato (CheFe3+) viene poi assorbito con facilità.



I PROCESSI DI MINERALIZZAZIONE E DI UMIFICAZIONE

I due processi coesistono nel medesimo suolo e, al variare delle condizioni ambientali, possono prevalere l'uno sull'altro.

MINERALIZZAZIONE

- È un processo di degradazione ossidativa della S.O.
- È mediato da microrganismi.

produzione finale di H_2O, ceneri e CO_2.

- E' particolarmente spinta quando il clima è caldo e piovoso.
- Tale processo è tipico della *laterizzazione*.

UMIFICAZIONE

- È processo ossidativo.
- È mediato da microrganismi
- Consta di due fasi:
  - ⇒ una degradativa simile al processo di mineralizzazione
  - ⇒ l'altra di sintesi.
- Prevale quando la temperatura è medio-bassa e la piovosità è media.
- Tale processo è tipico delle *terre nere* (Chernozems).

MINERALIZZAZIONE

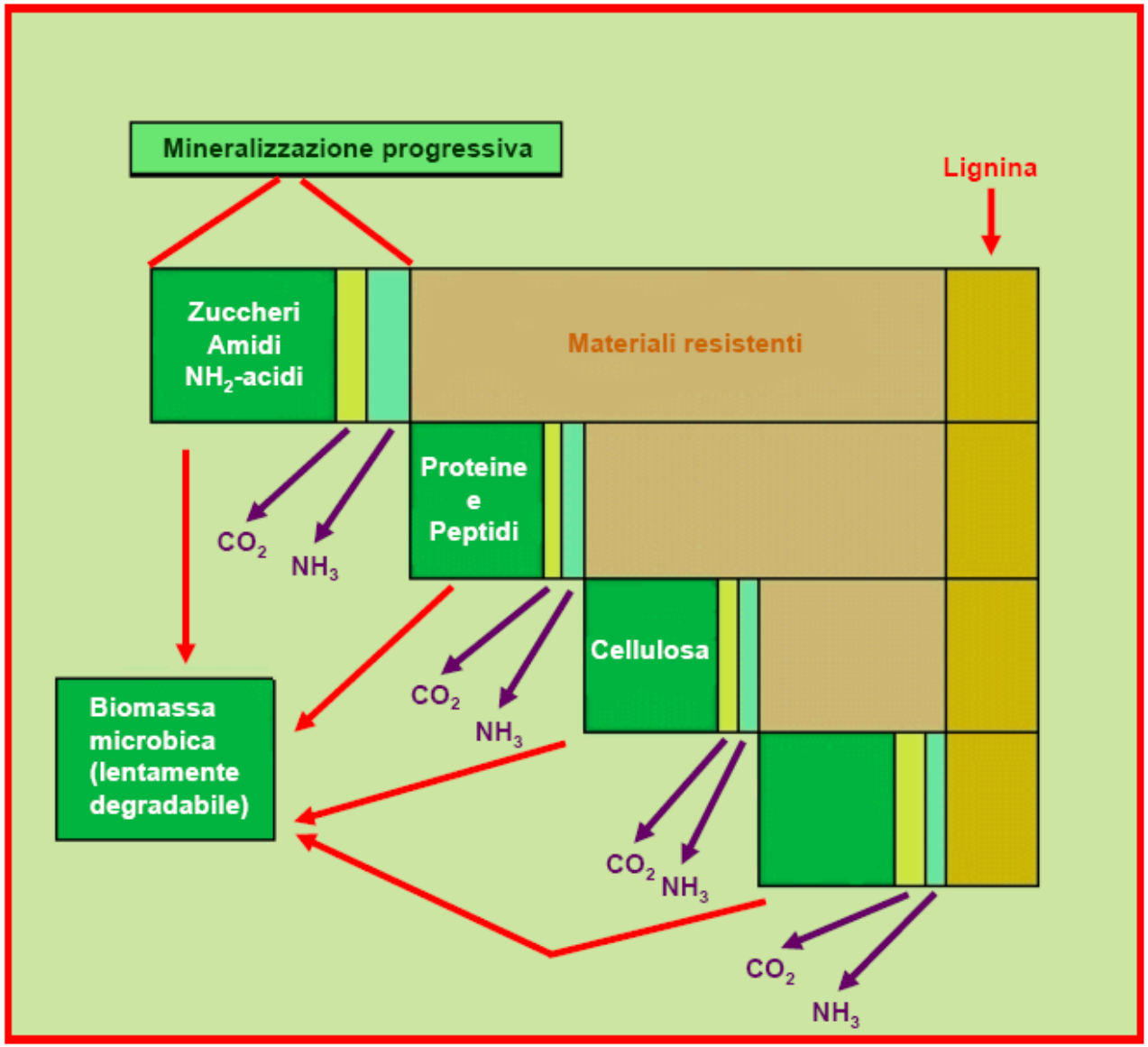
È un processo di degradazione ossidativa della S.O.
È mediato da microrganismi.
produzione finale di H_2O, ceneri e
E' particolarmente spinta qua
clima è caldo e piovoso.
Tale processo è tipico della
laterizzazione.

UMIFICAZIONE

È processo ossidativo.
È mediato da microrganismi
C a di due fasi:
na degradativa simile al processo
mineralizzazione l'altra di sintesi.
quando la temperatura è
sa e la piovosità è media.
sso è tipico delle *terre nere*
zems).

FERMENTAZIONE

È un processo di degradazione riduttiva della S.O. È mediato da microrganismi.
produzione di CH4, elementi ridotti e sulfuri.
Avviene in condizioni anaerobiche in terreni saturi d'acqua.
Tale processo è tipico della *gleyficazione*.



