

Chimica agraria

Introduzione:

La chimica agraria studia il sistema suolo-pianta nei suoi aspetti chimici, biochimici ed ecologici. Gli elementi più abbondanti sulla crosta terrestre sono (in ordine di abbondanza): Ossigeno, Silicio, Alluminio, Ferro, Carbonio, Calcio, Potassio, Sodio, Magnesio. Per le piante gli elementi più importanti sono: Ossigeno, Carbonio, Potassio, Azoto, Fosforo. I nutritivi essenziali sono: N, P, K... S, Ca, Mg... Fe, Mn, Cu, Zn, B, Mo, Cl.

Il 90% delle reazioni avvengono in soluzione. Alcoli, aldeidi, chetoni e acidi carbossilici si trasformano l'uno a nell'altro scambiando energia.

Due colture diverse cresciute fianco a fianco danno o non danno sintomi di clorosi ferrica. Un campo deve produrre molto, ma nel rispetto dell'ambiente. Un campo ha effetto sulle acque vicine, le quali hanno effetto sul mare, sui fiumi, ecc... Un suolo con accumulo di sale in superficie non è adatto a far crescere le piante. Parte di questi fenomeni sono dovuti a cattive scelte agronomiche o a cambiamenti climatici e chimico-fisici del terreno. Bisogna sempre tenere conto delle conseguenze delle proprie scelte.

I costituenti del suolo sono i minerali e la sostanza organica. I componenti delle piante sono le macromolecole. I costituenti del suolo si organizzano per formare i costituenti delle piante. Ioni e molecole cariche possono attraversare le membrane. Si studiano i costituenti e il modo in cui interagiscono per creare le strutture vegetali. Studieremo in particolare la rizosfera: è la zona in cui avviene tutto. Anioni, cationi, ecc possono penetrare nel suolo e interagire, ad esempio modificando il pH. Il suolo è una zona in cui microrganismi e radici competono per il nutrimento.

Anche le cellule vegetali sono compartimentate: c'è una soluzione in cui le molecole si muovono per dare origine a scambi di energia. Le piante e il suolo si modificano a vicenda. Le piante possono allungare le radici per prendersi i nutritivi laddove essi sono o possono emettere dalle radici grande quantità di sostanza organica o modificare il pH del suolo. Possono rispondere alle condizioni ambientali modificandole a loro piacimento. Un agronomo può accelerare o migliorare queste funzioni della pianta, o sfruttare le caratteristiche delle singole specie per aiutarne altre. Se i cationi lasciano il rizopiano e vanno in soluzione, a seconda del pH del suolo possono precipitare nella fase solida o arrivare nel vegetale. La pianta può intervenire sugli organismi e può escludere proteine o enzimi. Si trova in un ambiente in cui c'è tanta superficie solida. Può perdere velocità o accelerare.

Il suolo:

Il suolo è un corpo naturale: si trova all'interfaccia tra litosfera, idrosfera e atmosfera. Tra questi, è il sistema più tamponato (in grado di modificare la concentrazione delle sostanze con cui è a contatto).

- E' capace di sostenere la vita delle piante, è costituito da particelle minerali ed organiche, si forma dall'alterazione della roccia madre e dalla trasformazione biologica e biochimica dei residui organici.
- Dal suolo le piante ricavano acqua, aria ed elementi nutritivi. (Dall'atmosfera l'energia luminosa e la CO₂ necessaria per la sintesi delle sostanze organiche).

I suoli sono molto variabili perché hanno interazioni diverse. E' il comparto ambientale più in grado di mantenere le sue caratteristiche anche in seguito ad aggiunte o sottrazioni importanti di sostanze. Cambiare la composizione e la concentrazione delle sostanze nel suolo è difficile. La sostanza solida tende ad opporsi. È capace di sostenere la vita delle piante. La fase solida del suolo è costituita da due grandi frazioni: minerale e organica. La roccia madre non ha sostanza organica. La fase minerale c'è nelle rocce e nel suolo.

La fase organica deriva da residui organici animali o vegetali messi nel suolo. La formazione del suolo mischia vari fattori: clima, roccia madre, topografia, tempo e organismi viventi sul suolo. Dalla stessa roccia madre si possono perciò sviluppare suoli anche molto diversi. Un suolo si forma molto lentamente. Tasso medio di 1 mm ogni 200-400 anni (12 t/ha/y), ma i suoli agricoli sono persi da 10 a 40 volte più in fretta del loro ripristino naturale: perdiamo 6 milioni di ha/y (0.5%/y). La formazione del suolo dipende dall'interazione di:

- Clima (temperatura, piovosità, vento)
- Topografia (Pendenza, esposizione)
- Attività biologica (Microflora e microfauna)
- Roccia madre
- Tempo

che provocano: input e output di materia e energia.

In un terreno ad altitudini maggiori si ha perdita di particolato solido contenente nutritivi che va ad accumularsi in basso. La foglia che cade al suolo ha una certa composizione. I minerali si trasformano, molto più lentamente, in altri minerali. Le traslocazioni: ci sono fasi solide o liquide che non lasciano il suolo ma vi si muovono all'interno. Per esempio il lombrico trasporta sostanze da una parte all'altra del suolo. L'acqua contiene particolato sospeso che scende lungo il profilo e trova una zona dove i pori del suolo sono più fini e si accumula lì. Tutti questi eventi, sotto la spinta di fattori come il clima, danno

origine all'enorme varietà di suoli che esistono. Il clima è il fattore pedogenetico più importante; agisce attraverso variazioni di umidità e temperatura.

L'acqua partecipa alla maggioranza dei processi fisici, chimici e biologici del suolo. E' una molecola polare che fa legami polari. La polarità fa sì che l'acqua si leghi alla superficie solida del suolo tanto che neanche il calore riesce quasi a spezzare questo legame. Anche noi siamo fatti di acqua. Il suolo è pieno d'acqua. I processi più importanti avvengono in soluzione acquosa. Ogni essere vivente ha un range di temperatura ideale. Le proteine a una certa temperatura si denaturano. Tutti i processi fisico-chimici sono molto influenzati dalla temperatura. Le molecole si muovono a una velocità proporzionale al quadrato della temperatura: più fa caldo più la reazione è rapida. Nei climi più freddi la sostanza organica si degrada meno facilmente.

La topografia dà un microclima diverso a seconda dell'altitudine o dell'esposizione. Quota, esposizione e pendenza influenzano:

- Microclima (sviluppo vegetativo)
- Relazioni suolo-acqua
- Profondità della falda
- Erosione
- Morfologia del suolo

L'acqua tende a scendere nel fondovalle. La profondità della falda è diversa a seconda della topografia. L'erosione segue il processo dall'alto verso il basso. L'attività biologica nel suolo è dovuta a piante e microrganismi. Le piante asportano nutrienti, ma aggiungono sostanza organica. Gli agronomi fanno crescere il mais e asportano il raccolto: si asportano elementi dal terreno. Ma le piante fotosintetizzano. Una parte importante dei composti sintetizzati vengono immessi nel suolo. Le piante sono un mezzo per diminuire la CO₂ nell'atmosfera.

MICROORGANISMI: (batteri, funghi ed actinomiceti) influenzano la decomposizione e la sintesi dei componenti organici ed inorganici del suolo.

MICRO E MACRO FAUNA. (nematodi, lombrichi, etc.) influenzano la pedogenesi e la fertilità del suolo con i loro movimenti, con la secrezione di materiale organico, apportando sostanza organica alla loro morte. I microrganismi influenzano la decomposizione della sostanza organica. Sintetizzano componenti organici ma anche inorganici. Prendono l'azoto presente in una proteina e lo trasformano in Nitrato, ammonio, NO. Prendono composti organici e li trasformano in inorganici.

ROCCIA MADRE. È la matrice litologica del suolo, la sua composizione mineralogica influenza la composizione elementare del suolo: il suo effetto è preponderante soprattutto all'inizio della pedogenesi (processo di formazione del suolo) con il procedere dei processi di alterazione dei minerali della roccia, le caratteristiche iniziali si perdono a favore di quelle indotte dagli altri fattori - soprattutto climatici - e le proprietà della fase minerale del suolo vengono a dipendere da quelle dei nuovi minerali che si formano. Nel nostro clima, la presenza di carbonati tende a diminuire con il procedere dell'evoluzione del suolo, rendendolo meno basico e differenziandolo dal materiale d'origine. Un suolo che si è sviluppato su carbonato di calcio e magnesio ha roccia madre molto semplice. Se nella roccia madre c'è poco silicio, nel suolo ci sarà poco silicio. Cromo e nichel sono tossici. Se nella roccia madre ci sono, nel suolo non si svilupperanno molte piante. Man mano che va avanti diventa più importante l'impatto delle condizioni esterne. L'acqua acidulata tende a sciogliere i carbonati, perciò essi si trovano di più in profondità.

SUOLI RECENTI. Formatosi nelle condizioni climatiche ancora dominanti e quindi vicini alla stabilità (CLIMAX).

SUOLI RELITTO. Hanno raggiunto il Climax in epoche passate e sono modificati da nuove condizioni climatiche.