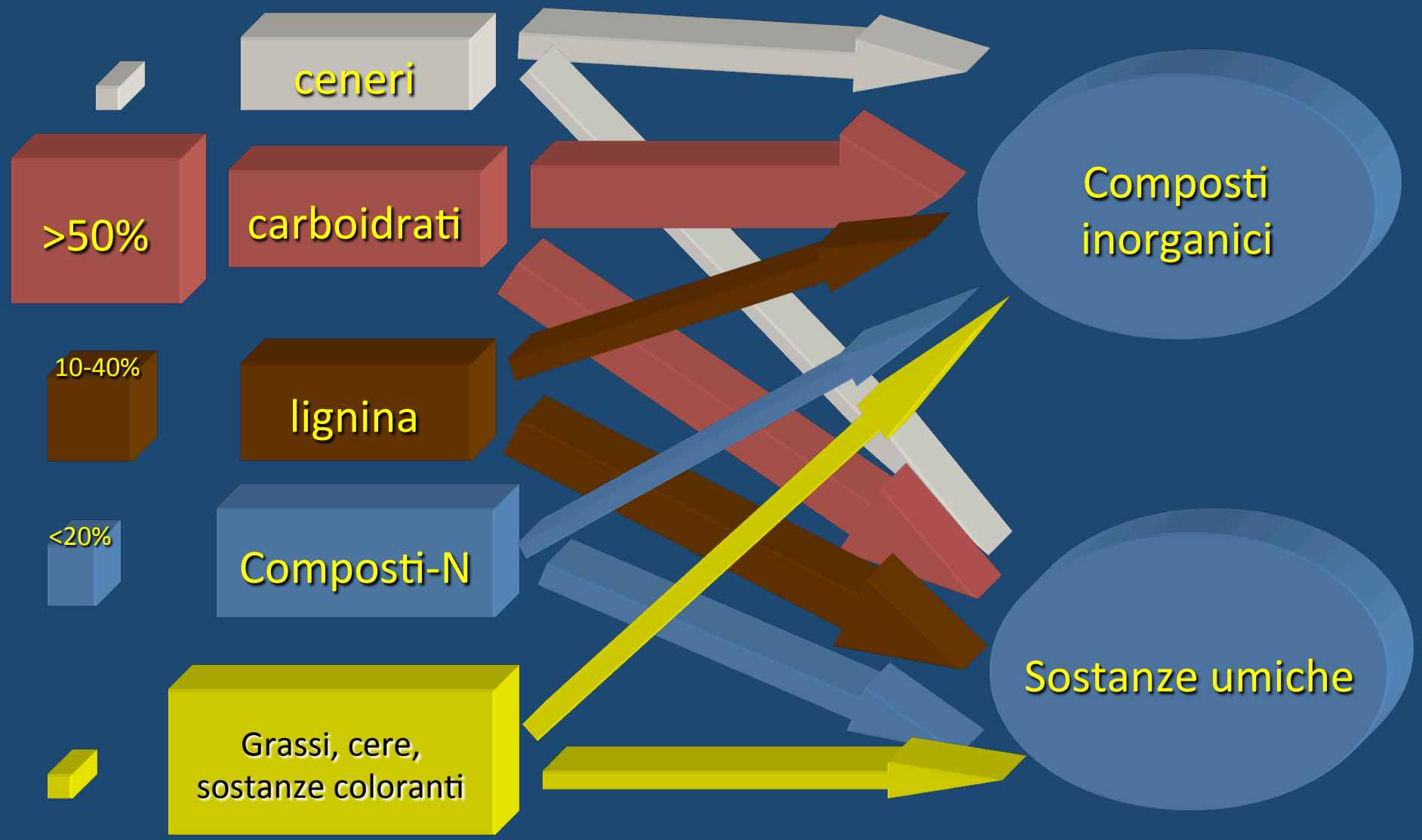
Mineralizzazione progressiva di residui vegetali

Esempio di tempi di dimezzamento delle principali frazioni della S.O. secondo un'esperienza decennale di Jenkinson e Rayner (Soil Science 123: 298, 1977)

	Tempo di dimezzamento (anni)
Apporti organici facilmente degradabili	0.165
Apporti organici resistenti alla degradazione	2.310
Sostanza organica negli organismi viventi	1.690
Sostanza organica stabilizzata fisicamente	49.500
Sostanza organica stabilizzata chimicamente	1980.000

TURN-OVER della S.O.: tempo necessario per demolire il 50 % della sostanza organica.

Mineralizzazione e umificazione dei materiali organici originali (Schroeder, 1984).



Confronto tra la composizione di residui vegetali e quella delle sostanze umiche

	Residui vegetali	Sostanze umificate
Carboidrati (%SS)	30-80	5-20
Lignine (%SS)	10-30	40-60
Proteine (%SS)	1-15	2-12
Grassi, cere, resine (%SS)	7-8	2-4

UMIFICAZIONE

TRE TEORIE hanno cercato di descriverne l'evoluzione:

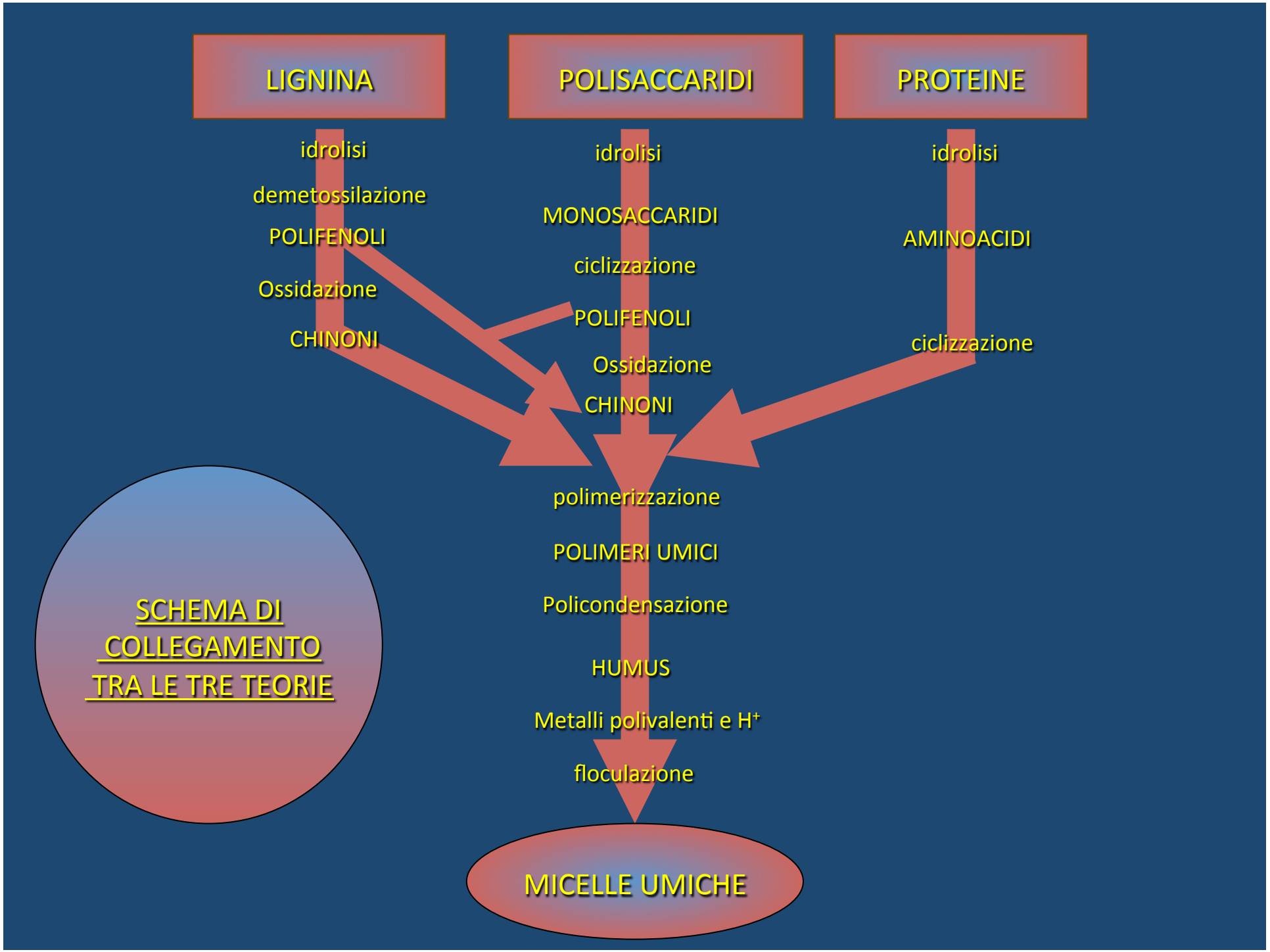
WAKSMANN (1936): le sostanze umiche sono **complessi ligno-proteici** derivanti dall'interazione della lignina, integra o parzialmente modificata dall'attività microbica, con proteine di origine prevalentemente microbiche. La successiva interazione di questi nuclei ligno-proteici con i vari composti di origine vegetale microbica e animale e i metalli provenienti dal suolo porterebbe alla formazione delle sostanze umiche.

KONONOVA (1963): il processo consta di tre fasi:

- l'**idrolisi** di tutti i polimeri organici
- la **condensazione** e **polimerizzazione** delle unità molecolari formatesi con ruolo secondario della microflora
- l'intervento della **fenolo-ossidasi** che catalizza la trasformazione dei prodotti fenolici in chinonici

SWABY e LADD (1966): il processo consta di due fasi:

- l'attività degli enzimi idrolitici
- le polimerizzazioni chimiche innescate da reazioni tipiche, come quella dei chinoni con gli aminoacidi


LIGNINA
POLISACCARIDI
PROTEINE
idrolisi
demetossilazione
POLIFENOLI
Ossidazione
CHINONI
idrolisi
MONOSACCARIDI
ciclizzazione
POLIFENOLI
Ossidazione
CHINONI
idrolisi
AMINOACIDI
ciclizzazione
polimerizzazione
POLIMERI UMICI
Policondensazione
HUMUS
Metalli polivalenti e H+
floculazione
MICELLE UMICHE
SCHEMA DI COLLEGAMENTO TRA LE TRE TEORIE