SUOLI SEPOLTI. Ricoperti da accumuli hanno interrotto il processo evolutivo e mantengono le loro proprietà.

I suoli sepolti si formano per sconvolgimenti naturali. Vengono seppelliti orizzonti pieni di sostanza organica (terremoti, frane, eruzioni vulcaniche, ecc). La quantità di residui immessi nel suolo è enorme: letamazione, compostaggio, sovescio,... Nel suolo arriva una grande quantità di sostanze che vengono trasformate. Il suolo filtra l'acqua di falda. Il cesio radioattivo si è sedimentato nei suoi piemontesi nel 1985 dopo l'esplosione di Chèrnobyl. Per fortuna è immobilizzato nel suolo, perciò non ce lo beviamo. Scende di 1 cm l'anno. Prima che arriva alla falda ci va un po'. Il suolo decompone composti organici e anche erbicidi... è il più grande serbatoio di carbonio organico della biosfera. Ha anche funzioni socio-economiche spesso in contrasto con quelle agricole.

Funzioni ECOLOGICHE del suolo:

- Base della vita e habitat per uomo, animali, piante, microorganism
- Produzione di biomassa (cibo, foraggi, energie rinnovabili e materie prime)
- Capacità di filtrare e tamponare composti naturali e xenobiotici (protezione delle falde, delle catene alimentari, delle biodiversità)
- Capacità di decomporre e trasformare composti organici naturali e xenobiotici attraverso la sua attività biochimica e chimica.

- E' serbatoio del C organico nella biosfera.

Funzioni SOCIO-ECONOMICHE:

- Supporto agli insediamenti umani (case, industrie, infrastrutture e ricreazione) e allo smaltimento dei rifiuti
- Fonte di materiali, incluse le acque
- Protezione e conservazione del patrimonio culturale, paleontologico e archeologico.

Nel suolo ci sono diversi orizzonti. Gli orizzonti sono tantissimi. Orizzonte A: minerale superficiale. Accumulo di sostanza organica indecomposta. Se il suolo è lavorato si mette un predice: Ap. E l'orizzonte minerale impoverito. Da A l'acqua scende verso E dove prevale l'eluviazione: vanno via i nutrienti. Nel l'orizzonte b si accumula argilla, carbonati, gesso. La porosità è più fine. Si accumula materiale più fine. Diventa compatto e l'acqua fatica a scendere. L'acqua può ristagnare. Ci possono essere processi ossido riduttivi. Pedicure diversi a seconda delle caratteristiche. Sotto B c'è C non è roccia madre. E suolo poco alterato. R è la roccia madre. Ci sono tante possibili transizioni: bt, ac....La chimica agraria studia il sistema suolo-pianta nei suoi aspetti chimici, biochimici ed ecologici. Nutrienti essenziali: N, P, K, S, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, B, Mo, Cl.

Pedosfera: è la parte più superficiale della crosta terrestre in cui le radici delle piante penetrano e trovano nutrimento e sostegno. È un continuum di suoli presente sulla crosta terrestre.

Pedon: è il più piccolo volume di pedosfera che può essere definito suolo: consente la descrizione delle proprietà di ciascuna unità pedologica e offre la possibilità di prelevare campioni che possano rappresentarla.

Polipedon: è un gruppo di pedon simili contigui.

Profilo: sezione verticale del suolo, che permette di studiare tutte le caratteristiche degli orizzonti che lo costituiscono.

Orizzonte: è uno strato di suolo approssimativamente parallelo alla superficie, che possiede specifiche e caratteristiche proprietà chimiche, fisiche e biologiche, risultato dei processi di formazione del suolo.

NOTAZIONE DEGLI ORIZZONTI

- **O** Orizzonte superficiale in cui domina la sostanza organica
- **A** Orizzonte minerale superficiale, eventualmente sottostante un O, interessato da un accumulo di sostanza organica decomposta
- **E** Orizzonte minerale impoverito (eluviale)

- **B** Orizzonte minerale presente al di sotto di un **A**, un **E** o un **O**, e caratterizzato da una perdita della struttura della roccia originaria e dall'accumulo di argille, carbonato, gesso o silice
- **C** Orizzonte minerale diverso dalla roccia madre, ma poco pedogenizzato
- **R** Roccia con scarsa o nulla evidenza di una pedogenesi.

Transizioni: orizzonti in cui prevalgono le proprietà di un orizzonte principale, ma che hanno in via subordinata anche caratteri tipici di un altro orizzonte. Per esempio: **AB**, **EB**, **BE**, **BC**.

Pedogenesi:

• Il termine pedogenesi indica tutti i fenomeni e i processi che sono alla base della formazione e dell'evoluzione di un suolo con le sue caratteristiche morfologiche, e proprietà mineralogiche, chimiche, fisiche e biologiche che lo rendono habitat natural per una specifica associazione vegetale.

• Nella pedogenesi molto spesso solo alcuni processi prevalgono e rappresentano nel loro insieme il processo pedogenetico di base.

Il fattore pedogenetico più importante è la roccia madre, poi viene il clima. Il suolo è un mezzo di produzione della biomassa. E' un mezzo di protezione degli altri comparti ambientali.

Protezione della qualità delle acque e dell'aria. Può avere effetti positivi o negativi molto prorompenti. Il suolo può assumere aspetti completamente diversi. Ha una varietà enorme anche al suo interno; non è affatto omogeneo. Quarzo, fase minerale, fase organica,.... In un cucchiaino di suolo setacciato ci sono più esseri viventi che a New York. Per descrivere il suolo bisogna tenere presente tutta la zona, che può essere suddivisa in varie zone omogenee, che rappresentano un polipeton. All'interno di un polipeton possiamo considerare un rettangolo di pedon, da cui si possono identificare zone omogenee con delimitazioni (orizzonti).

Eluviazione: l'acqua che scende trascina verso il basso ioni e particolato solido. Tutti i fenomeni e i processi che sono alla base della formazione del suolo si chiamano pedogenesi. Spesso ci sono alcuni processi che prevalgono. Ad esempio nei nostri suolo prevalgono i processi di lisciviazione (l'acqua tende a scendere lungo il profilo del suolo, con dentro disciolti i sali più solubili; tende a depauperare, impoverire gli orizzonti del suolo). In Sicilia l'acqua invece sale verso l'alto, i sali salgono in superficie e possono causare croste superficiali di cloruro di sodio.

Il carbonato di calcio reagisce con l'acido per dare biossido di carbonio. Da una certa profondità in giù c'è il carbonato di calcio. Questa è un'esperienza diretta del fatto che la lisciviazione è il processo principale. Il pH è più acido in su è più basico in profondità. La funzione del suolo non si può quantificare nella sua interezza su tutto il pianeta. Un possibile input di particelle solide su suolo: polvere, sedimenti fluviali,.... dai disastri (terremoto, frane, tempeste di sabbia, erosione provocata dal vento,....). In pendenza le particelle solide più fini tendono a scendere verso il basso. Il suolo riceve acqua tramite precipitazioni o irrigazioni. Nell'acqua ci sono sempre dei soluti (piogge acide, ammendanti, fertilizzanti, ...). La sostanza organica viene da cadaveri, deiezioni animali, residui vegetali di ogni tipo. Nel suolo la sostanza organica può trasformarsi in sostanza organica: humus. I minerali primari che derivano dalla roccia madre si trasformano in minerali secondari, composti ionici di varia natura. argille e ioni possono

muoversi verso il basso o verso l'alto, a seconda del processo pedogenetico. I composti umici sono particelle solide di dimensioni inferiori ai 2 micron. Queste tendono a muoversi verso il basso. Dal suolo escono particelle solide, ad esempio per erosione, per irrigazione; esce CO_2 ; tramite la fotosintesi si trasforma CO_2 in composti organici, diventa residuo vegetale, si trasforma in humus, interagisce con il suolo e si fissa. Con le lavorazioni si fa in modo che i microrganismi ossidino la sostanza organica del suolo a CO_2 (processo inverso della fotosintesi). Respirazione e ossidazione provocano la fuoriuscita di CO_2 dal suolo. Geotermica: riscaldamento dalla parte centrale del pianeta. Energia radiante: del sole. Formazione della struttura: organizzazione spaziale delle particelle di suolo. Essenziale per mantenere un suolo fertile. Le particelle solide sono o no aggregate tra loro per formare parti più compatte e parti meno compatte. Quando piove un soluto va in soluzione, scende nel suolo e si immobilizza. I suoli napoletani sono fertilissimi; quando la stagione diventa secca si asciugano e si formano delle crepe che possono arrivare a un metro di profondità. La sostanza organica della busa può essere interrata e finire nella crepa, facendo andare la sostanza organica anche in profondità. Il materiale più fine si accumula verso il basso. Il suolo si misura in metro cubi o in ettari. Dato un metro cubo di suolo, mezzo metro cubo è fatto di fasi solide (minerali, humus, radici, organismi) l'altra metà è fatta di pori, in cui ci può essere acqua o aria (quelli più grandi sono pieni d'aria). La fase solida per la stragrande maggioranza è fatta di particelle minerali. La percentuale di humus, radici e organismi dipende dal tipo di suolo (parte del mondo) e dall'orizzonte che si considera. Nel Piemonte la fase solida organica è circa il 2-3%. Componenti del suolo: minerali, sostanza organica, acqua e aria. I minerali sono responsabili della stabilità meccanica, delle proprietà fisiche e chimiche. La sostanza organica regola proprietà fisiche chimiche e biologiche del suolo. L'acqua può arrivare dal basso per risalita capillare della falda. E' responsabile dell'idratazione dei solidi, del trasporto dei nutritivi e delle sostanze tossiche. Nell'acqua avvengono il 99% delle reazioni chimiche di suolo. L'aria arriva dall'atmosfera e contiene il 21% di ossigeno; arriva nei pori del suolo, ossigenandolo. L'ossigeno è il primo reattivo, con l'acqua, presente nel suolo. Nel suolo si consuma ossigeno e si produce CO_2 . L'ammoniaca può essere ossidata a N_2 ed NO che si volatilizzano. Ciò causa perdita di nutrimento per le piante e perdita di reddito. Sono anche gas che provocano l'effetto serra. Ossidazione e trasporto dei gas avvengono nell'acqua. $\text{mg/kg} = \text{ppm} = 1 \text{mg} / 1 \text{ milione di mg}$. $\% = 1 \text{mg} / 100 \text{mg}$. $\text{Ppm} / 10000 = \%$.