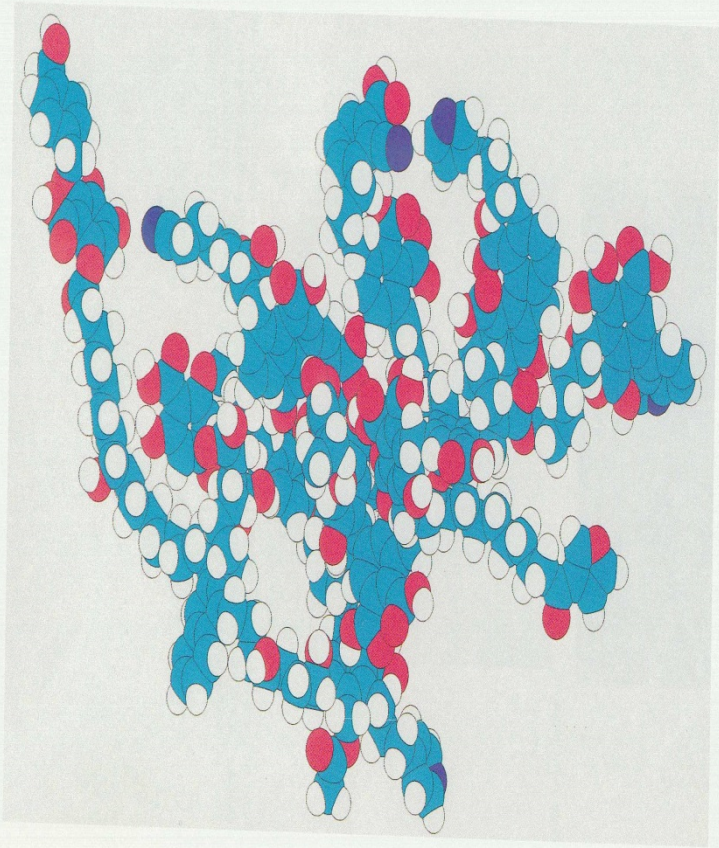


Plate 8–1. Three-dimensional chemical structure of humic acids (Schnitzer & Schulten, 1995). Element colors are: H (white); C (light blue); O (red); N (dark blue).

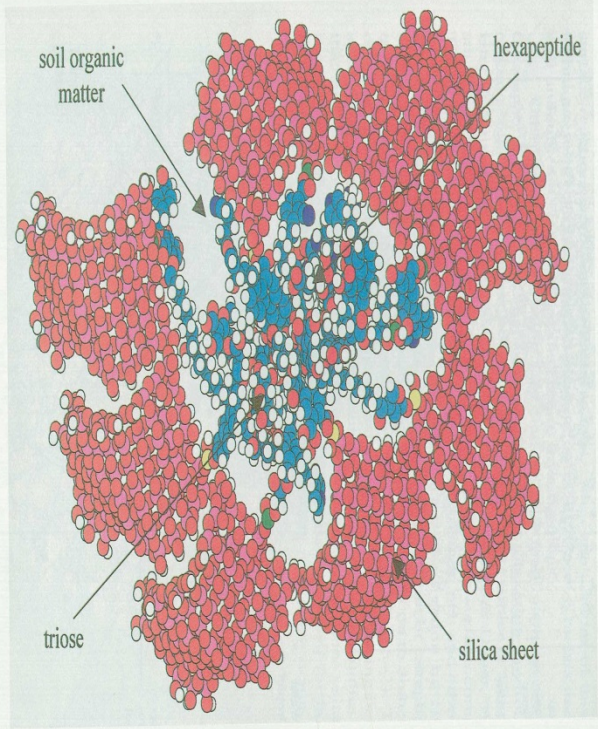


Plate 8–3. Three-dimensional structure of a model soil particle: Color plot of the soil surface consisting of the humic acids (cf. Plate 8–1), a triose, a hexapeptide, five Fe^{3+} and four Al^{3+} cations, and eight silica sheets. The humic–mineral complex (3196 atoms) is bound to the silica particles by four trivalent Fe bridges and four Al^{3+} bridges. The fifth Fe cation is still available for mineral surface attachment and bonding. For element colors see Plates 8–1 and 8–2, plus Si (violet), Al (yellow), and Fe (green) (Schulten, 1997, unpublished data).

CARBONIO

OSSIGENO

AZOTO

IDROGENO

Schulten ha inoltre presentato il primo esempio di **nanochimica** (= studio di processi a livello atomico) riportando l'intrappolamento e la formazione di legami tra una molecola di atrazina e un complesso umico organo-minerale (bianco = H; azzurro = C; rosso = O; blu = N; viola = Si; verde = Cl).