TABELLA: ossigeno è il 49% del suolo (490000 ppm). Gli elementi chimici naturali sono 92. La crosta terrestre per gli agronomi è identica alla composizione della roccia madre; sono equivalenti. Carbonio è il 2,5% del suolo, ma il suo contenuto è 100 volte inferiore nella crosta terrestre; stesso discorso si può fare per l'azoto che è il 0,2% del suolo. Il carbonio nel suolo è derivato dalla fotosintesi. L'azoto arriva nel suolo tramite l'azoto fissazione ad opera dei microrganismi. L'atomo di carbonio del glucosio ha stato di ossidazione 0. C'è circa 10 volte carbonio rispetto all'azoto. Il carbonio presente nella crosta terrestre c'è negli idrocarburi (il materiale organico sepolto in profondità dopo cataclismi, si trasforma in assenza di ossigeno

dando idrocarburi in ambiente riducente). Di fosforo ce n'è di più nella crosta che nel suolo; come anche alluminio, ferro, calcio, potassio....tutti i minerali del suolo derivano dalla roccia madre. Il 75% della crosta terrestre è fatto da ossigeno e silicio. Il 98,2% della crosta terrestre è fatta da 8 elementi con concentrazione superiore all'1% (ossigeno, silicio, alluminio, ferro, calcio, potassio, sodio e magnesio). Tutti gli altri elementi compongono l'1,8% della crosta. Questi stessi 8 elementi costituiscono il 96-97% del suolo. I minerali più importanti saranno quindi i silicati, gli alluminio-silicati, gli ossidi di ferro e alluminio. (Da sapere a memoria gli 8 elementi!!).

I macro nutritivi sono: potassio, azoto e fosforo. Di azoto e fosforo nel suolo ce n'è poco, per questo gli agronomi devono aggiungerne. Altri nutritivi: zolfo, calcio, magnesio, ferro, manganese, rame, zinco, boro e molibdeno. La composizione chimica della pianta è molto diversa quindi da quella del suolo. Ci sono anioni e cationi che stanno nell'acqua e altri che stanno nel suolo e nella crosta; questo perché alcuni danno sali solubili e altri danno sali meno solubili. Ad esempio l'alluminio non c'è nell'acqua perché è poco solubile. I composti poco solubili sono quelli su cui noi camminiamo, che formano la crosta e il suolo, come i silicati, i sali di alluminio, di ferro,.... La pianta prende i nutritivi dalla fase liquida del suolo, quella in soluzione, quindi è importante la mobilità degli ioni.

La formazione del suolo (S):

$$S = f(A, R, T1, T2)$$

- A = Input di materia ed energia
- R = output di materia ed energia
- T1 = trasformazioni interne
- T2 = traslocazioni interne

Input: Particelle solide, acqua e soluti, sostanza organica

Output: Particelle solide, acqua e soluti, H_4SiO_4 , CO_2

TRASFORMAZIONE: Sostanza organica → humus; Minerali primari → Humus, Ossidi, Minerali argillosi, ioni, H_4SiO_4 .

TRASLOCAZIONE: composti umici, minerali argillosi, ioni, H_4SiO_4 .

Input ed output di materia e di energia (A, R):

- movimenti gravitativi superficiali in fase solida e/o liquida (seppellimento o troncamento)
- accumulo sedimentario od erosione superficiale idrica od eolica
- accumulo di sostanza organica
- apporto ed asporto di solute
- input di acqua
- evapotraspirazione
- Input di energia geotermica
- Input di energia radiante
- Albedo

Processi di trasformazione interne o "IN SITU" (T1):

- alterazione o weathering dei minerali primari (dissoluzione, idrolisi, ossido-riduzioni)
- neoformazione di minerali secondary
- decomposizione e trasformazione biotica ed abiotica della sostanza organica
- formazione della struttura

Processi di traslocazione interna di materiali (T2): Sono legati ad agenti esogeni e/o endogeni che non provocano aggiunte o perdite dal sistema. Tutti i processi prevedono una fase di mobilizzazione, una di trasporto ed una di immobilizzazione:

- movimenti dell'acqua
- movimento di materiali per alternanza secco/umido e gelo/disgelo
- dislocamento di materiali come soluti o come solidi
- selezione di materiali per dimensioni
- rimescolamento biotico o antropico di materiali

LA MOBILITÀ DEGLI IONI. I prodotti dei processi di decomposizione possono:

- essere allontanati dall'ambiente di pedogenesi come ioni o particelle colloidali disperse;
- partecipare a cicli biogeochimici o formare minerali secondari quali fillosilicati e ossidi e idrossidi (minerali argillosi).

La mobilità degli ioni risulta funzione del potenziale ionico, (rapporto tra carica ionica (z) e raggio ionico (r)). Il potenziale ionico è misura della densità di carica (carica ionica per unità di superficie), il comportamento dei diversi ioni in soluzione risulta funzione della capacità di ciascuno di essi di attrarre molecole d'acqua.

Gli ioni con potenziale ionico uguale o inferiore a 30 sono capaci di circondarsi di molecole d'acqua non distorte, risultano solubili e facilmente lisciviabili.

Gli ioni con potenziale ionico compreso tra 30 e 95 attraggono tanto fortemente l'atomo di ossigeno di ciascuna molecola d'acqua da indebolire il legame covalente O-H e provocare l'allontanamento di uno ione H⁺. Questi ioni precipitano come idrossidi, restano nell'ambiente di alterazione, e partecipano alla neogenesi dei minerali argillosi.

- Gli ioni con potenziale ionico maggiore di 95 inducono rimozione completa di entrambi gli ioni H⁺ dalla molecola d'acqua e formano con l'ossigeno ossianioni solubili.

Ossigeno e spicchio danno anioni (anione ossido e anione silicato), gli altri 6 elementi della crosta danno cationi (Al³⁺, Fe³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺). I prodotti dei processi di decomposizione possono essere allontanati dai processi di pedogenesi come ioni o particelle disperse. Vanno a finire in soluzione come anioni o come cationi. Qui possono partecipare a cicli biogeochimici oppure riprecipitano a formare minerali secondari. C'è scritto nel sistema periodico quali elementi prendono una via e quali l'altra: è il rapporto tra la carica ionica e il raggio ionico. Grafico: sulle ordinate c'è il raggio ionico, perciò il cesio è in alto perché è più grande. La carica ionica è lo stato di ossidazione. Quegli elementi con maggiore stato di ossidazione sono quelli che stanno a destra sulla tavola periodica. Gli elementi con bassa densità di carica ionica e con raggio maggiore sono cationi solubili. L'acqua è polare, perciò le sue molecole si

dispongono intorno agli ioni. L'attrazione che esercita uno ione con bassa densità di carica è bassissima. La carica complessiva dell'aggregato acqua-catione è positiva. La particella che sta in soluzione è positiva e grande e non tende a legarsi a nessuno. Restano in soluzione e vanno a finire nell'acqua del mare (sodio). L'azoto ha carica +5 e attira l'ossigeno in modo forte: il legame polare delle molecole d'acqua si rompe e si dissociano i protoni. È un acido forte, sotto forma di anione, non da sali insolubili e se ne va nell'acqua del mare. L'anione che si forma è NO_3^- . Si libera H^+ . Si può fermare HNO_2 : l'acido nitroso. L'alluminio è intermedio. Ha carica +3 ed è più grande. Da $\text{Al}(\text{OH})_3$ che precipita. Gli elementi intermedi sono quelli che formano la crosta terrestre perché sono sali poco solubili che tendono a precipitare. Gli elementi più piccoli e con carica maggiore, come l'azoto, sono anioni complessi solubili. Il trasporto dell'azoto verso il mare deve essere controllato perché può causare inquinamento (dalle falde al mare).

Il metabolismo

L'insieme delle reazioni chimiche che hanno luogo nelle cellule. Funzioni del metabolismo:

- 1) mettere a disposizione dell'organismo l'energia necessaria a compiere i lavori fisici e chimici per le necessità strutturali e funzionali degli organismi. Nelle cellule fotosintetiche degli organismi autotrofi, l'energia metabolica è ottenuta per conversione della energia elettromagnetica emessa dal sole in energia chimica presente nei legami delle molecole organiche e prevede la riduzione della CO_2 . Nelle cellule non fotosintetiche degli organismi autotrofi ed in tutte quelle degli organismi eterotrofi l'energia metabolica necessaria deriva dall'energia chimica presente nei legami di molecole derivanti comunque dalla fotosintesi.
- 2) sintetizzare le biomolecole che costituiscono gli organismi: molecole semplici quali zuccheri, aminoacidi, basi azotate, precursori dei lipidi o complesse quali: polisaccaridi, proteine, acidi nucleici, lipidi. La sintesi di molecole richiede energia.

L'energia metabolica deriva dall'energia chimica presente nei legami. Catabolismo ed Anabolismo.

- 1) Il processo che fornisce all'organismo l'energia necessaria è il **CATABOLISMO**: processo di natura ossidativa ed esoergonico che avviene attraverso la degradazione ossidativa di molecole complesse. L'energia chimica posseduta dalle molecole organiche è rilasciata e conservata sotto forma di ATP, NADH, NADPH, FADH_2 . Il catabolismo converge verso pochi prodotti finali: ATP, NADH, NADPH, FADH_2 , CO_2 , H_2O , NH_3 oltre a molecole comunque più semplici ed a più basso contenuto energetico di quelle iniziali
- 2) La fase biosintetica è l'**ANABOLISMO**: processo di natura riduttiva ed endoergonico che trasforma molecole organiche semplici e l'energia chimica immagazzinata in ATP, NADH, NADPH, FADH_2 , in biomolecole anche complesse. Le vie anaboliche sono divergenti e portano

alla sintesi di una enorme varietà di biomolecole a partire da un numero limitato di unità costitutive.

L'ATP è un 'accumulatore di energia' e dunque permette la realizzazione di reazioni non spontanee che richiedono energia. NADH, NADPH, FADH₂ sono molecole in grado di ossidarsi, cedendo elettroni, e dunque permettono la riduzione di composti ossidati.

Il metabolismo consiste in centinaia di reazioni organizzate in vie separate, tutti gli organismi mostrano una grande somiglianza per quanto riguarda le principali vie metaboliche. Nelle vie metaboliche bisogna considerare la progressione delle reazioni ed il meccanismo chimico mediante il quale l'energia viene conservata o utilizzata. Le vie metaboliche sono formate da molti passaggi in modo che quelli che forniscono energia e quelli che consumano energia chimica corrispondano alle dimensioni dell'unità standard di energia della cellula cioè all'energia libera correlata all'idrolisi dell'ATP. Catabolismo ed anabolismo sono fortemente interconnessi: i processi che partecipano sia al catabolismo che all'anabolismo sono detti: **ANFIBOLICI**.

L'energia liberata dalla rottura del legame ad alta energia dell'ATP è: $\Delta G = 30,5 \text{ kJ}$. L'ATP ha legami ad alta energia tra gruppi fosfato che consentono alla molecola di funzionare da "trasportatore" di "pacchetto di energia". La formazione dei legami fosfato è attuata attraverso una reazione enzimatica detta "fosforilazione". Quando questi legami vengono idrolizzati cedono l'energia che può essere usata per far avvenire reazioni chimiche non spontanee o per sostenere l'attività di trasporto di sostanze attraverso le membrane biologiche. I prodotti formati dalla scissione dell'ATP (ADP, adenosin-difosfato, e fosfato inorganico, Pi) possono ricostituire ATP se viene fornita l'energia necessaria.

Esempio di reazione che avviene grazie all'energia fornita dall'ATP: la prima reazione della glicolisi è la fosforilazione del glucosio per intervento di una molecola di ATP con formazione di glucosio 6-P e ADP (formazione di un estere fosforico da reazione di un alcol primario con un acido). Esempio di reazione che fornisce sufficiente energia da permettere la sintesi di ATP: Il fosfoenolpiruvato è idrolizzato in enolpiruvato e il gruppo P è ceduto ad una molecola ADP con formazione di ATP. Una reazione di ossidoriduzione spontanea ha potenziale positivo. Esempio di reazione di riduzione: piruvato a lattato, che si accoppia con l'ossidazione del NADH: Fermentazione lattica. Le reazioni non di ossidoriduzione se hanno bisogno di energia consumano ATP, se formano energia formano ATP. Se le semireazioni richiedono elettroni usano NAD, FAD, se invece li cedono questi vanno al NAD e al FAD. questi sono accumulatori di elettroni. Esempio di reazione di ossidazione: gliceraldeide-3-fosfato a 1,3-bisfosfoglicerato, che si accoppia con la riduzione del NAD⁺.

<Lezione di sostituzione di chimica agraria>

Rilevamento del suolo

Quando si va sul campo e si preleva un suolo è fondamentale compilare una scheda per registrare i dati relativi al suolo analizzato. E' di vitale importanza fare questo per capire la fertilità del suolo e decidere a cosa destinarlo: a quale cultura, se ha capacità ristrette o ottime anche per culture più esigenti. Dopo il rilevamento si fanno analisi chimiche e fisiche sui campioni del suolo. Si possono anche fare valutazioni ambientali, per esempio per capire quanti nitrati possono immettersi nelle falde acquifere. Elevate quantità di nitrato nell'acqua sono nocive per la salute e vanno evitate. Serve anche per capire la vulnerabilità all'erosione. Questa cosa serve soprattutto per suolo non pianeggianti e può causare perdita di suolo fertile. Quando si è in campo si deve trovare un'area da campionare omogenea. Per fare ciò è importante guardare la zona anche dal punto di vista geomorfologico per individuare i fattori più importanti che hanno influito sulla pedogenesi: pendenza, esposizione, vicinanza ALL'ACQUA,.... Litologia significa riferito alla roccia madre. La roccia madre può essere calcarea o acida...il clima influisce con temperatura media, piovosità,.... La pianura ha suolo con caratteristiche molto diverse da quelle situate su altipiani. Interventi antropici: lavorazioni, miglioramento fondiario....

La prima cosa da fare è parlare con l'agricoltore che conduce l'azienda per capire cosa sa lui del suo terreno. Il suolo che si trova al fondo di un pendio è sicuramente diverso da quello che si trova a metà del pendio o sulla sommità. Ci sono suolo più evoluti sulle terrazze più antiche. I suoli sono più giovani e con profilo più semplice vicino ai fiumi. Lungo il pendio si ha spesso un ringiovanimento continuo del suolo a causa delle frequenti erosioni. I suoli qui sono meno profondi. Sulla sommità del pendio ci sono suoli più antichi ed evoluti. Alla base del pendio ci sono suoli più profondi a causa della deposizione maggiore di materiale relativamente fine che magari ha già subito un'evoluzione. Per informarsi prima del campionamento si può consultare vario materiale cartografico. Anche solo una cartina può dare indicazioni importanti (vicinanza ad un fiume, pianura o montagna,....). Inoltre esiste una carta dei suoli a una scala di notevole dettaglio. Questa carta si trova sul sito della regione Piemonte. Altra cosa interessante è l'atlante delle analisi del terreno. Alfisuolo: ha sicuramente orizzonte A e B. Potrebbe avere anche l'orizzonte E.

http://www.regione.piemonte.it/agri/suoli_terreni/suoli1_50/carta_suoli/gedeone.dol

I puntini sulla mappa sono i suoli che sono già stati analizzati. Esistono servizi analoghi anche per altre regioni. Il Veneto ne ha tante. Dopo aver raccolto l'informazione si va nell'azienda e si parla con il gestore dell'azienda e poi si fanno tutte le osservazioni. Può essere utile far riferimento ai toponimi riferiti al suolo. È utile scavare una buca pedologica per guardare il profilo del suolo e gli orizzonti. Possiamo poi prelevare i campioni per orizzonti. Un prelievo da A, un altro da B,....si scava tanto quanto

serve per capire ciò che mi interessa. Mediamente ci si accontenta di 70-80cm. È importante campionare il subsoil. Lo dice il suolo quanto bisogna andare giù, basta osservare il cambio di aspetto. In campo si valutano tutta una serie di parametri che dovranno essere annotati sulla scheda di campo e poi si decide come campionare il suolo. Sovente si fanno tanti subcampioni. Si deve tagliare una fetta ben uniforme. Georeferenziare significa tenere presente il punto in cui è stato fatto il campionamento. Si devono evitare le zone anomale come bordi e capezzanie, dove di solito le macchine agricole calpestano di più. Si campiona più all'interno. Se vedo che in una chiazza la vegetazione sta male o se c'è un ristagno d'acqua evito questa zona. Se la zona però è grande posso decidere di fare un campionamento anche lì. Bisogna portarsi gli strumenti adeguati. Le tavole consentono di classificare il colore. L'acido cloridrico ci dice se il suolo è calcareo oppure no. Si può valutare rapidamente la tessitura e la struttura del suolo. La struttura non si può capire in laboratorio, come anche la presenza dello scheletro. Invece la tessitura si può capire anche in laboratorio. I parametri analitici sono quelli che si può decidere di chiedere al laboratorio. È importante mettere insieme le informazioni in modo adeguato, raccolte da tutte le fonti. Ciascuna informazione aiuta a comprendere le altre. Così si possono fornire i suggerimenti agronomici più opportuni al committente. La carta geologica d'Italia serve per capire le caratteristiche della roccia madre. Così posso capire se il suolo è adatto ad una determinata cultura, se è stato trattato nel modo più corretto e se si può suggerire di fare qualcosa di diverso e più adatto. Posso dire qual è la varietà più adatta a quel suolo. Questo ci permette di proteggere l'ambiente, adottare l'agricoltura sostenibile e minimizzare i costi di produzione. ((Consegnata scheda semplificata di rilevamento del profilo del suolo)).