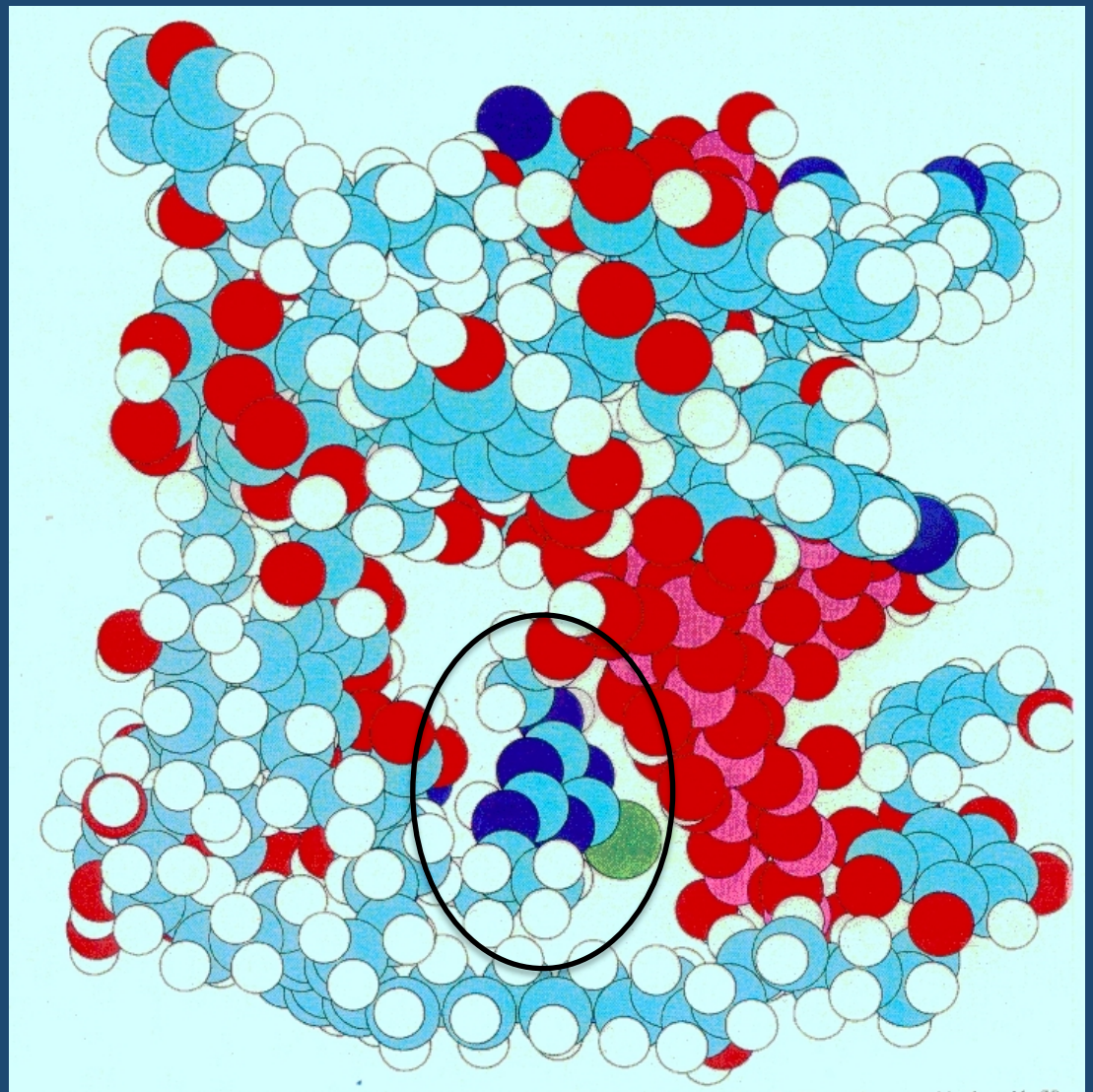
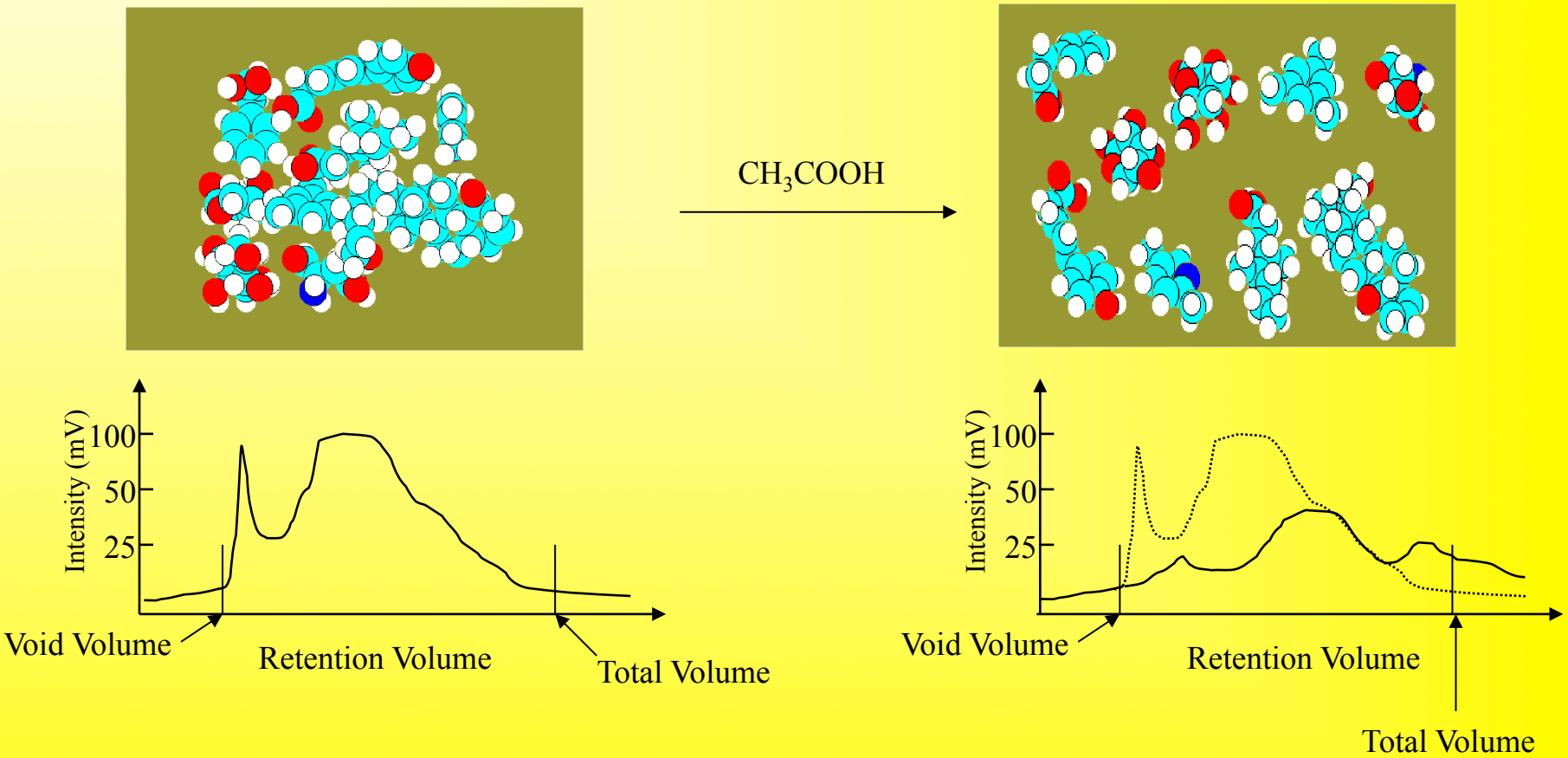