Pedolite: ricostruzione tridimensionale di un profilo di suolo. Serve per dare un'occhiata agli aspetti più vistosi. In un suolo forestale le differenze sono più evidenti che in un suolo agrario. Usando il profilo umido non si vede bene la differenza di solari del suolo. Nel Pedolite si capisce meglio perché il materiale è stato essiccato. Aiuta molto fare una bella foto del profilo. Il materiale parentale su cui il suolo evolve ci dice molto su di esso. Anche l'intensità dei vari processi pedogenetici. Ci interessa il materiale superficiale. Se ad esempio il materiale è alluvionale, vicino ad un fiume, è importante segnarselo. La pietra sifa superficiale si collega molto all'erosione. Di solito nei suoli agrari non è abbondante. Può aiutare a difendere dall'erosione cosiddetta "splash erosion", causata dalla pioggia. L'erosione può essere incanalata o diffusa, dipende molto dalla pendenza. Bisogna subito capire quanti orizzonti ci sono. È interessante capire da dove parte il limite, si può capire dal cambio di colore. I primi 25 cm in suolo agrario possono essere lavorati, ci saranno segni di rimescolamento,..... Si chiama orizzonte Ap.

Lo scheletro sono le parti maggiori di 2 mm: ciottoli, ... La presenza di scheletro aumenta con la profondità. Il colore è più Bruno dove è maggiore il contenuto di sostanza organica, quindi in superficie. I limiti tra orizzonti possono essere più o meno lineari. Il caso più semi e quello orizzontale che segue l'andamento del terreno. Il limite può essere ondulato o irregolare o anche, raramente, discontinuo: può apparire e scomparire in diverse sezioni del profilo. La potenza dell'orizzonte è la distanza tra il limite superiore e quello inferiore. Transizione abrupta: molto marcata. Esiste un manuale per il rilevamento

in campo dei suoli. Se il limite è graduale ha una fascia di transizione anche di qualche cm. Si mette lo 0 sul piano di campagna attualmente perché in suoli agrari normalmente non si hanno orizzonti organici. Le classi tessiturali si ricavano dal triangolo. Si capisce anche al tatto. Se è setoso e ricco di limo, se da una sensazione plastica allora è ricco di argille. In campo si dà una stima che può essere confermata dalle analisi. La porosità è stimata in modo qualitativo, dipende dalla tessitura, e di solito non si guarda sul campo. Dello scheletro bisogna annotare forma dimensioni e abbondanza %. La forma ci parla dell'origine. Ciottoli tondi: origine fluviale,... La % può essere stimata in peso, ma è peggio oppure in abbondanza del volume stimata. Le tavole Mansel sono quelle per determinare il colore. Ciascun quadrato ha una % che ci dice la quantità di nero rispetto al bianco, per capire la % di scheletro. Si riesce così anche a capire la distribuzione dello scheletro che può essere omogenea o meno. Le tavole aiutano anche a stimare l'abbondanza di radici. Il colore si capisce sia in umido che a secco. Esiste un diagramma di flusso per determinare la tessitura. Le screziature sono i cambi di colore, ad esempio quelle rosse possono indicare ossidazione. Si devono indicare anche altri organismi biologici, come insetti e vermi. Si può anche stimare il ph. La consistenza è un aspetto qualitativo legato a struttura e tessitura. La struttura è come il suolo viene aggregato: la forma, le dimensioni, il grado (se la struttura è debole, moderata o forte; è soggettivo perché si capisce schiacciandolo tra le dita), suoli massivi o sciolti. Si possono osservare anche le pellicole di argilla, i noduli e le concrezioni di cui bisogna indicare colore, dimensioni, abbondanza... La descrizione morfologica del profilo è molto importante. Serve per classificare il suolo e per capire quali sono i processi che agiscono nel suolo e quali sono le limitazioni legate alla struttura e alla tessitura. Tutto questo si riflette sulla lavorabilità del suolo. La classificazione serve per capire la storia e la possibile evoluzione del suolo, le sue qualità chimico fisiche. Occupa molto tempo, alcune ore.

Il rilevamento in campo, il campionamento e le analisi del suolo: Il rilevamento in campo, insieme alle analisi del suolo permettono di valutare:

- La fertilità
- L'attitudine
- La capacità d'uso

Oltre a una serie di altri caratteri specifici, come la capacità protettiva dei suoli, la vulnerabilità all'erosione ecc. **PER FARE UN BUON CAMPIONAMENTO DEL SUOLO** Devo individuare un'area omogenea rappresentativa dell'area da campionare. Inquadramento geomorfologico dell'area, considerando i fattori della pedogenesi: **Morfologia, Litologia, Clima, Altimetria, Esposizione dei versanti, Pendenza dei versanti, Vegetazione, Interventi antropici.** Cosa faccio prima di andare a campionare? Consultazione materiale disponibile sul web relativo alla zona del prelievo, Carta dei suoli in scala 1:50.000 e carte derivate

(<http://www.sistemapiemonte.it/cms/privati/agricoltura/servizi/383-carta-dei-suoli-1-50-000>), Dati della BDRTA (Atlante delle analisi del terreno)

(http://www.regione.piemonte.it/agri/area_tecnico_scientifica/settore_fitosanitario/agrochimico/atlanfe.htm), Indagine presso il conduttore dell'appezzamento, **Analisi morfologica:** presenza di corsi d'acqua, scarpate, ecc., **Toponimi** riferiti al suolo o alla geomorfologia. Tutto questo per avere indicazioni generali e per ipotizzare la tipologia del suolo. Faccio un rilevamento in campo del suolo, descrivendone il profilo: Scavo una buca pedologica, Ripulisco il profilo per osservare gli orizzonti e descriverli ... Questo permette di:

- **Conoscere quale tipo di suolo caratterizza l'azienda di cui mi sto occupando;**
- **Individuarne le potenzialità e le possibili limitazioni;**
- **Raccogliere, direttamente in campo, delle informazioni utili per scegliere le analisi di laboratorio da richiedere;**
- **Valutare alcuni parametri che possono essere osservati solo (o meglio) in campo (es., struttura, presenza, abbondanza e localizzazione di scheletro, radici, mesofauna terricola; colore ecc...)**
- **Scegliere lo schema più adatto per raccogliere i campioni per le analisi di laboratorio per la fertilità del suolo**

Il campionamento agronomico

- **Procedere a zigzag nell'appezzamento per scegliere i punti di prelievo (5-6/ha) evitando le zone anomale**
- **Asportare l'eventuale cortica erbosa e i detriti superficiali presenti**
- **Effettuare i prelievi fino a 30 cm di profondità (topsoil)**
- **Sminuzzare e mescolare la stessa quantità di materiale da ciascuno dei diversi prelievi, eliminando pietre e materiale organico grossolano**
- **Prendere circa 1 kg di suolo da consegnare al laboratorio**
- **Georiferenziare il punto del campionamento**
- **In caso di impianto arboreo, ripetere l'operazione anche per la porzione di suolo compresa tra 30 e 60 cm (subsoil)**

Strumenti: Vanga, pala, trivella pedologica, paletta, Schede di rilevamento, tavolette per appunti, matite, metro, lavagna, gessetto, sacchetti, etichette, Tavole Munsell, catalogo con le tipologie dei suoli (Serie e Fasi) scaricato dal web, HCl al 10%, Spruzzetto per acqua, bottiglia d'acqua, Macchina fotografica.

Durante il campionamento:

- **Manipolare il terreno per ipotizzarne la tessitura**

- **Utilizzare HCl per verificare presenza di calcare**
- **Valutare eventuale presenza di scheletro, diametro, livello di disgregazione e operare una stima della pietrosità in %**
- **Confrontare le proprie osservazioni con quelle contenute nell'Atlante delle Unità Tipologiche di Suolo per capire su quale serie e fase ci si trova**

Parametri analitici

- **Granulometria**
- **pH**
- **Calcare totale, calcare attivo**
- **Sostanza organica**
- **Rapporto C/N**
- **Azoto totale**
- **Fosforo assimilabile**
- **Potassio scambiabile**
- **Magnesio scambiabile**
- **Calcio scambiabile**
- **CSC**
- **Microelementi (Fe, Zn, Cu, Mn, B)**

E dopo aver completato la raccolta di informazioni? Le informazioni raccolte dalle diverse fonti vengono integrate e utilizzate per una corretta e il più possibile esauriente interpretazione dei dati, per la descrizione approfondita e completa della realtà aziendale in esame e per fornire all'agricoltore i suggerimenti più opportuni. Quali informazioni devo mettere a confronto?