Fig. 9. Result of atrazine transport into the 3D structural model of an organo-mineral complex in soil with atrazine trapped in the voids (V)

The new hypothesis of humus chemical nature

Soil humic substances, rather than being macropolymers as previously described, act as supramolecular self-associations of heterogeneous and relatively small molecules stabilized by weak bonds (H-bonds, van der Waals, π-π, CH- π) in fragile conformations.

THE SUPRAMOLECULAR MODEL OF NATURAL ORGANIC MATTER



Piccolo et al., **1996**. *European Journal of Soil Science*, 47:319-328

Piccolo. **2002**. *Advances in Agronomy*, 75:57-134

THE CONCEPT OF HUMIFICATION

Humification in soil can be considered as a two-step process of **(1)** biodegradation of dead-cells components **(2)** self-aggregation of hydrophobic products resisting biodegradation.

In light of the **supramolecular model**, one needs **not** to invoke the formation of new covalent bonds as a degree of humification. process that leads to the production of humus.

Humification is the progressive self-association of hydrophobic molecules that resist biodegradation during wet/dry cycles.

The suprastructures are thermodinamically separated by the water medium and **adsorbed on the surfaces of soil minerals** and/or other pre-existing humic aggregates. The exclusion from water means exclusion from microbial degradation leading to long-term persistence of humic matter in soil.

Tabella: Proprietà generali dell'humus e suoi effetti sul terreno (Stevenson, 1982)

PROPRIETA'	OSSERVAZIONI	EFFETTO SUL TERRENO
Colore	Il tipico colore scuro di molti suoli è dovuto alla presenza di sostanza umica	Facilita il riscaldamento
Ritenzione idrica	L'humus può trattenere fino a 20 volte il suo peso in acqua	Aiuta ad evitare l'essiccamento ed il crepacciamento
Combinazione con minerali argillosi	Cementa le particelle del terreno in aggregati	Stabilizza la struttura; consente gli scambi gassosi e aumenta la permeabilità
Chelazione	Forma complessi stabili con Cu, Mn, Zn e altri cationi polivalenti	Migliora la disponibilità di micronutrienti per le piante
Azione tampone	La sostanza umica ha un effetto tampone sul suolo	Aiuta a conservare una reazione uniforme nel terreno
Scambio cationico	Varia da 300 a 1400 meq/100 g suolo s.s.	Dal 20 al 70 % della CSC è determinato dall'humus
Mineralizzazione	La decomposizione dell'humus produce CO_2, acqua e ceneri	E' fonte di elementi nutritivi per le piante
Capacità di combinarsi con molecole organiche	Influisce sulla bioattività, persistenza e biodegradabilità dei fitofarmaci	Modifica la dose di applicazione dei fitofarmaci necessaria per un efficace controllo