- **Le informazioni fornite dall'agricoltore;**
- **Le informazioni disponibili sulla Carta dei Suoli della Regione Piemonte;**
- **I dati analitici reperibili sull'Atlante delle Analisi del Terreno della Regione Piemonte;**
- **Le informazioni cartografiche (CTR, carta geologica, carte tematiche in generale ...),**
- **Le mie osservazioni geomorfologiche;**

• Le mie osservazioni in campo relative al profilo del suolo;

• Le analisi di laboratorio.

Analizzo le caratteristiche chimico-fisiche del suolo, Individuo l'Unità Tipologica cui il mio terreno appartiene, Leggo le caratteristiche di quest'Unità sull'Atlante delle Unità Tipologiche, Confronto i dati delle analisi con quelli disponibili sul web, Confronto con la mia (futura) esperienza di campo sul territorio, Definisco le eventuali caratteristiche limitanti. Ho gli strumenti per poter Scegliere la specie e la varietà colturale più adatte, Dare consigli sulla preparazione, sulla lavorazione del suolo e sulla concimazione. Confrontare metodicamente la propria esperienza tecnica e diverse fonti di informazione sui suoli permette di:

- Minimizzare la possibilità di errore
- Rendere la mia consulenza più efficace
- Limitare i danni all'ambiente
- Diminuire i costi per l'agricoltore.

Rocce e minerali

Le fasi minerali del suolo hanno origine dalla roccia madre e conferiscono al suolo proprietà di stabilità meccanica e sono responsabili di proprietà fisico chimiche del suolo. Il suolo ha origine dalle rocce che si trovano sulle terre emerse. La terra è costituita da tre involucri: la crosta, il mantello e il nucleo. La crosta terrestre ha uno spessore variabile da 20 a 60 km ed è costituita da silicati di alluminio, ferro, magnesio, calcio, metalli alcalini e da silice. (8 elementi più presenti nelle rocce: O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na)

Le rocce sono aggregati di uno o più minerali che si trovano generalmente allo stato cristallino. Le rocce sono aggregati di uno o più MINERALI che si trovano qui allo stato cristallino, cioè con gli atomi ordinati. I minerali sono sostanze inorganiche, presenti nella litosfera, caratterizzate da:

- composizione chimica costante, o variabile entro limiti ristretti.
- Proprietà fisiche specifiche.
- Definita struttura cristallina con disposizione ordinata, tridimensionale, di atomi, ioni o molecole.
- Sono detti primari quelli che si formano durante la solidificazione delle masse magmatiche e secondari quelli che si originano in seguito a cristallizzazione successiva a processi di alterazione.

I MINERALI secondari derivano dai minerali primari. Quanto più sono forti i legami, tanto maggiore è la temperatura di fusione. Il colore dei minerali è la caratteristica più visibile e meno costosa da rilevare. Proprietà fisiche dei minerali:

- **temperatura di fusione: dipende dal tipo di legami;**
- **durezza: resistenza alla scalfittura;**
- **ductilità e malleabilità: capacità di essere trasformati in fili o in lamine;**
- **saldabilità: dovuta alla disposizione a piani dei cristalli, come nel caso dei fillosilicati;**
- **Colore: dipende dal tipo di legami e dalle impurità;**
- **lucentezza, che è data dal modo in cui le superfici del cristallo riflettono la luce;**

Sono organizzati in strutture ioniche. Il catione, centrale, lega un numero di anioni (numero di coordinazione) che dipende dal rapporto dei raggi degli ioni coinvolti. Un minerale molto comune nei suoli è la calcite. Sono strutture ioniche, cioè fatte da un catione e da un anione. I MINERALI si sono formati in un ambiente naturale, quindi non sono puri. Si sono formati in un ambiente ricco di ioni diversi. Il numero di coordinazione è minore se il catione centrale è più piccolo. L'unico ione che può sempre solo assumere stato di ossidazione negativo è l'ossigeno. Il silicio ad esempio è positivo e diventa negativo quando si lega all'ossigeno. Il silicio non esiste mai da solo perché sulla terra c'è troppo ossigeno. Il raggio del potassio è 4 volte più grande del raggio del silicio. Tutti questi cationi si legano con l'unico anione presente in gran quantità: l'ossigeno. Lo ione ossido è molto più grande dello ione silicio. Sulla crosta terrestre c'è molto silicio e alluminio. Il Si ha num di coordinazione 4, l'Al 4 o 6 e il Fe 6. L'Al ha normalmente 6 ma può avere anche 4. ((Vedi tabelle)). Quando il num di coordinazione è 4 la forma assunta nello spazio è il tetraedro, se invece è 6 la forma è l'ottaedro. Nel tetraedro ci sono 3 ioni ossido sotto. L'ossigeno è più grande del silicio. Sopra c'è lo ione silicato e ancora sopra l'ultimo ione ossido. L'ottaedro ha un piano con 4 ioni ossido, ha una cavità più grande in centro del tetraedro in cui si può sistemare l'Al che è più grande del Si. Uno ione ossido va sopra e l'altro sotto il piano. Nel tetraedro ci può stare solo Si è talvolta l'Al che hanno num di coordinaz 4. I minerali sono classificati in 9 classi. quelli che ci interessano sono i silicati, i principali costituenti del suolo. Se c'è Al e Si i minerali si chiamano alluminio-silicati. Essi superano l'80% della fase solida del suolo. Nel resto ci sono ossidi e idrossidi, cioè ossidrossidi che sono essenzialmente di Fe e Al. Altri minerali importanti sono i carbonati, solo nel terreno e non nella crosta. A causa della materia organica e della presenza di esseri viventi. Nei suoli ci sono calcite (carbonato di calcio) e Dolomite (carbonato di calcio e magnesio). ((Vedi Elenco minerali))

Le rocce ignee possono essere effusive se arrivano in superficie. Se invece si solidificano all'interno della crosta allora sono rocce ignee intrusive. Le rocce ignee possono creare rocce sedimentarie o metamorfiche. Le rocce frammentate reagiscono più facilmente con l'acqua. Il 75% di roccia è sedimentaria. Le rocce metamorfiche si possono creare per mutamenti di pressione e temperatura. Il

marmo è una roccia metamorfica: carbonato di calcio fuso per compressione e risolidificato. L'acido corrode il carbonato di calcio, anche quello del limone. La differenza di composizione tra rocce sedimentarie e ignee, è che quelle sedimentarie hanno il carbonio, perchè stanno più in superficie. Le rocce sedimentarie contengono carbonati. Le rocce metamorfiche, per il fatto che derivano da quelle sedimentarie, contengono carbonati. Quando si hanno processi di alterazione e trasporto possono avvenire processi di precipitazione. Le rocce sedimentarie possono derivare da due processi principali. Così si formano le rocce terrigene o chimiche. Quelle terrigene sono derivate da sedimenti di depositi. Derivano da frammenti che possono essere di dimensioni diverse. Argilla: particella con diametro inferiore a 2 micron. Silt è il termine inglese che si riferisce al limo. Diametro compreso tra 2 e 20 micron. Le marne sono derivate da rocce formate da argilla e carbonati.

Le rocce sono soggette a continue trasformazioni descritte come ciclo litogenetico, in cui ogni tipo di roccia rappresenta, nella scala dei tempi geologici, un momento transitorio. I tre processi chimico-fisici fondamentali da cui derivano i minerali delle rocce:

- ✓ cristallizzazione da una fase fusa
- ✓ precipitazione da una soluzione
- ✓ ricristallizzazione allo stato solido

Le rocce vengono quindi distinte, in base alla loro genesi, in:

- ignee (o magmatiche)
- sedimentarie
- metamorfiche

Gli alluninosilicati hanno due strutture di base, tetraedro e ottaedro. Questi minerali sono comunque in parte a contatto con l'acqua, perché la fase solida è un po' in contatto con i pori. La situazione è quindi ossigenata e idratata. Le molecole con cui interagiscono di più sono l'acqua e l'ossigeno. N_2 è molto presente nell'atmosfera perché è una molecola molto stabile. Ha un'energia di legame di 200kj/mol. E' un legame fortissimo, difficidqale da rompere. Questo è il motivo per cui la terra è ricca di silicati. Se un tetraedro che è fatto di SiO_4^{4-} , si romperà molto difficilmente. Si, Al, Fe e Mg danno origine solo a tetraedro e ottaedro. L'Al tende a legare gli ossidrili. Più dell'80% dei minerali nel suolo sono fatti da queste due forme. La sostituzione isomorfa può modificare fortemente la carica dei minerali e la carica delle superfici dei pori. Il numero dei silicati possibili è elevato. Nei fogli tetraedrici l'O ha 2 legami, perciò è neutro, così come l'intero foglio. Tutti i nutritivi dei fertilizzanti sono cationi o anioni e a seconda della carica delle componenti del terreno stanno fermi o si muovono. Il nitrato è molto più mobile nel suolo del potassio.