Fato della Sostanza Organica Nel Suolo

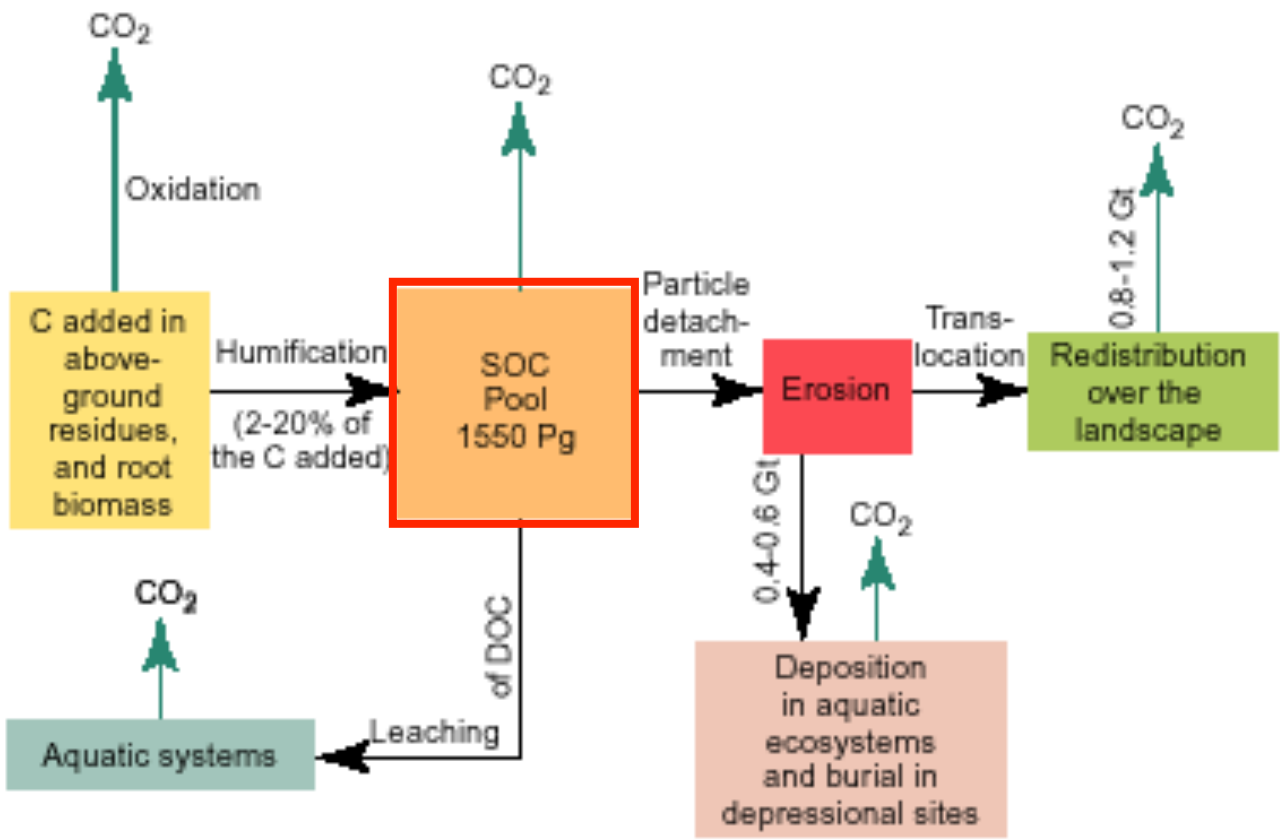
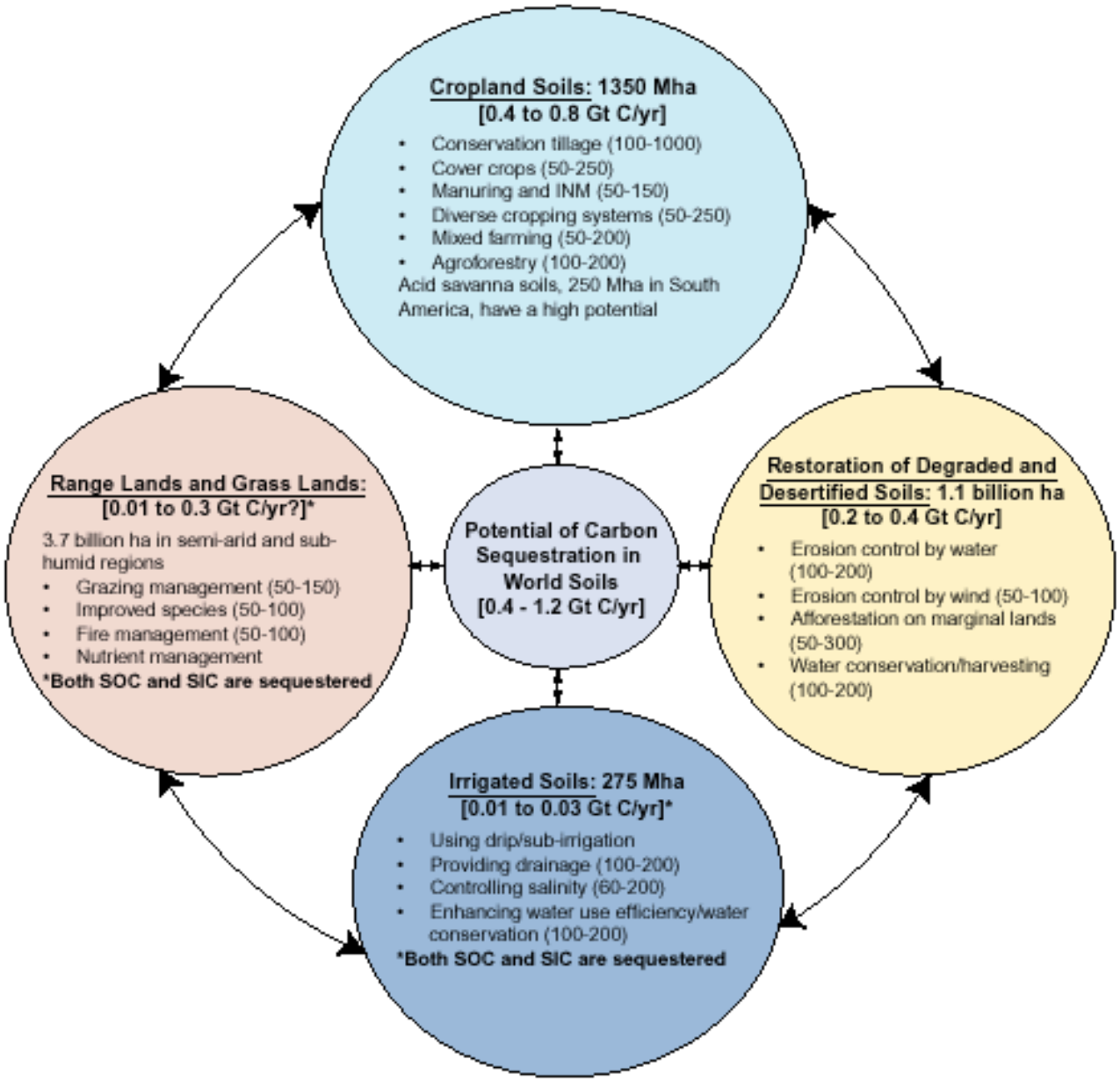
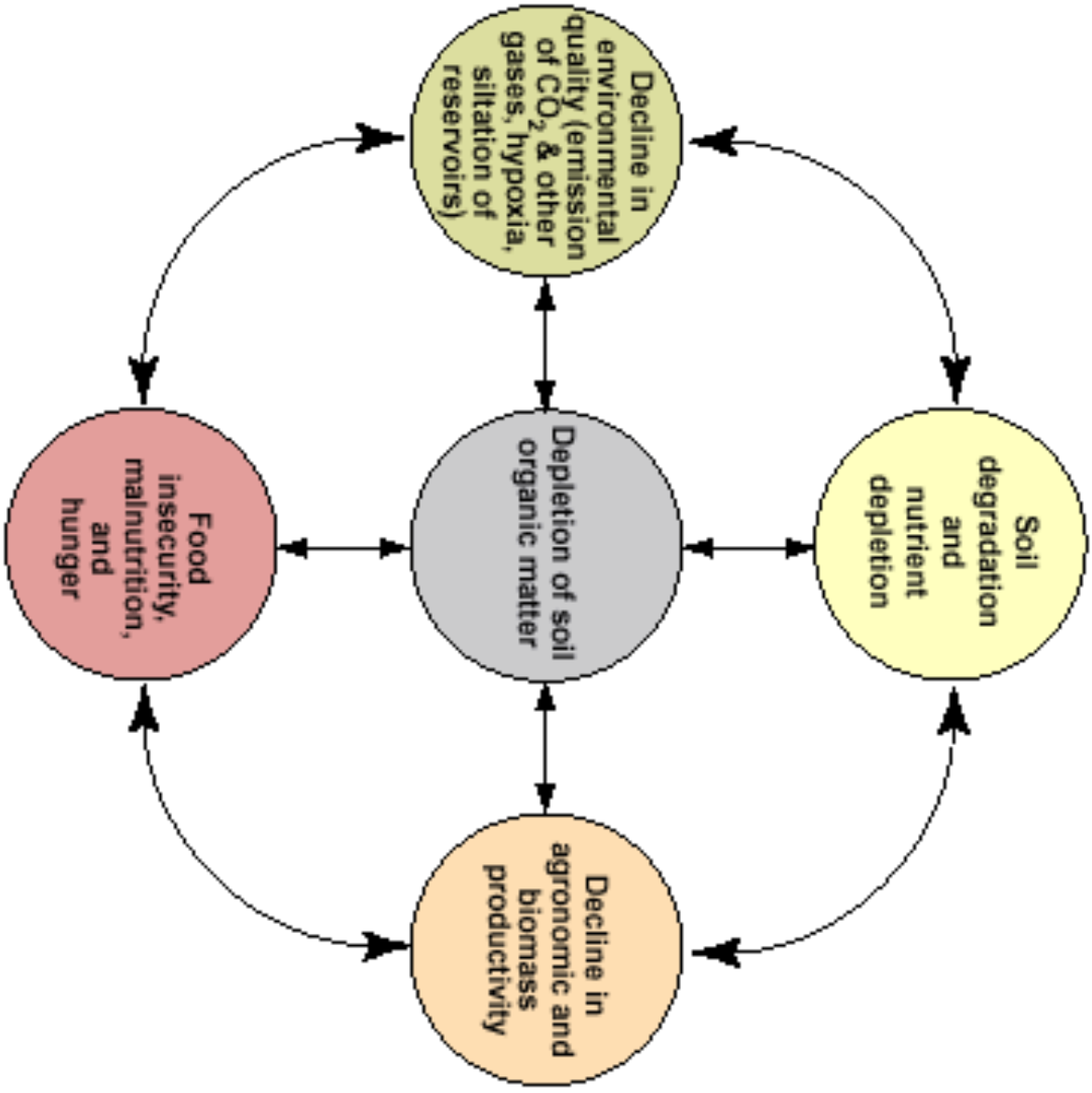


Fig. 1. Processes affecting soil organic carbon (SOC) dynamics. Arrows pointed upward indicate emissions of CO_2 into the atmosphere. There may also be emission of CH_4 under anaerobic conditions, although most well-drained soils are a sink of CH_4. DOC, dissolved organic carbon.

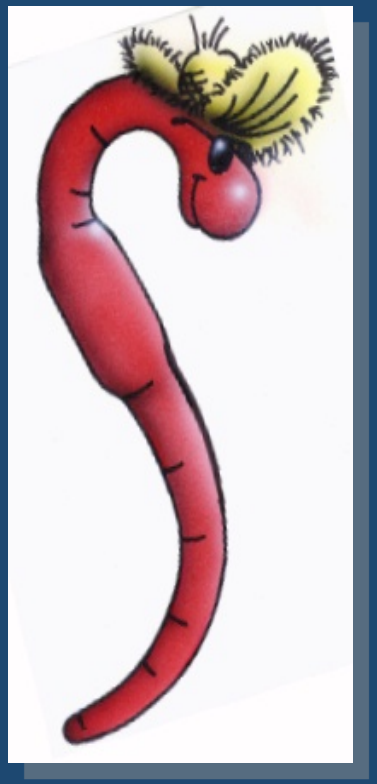
Soil Carbon Sequestration Impacts on Global Climate Change and Food Security R.Lal SCIENCE VOL 304 11 JUNE 2004



Soil Carbon Sequestration Impacts on Global Climate Change and Food Security R.Lal
SCIENCE VOL 304 11 JUNE 2004



Soil Carbon Sequestration Impacts on Global Climate Change and Food Security R.Lal
SCIENCE VOL 304 11 JUNE 2004



GRAZIE PER LA CORTESE ATTENZIONE

Genesi delle sostanze umiche e loro interazione con l'ambiente.
I segnali sostanze umiche-pianta.

Prof.ssa Serenella Nardi
Dott. Andrea Ertani