CLASSIFICAZIONE SECONDO LA GENESI

Ignee: derivano da consolidamento per raffreddamento di masse litiche totalmente o parzialmente fuse. Sono dette intrusive se la cristallizzazione avviene in profondità ed effusive (o vulcaniti) se la cristallizzazione avviene in superficie.

Sedimentarie: costituite da depositi di materiali più o meno alterati derivati da rocce preesistenti. Costituiscono l'1% della crosta ma coprono il 75% della superficie terrestre. Sono di due tipi: le ferrigene, per le quali è prevalso un trasporto di tipo meccanico, e le chimiche, formatesi in seguito a precipitazione da soluzioni; a queste ultime sono da aggiungere i sedimenti organogeni che si sono costituiti tramite organismi viventi.

Metamorfiche: derivano da trasformazioni delle rocce ignee e sedimentarie in conseguenza di processi di adattamento a condizioni fisico-chimiche (T, P) diverse da quelle dell'ambiente di genesi. Rappresentano circa il 4% della superficie terrestre.

Le rocce ignee sono composte da quarzo e da altri silicati quali i feldspati, le miche, gli anfiboli, i pirosseni e l'olivina. Se le rocce eruttive derivano da magmi ricchi in alluminio e silicio (definiti sialici) tendono a produrre una maggiore quantità di quarzo, feldspato potassico, plagioclasio sodico (albite) formando rocce di colore chiaro. Quelli ricchi in ferro, magnesio e calcio (mafici o femici). Producono elevata quantità di olivina, pirosseni, anfiboli e plagioclasio calcici. Le rocce che ne risultano hanno colore scuro a causa dell'abbondanza di minerali ferromagnesiaci. Sono quindi anche classificate in base al loro contenuto in silice (SiO_2): $\text{SiO}_2 > 66\%$ (granito), basiche: SiO_2 45-52% (porfido), ultrabasiche: $\text{SiO}_2 < 45\%$ (basalto).

Rocce sedimentarie ferrigene (o clastiche): Sono costituite da frammenti derivati dall'erosione di rocce preesistenti esposte in superficie. Si formano a seguito del deposito (e successiva litificazione) di sedimenti silicatici all'interno di un bacino deposizionale. Gli agenti che operano lo smantellamento e il trasporto possono essere molteplici e produrre effetti differenti sulla forma e la dimensione dei granuli, così come la loro composizione può essere estremamente variabile è legata strettamente alla composizione delle rocce dell'area sorgente. Sono chiamate: Conglomerati se il diametro è maggiore di 2 mm (Brecce o pudding), arenarie se il diametro è compreso tra i 2mm e 1/16 di mm, argilliti se il diametro è compreso tra 1/16 di mm e 1/256 di mm, argilliti se le dimensioni sono inferiori a 1/256 mm.

Rocce sedimentarie chimiche: Sono formate dalla precipitazione di sali o altri composti chimici disciolti quando la loro concentrazione, per evaporazione dell'acqua, supera la Kps. Tra queste rocce si annoverano calcari (CaCO_3) e dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ e le evaporiti rappresentate in gran parte dal gesso (CaSO_4) e dalla salgemma (NaCl).

((Approfondisci sul libro questo blocco di slides))

Silicati e alluminosilicati:

sono i minerali più abbondanti (crosta terrestre e suolo). la struttura di base è un tetraedro con al centro un ione Si^{4+} e ai vertici 4 ioni O^{2-} , tre formano la base ed uno l'apice: il tetraedro ha dunque carica -4 che è compensata da cationi o attraverso legami con altri tetraedri. I modi in cui il tetraedro si lega ad altri tetraedri definiscono le diverse strutture dei silicati. Negli alluminosilicati l' Al^{3+} sostituisce Si^{4+} nel tetraedro o è presente una seconda unità strutturale, un ottaedro, con al centro Al^{3+} ed ai vertici ioni OH^- e O^{2-} . L'elevata energia del legame Si-O (468 kJ/mol) è responsabile della grande stabilità dei silicati nell'ambiente. Il legame Al-O è meno stabile e quindi più suscettibile di degradazione, ancora più degradabili sono i legami tra i cationi non strutturali e ossigeno.

SOSTITUZIONE ISOMORFA. Consiste nella sostituzione di un catione centrale nell'unità strutturale con un altro catione che abbia dimensioni simili e carica uguale o diversa. Può verificarsi durante la cristallizzazione del minerale. Se la sostituzione avviene con cationi aventi la stessa carica il minerale rimane elettricamente neutro mentre se la carica è diversa si verifica uno squilibrio di carica. Le principali sostituzioni isomorfe che si riscontrano nei minerali del suolo sono Al^{3+} al posto di Si^{4+} nelle unità tetraedriche e ioni Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} al posto dell' Al^{3+} nelle unità ottaedriche. (vedi principali strutture)).

- ⊗ **Nesosilicati:** I tetraedri sono isolati e sono collegati da ioni metallici quali Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} . Ne fanno parte le olivine e i granati.
- ⊗ **Sorosilicati e ciclosilicati:** ciascun tetraedro è unito ad un altro oppure ad altri due o tre o cinque in configurazione ciclica. Ne fanno parte la formaleite e il berillo (acquamarina e smeraldo).
- ⊗ **Inosilicati:** ogni tetraedro è legato a due o a tre altri tetraedri. nel primo caso si forma una catena semplice (pirosseni) e nel secondo delle catene doppie (anfibioli).
- ⊗ **Tectosilicati:** ciascun tetraedro è legato ad altri 4 tetraedri a costituire una struttura tridimensionale piuttosto resistente all'alterazione. Ne fanno parte il quarzo, composto esclusivamente da silicio e ossigeno, ed i feldspati nei quali la carica generata dalla sostituzione di un atomo di silicio con uno di alluminio produce una carica attiva bilanciata da cationi potassio, calcio e sodio. Esiste così un feldspato potassico, un feldspato calcico (o anortite) ed un feldspato sodico (o albite).

I fillosilicati hanno struttura più complessa degli altri silicati. I tetraedri mettono in comune i tre vertici basali a formare un foglio tetraedrico. La carica degli ossigeni non condivisi viene compensata da cationi (Al^{3+} , Mg^{2+} , ...) in coordinazione ottaedrica che formano un foglio detto ottaedrico. il foglio tetraedrico è una combinazione di piani di ioni O^{2-} e Si^{4+} . Il foglio ottaedrico è una combinazione di piani di ioni O^{2-} e Al^{3+} . Una combinazione di fogli dà origine allo strato. Nei fillosilicati si hanno unità tetraedrica ed unità ottaedriche. Tetraedri adiacenti condividono vertici e formano fogli tetraedrici

mentre ottaedri adiacenti si uniscono a formare dei fogli ottaedrici, condividendo spigoli. Il foglio ottaedrico può assumere configurazione diversa in funzione della carica del catione di riferimento. I cationi bivalenti (Mg^{2+} , Fe^{2+}) formano fogli triottaedrici, mentre i cationi trivalenti (Al^{3+} , Fe^{3+}) formano fogli di ottaedrici. Fogli tetraedrici e fogli ottaedrici sono presenti in tutti i fillosilicati in differenti combinazioni che danno luogo a diverse tipologie strutturali, del tipo 1:1, del tipo 2:1 e del tipo 2:1:1. I fillosilicati primari più importanti sono la pirofillite (diottaedrica), il talco (triottaedrico), le miche (ricche di potassio) tra cui: la muscovite (diottaedrica molto resistente all'alterazione), la biotite (triottaedrica molto alterabile).

MINERALI ARGILLOSI. I fillosilicati secondari si differenziano per:

- ✚ numero ed ordine di successione dei fogli tetraedrici e ottaedrici che concorrono alla formazione dello strato
 - struttura dimorfica o di tipo 1:1 o TO
 - struttura trimorfica o di tipo 2:1 o TOT
 - struttura tetramorfica o di tipo 2:1:1 o TOTO
- ✚ tipo di legame tra strati strati,
- ✚ valore della spazzatura basale(d),
- ✚ carica di strato(C),
- ✚ specie di cationi presenti in coordinazione ottaedrica,
- ✚ morfologia.

Il foglio ottaedrico di ogni strato rivolge il piano di ioni OH verso il foglio tetraedrico dello strato sottostante determinando forti legami a idrogeno che conferiscono alla struttura notevole stabilità, impediscono l'espansione e mantengono l'area superficiale specifica tra 10 e 30 metri quadri al grammo. Nella struttura di un fillosilicato 2:1 i cationi a basso rapporto carica/raggio, sodio o potassio, tendono a rimanere idratati e scambiabili. La distanza basale è variabile, le superfici interne sono elevate. Isomorfismo prevalente nei fogli ottaedrici e carica di strato debolmente ripartita sui piani. Nella struttura di un fillosilicato 2:1:1 le sostituzioni isomorfe sono presenti sia nei fogli tetraedrici che nei fogli ottaedrici. Sono presenti fogli ottaedrici interstrato. La distanza basale è molto ridotta. I termini dei fillosilicati si riferiscono ad arrangiamenti strutturali crescenti, il piano di ioni, il foglio tetraedrico o ottaedrico, lo strato 1:1, 2:1 o 2:1:1. Il Foglio è una combinazione di piani e lo strato è una combinazione di fogli. Gli strati possono essere separati tra loro da materiali interstrato, quali cationi, cationi idratati, molecole organiche, gruppi e fogli di Ossidi idrossidi ottaedrici. Un insieme di strati forma il cristallo. La distanza tra un piano basale di uno strato e l'omologo piano di uno strato successivo è chiamata distanza basale. I fillosilicati presentano in genere estese superfici planari interstrato e limitate superfici laterali.

Due unità di base dei silicati e degli alluminio silicati sono i tetraedri e gli ottaedri. Il silicio è il più piccolo dei cationi e sta bene nel tetraedro. Nell'ottaedro ci sta bene l'alluminio, ma anche ferro, magnesio e ossidrile. Nell'ottaedro gli elementi centrali hanno meno elettronegatività perciò si forma

l'ossidrile. L'enorme quantità dei silicati che esistono in natura deriva dalla grande varietà di forme che possono assumere unendosi. I fillosilicati sono i più importanti per regolare le proprietà del suolo. Sono formati da tetraedri di silicio e ottaedri di alluminio. I fillosilicati sono degli alluminio silicati. Tetraedri si organizzano in fogli in cui ciascun tetraedro mette in comune i suoi tre ossigeni basali a formare un foglio, in cui gli ioni ossido sono completamente neutralizzati. Gli ioni ossido sono O^{2-} perché hanno una carica neutralizzata col silicio e una carica negativa. Vanno a legarsi a uno ione alluminio in forma ottaedrica. Al^{3+} si lega a 3 ioni ossido e a 3 ossidrili. anche gli ottaedri formano un foglio, i fogli di tetraedri e di ottaedri si uniscono. Anche gli ottaedri formano un foglio mettendo in comune gli spigoli, il foglio di ottaedri si chiama idrossido di alluminio. Tutta la serie di ioni ossidrili in alto possono dissociare il protone e avere lo ione ossido che si lega al foglio tetraedrico, il cristallo diventa spesso. Le strutture suddette sono nei range dei nanometri, ma devono diventare micron, perciò si devono sommare tanti fogli. I fogli ottaedrici sono combinazioni di piani di ioni ossidrili e alluminio. Un foglio ottaedrico e un foglio tetraedrico si uniscono dando origine a uno strato 1:1, perché ce n'è uno di un tipo e uno di un altro, altri lo chiamano TO (tetraedro ottaedro). Sulla superficie del foglio tetraedrico ci sono ioni ossidrili, perciò c'è carica neutra. I minerali andranno a costituire le pareti dei pori dei suoli. Se il minerale è di tipo 1:1 sulla superficie del poro ci sarà lo ione ossidrile OH^- . Se per esempio il suolo è calcareo, basico, in soluzione ci sono ossidrili negativi, perciò un protone tende a dissociarsi e legarsi all'ossidrile negativo e la superficie del suolo diventa negativa, che può essere in grado di attirare ioni potassio o ioni ammonio. in un ambiente basico ci sono tanti OH^- che tendono a legarsi agli H^+ , facendo diventare la superficie negativa. se il suolo è acido invece e c'è il minerale 1:1 c'è l'ossidrile e ci sono tanti H^+ che tendono a legarsi, facendo diventare la superficie positiva e tutti i cationi vengono respinti verso il centro del poro e gli anioni vengono attratti al centro del poro. Sono questi minerali a carica variabile, cioè la loro carica dipende dal pH della soluzione. ma solo nella faccia del minerale costituita da ottaedri la carica è variabile. lo strato 1:1 lascia libero un gruppo di ossidrili e ci sono condizioni in cui questi ossidrili possono legarsi a un altro foglio tetraedrico. In questo caso viene fuori un'altra serie di minerali che hanno strato 2:1 o strati TOT. Sono due categorie di fillosilicati gli 1:1 e i 2:1. I 2:1 hanno solo ossigeni superficiali, perciò non sono a carica variabile. Esiste un'altra categoria che è lo strato 2:1:1.

Tutti i fillosilicati hanno tanti strati; ogni pacchetto fatto da 3 fogli che si uniscono a fare uno strato hanno più o meno vicini un altro strato, sono separati da uno spazio interstrato. Si chiama distanza basale la distanza tra un punto qualsiasi dello strato e il suo omologo nello strato successivo, dipende dallo spessore dello strato e da quanto sono distanti gli strati. L'80% della crosta terrestre è fatta di fillosilicati. I nostri piatti anche, porcellane e ceramiche, sono fatti di fillosilicati. I cinesi sono stati i primi a fare le porcellane. anche la manifattura di Castellamonte è molto famosa perché lì vicino c'è una cava. Sono quindi materiali molto comuni. gli strati sono più o meno attirati verso gli altri, possono essere attaccati (reazioni che formano legami forti) e scivolare l'uno sull'altro. questo determina la resistenza del suolo su cui camminiamo. la chiusura o meno degli strati ha conseguenze agronomiche e ingegneristiche enormi. Se nell'ottaedro c'è il magnesio al posto dell'alluminio si forma il talco. Quando c'è ferro e magnesio i minerali sono molto più alterabili rispetto ai minerali con silicio e alluminio.

(ripassa sialici e femici)). I suoli che si coltivano hanno solitamente più minerali secondari che primari. I fillosilicati secondari sono fatti come i primari. Hanno tetraedri e ottaedri e combinazioni uguali. Possono avere Al, Mg o Fe, lo spazio basale può essere più o meno alto. Il principale fillosilicato TO è la caulinite. Ha un foglio tetraedrico e uno ottaedrico, ha una distanza basale bassa. Ha una faccia superficiale a ossigeno e una faccia inferiore a ossidrile. Nello spazio basale tra OH e O si forma il legame a idrogeno, perciò i fogli si uniscono quasi. La distanza basale è bassa, il minerale è compatto. Area superficiale specifica: materiali diversi espongono superfici diverse; il rapporto tra area e massa è l'area superficiale specifica o superficie specifica. È molto importante per i minerali perché un grammo di un minerale può esporre superfici molto diverse ed essere più o meno importante per i pori. L'area superficiale della caulinite è bassa, perché le particelle sono piccole e la superficie esposta aumenta molto spezzettando e polverizzando il minerale. Ogni particella di caulinite è piccola, inferiore a 2 micron. Perciò pesando un grammo si pesa un numero enorme di particelle. I minerali 2:1 hanno spazio interstrato senza legami H perché H non c'è. Lì in mezzo si infilano dei cationi sodio che sono grandi e sono idratati in ambiente naturale. La distanza basale quindi aumenta molto, è variabile. Perciò le superfici interne sono elevate. Tutti i cationi in ambiente naturale sono idratati. Il potassio può andare a sostituire il sodio negli spazi. Ci sono casi particolari come il caso 2:1; invece dei cationi nello spazio interstrato si può infilare un intero foglio ottaedrico, creando uno strato 2:1:1. Alluminio e magnesio possono organizzarsi con l'acqua per formare fogli ottaedrici che possono interporre nello spazio interstrato. Così la distanza basale è molto ridotta perché si formano legami H tra O e OH. I fillosilicati secondari derivano da fenomeni di alterazione sui primari, in particolare fenomeni di cristallizzazione di ioni. Si Al Fe Mg in presenza di acqua o ossigeno si organizzano in tetraedri o ottaedri perché sono le forme più stabili, a energia minore. Si compongono poi l'uno con l'altro per minimizzare la superficie. Probabilmente i fillosilicati sono lo stampo della vita perché hanno una grande varietà di superfici quindi si pensa siano lo stampo delle molecole organiche necessarie alla vita.

I fillosilicati sono minerali argillosi. Particelle fini del suolo, di dimensioni minori di 2 micron sono fatte di tanti strati. Ciascuno strato è fatto da un tetraedro e un ottaedro. Questi strati si impilano uno sull'altro separati da uno spazio interstrato perfettamente identico da tutte le parti e forma una particella di polvere di suolo. Ci sono superfici esterne tutt'intorno. Questa superficie ha una certa dimensione, possono essere accessibili o no le superfici interne, cioè quelle tra gli strati. La superficie esterna è normalmente piccola rispetto alle superfici interne. Se sono accessibili le superfici interne, la superficie specifica è più alta. Le superfici possono o no diventare cariche negativamente a seconda di come si modifica l'ambiente, perché ci sono più o meno sostituzioni isomorfe. A seconda di chi c'è nell'ambiente di cristallizzazione ci sono più o meno sostituzioni isomorfe. Le cariche negative quindi saranno più o meno numerose. Queste cariche si distribuiscono su tutta la superficie esterna le sostituzioni isomorfe portano una carica negativa permanente, cioè esiste finché c'è la sostituzione isomorfa, la quale sparisce solo quando il cristallo si scioglie. Le superfici possono avere gruppi OH o O. Se ho minerali 1:1 ho un'intera faccia ottaedrica esposta, perciò ci sono gli ossidrili. I legami interstrato si instaurano tra le superfici interne del cristallo. Più sono forti più il cristallo è chiuso, meno accessibili sono le superfici interne.

I fillosilicati hanno piccole dimensioni, di solito inferiori a 2 micron, anche a 1 o a 0,2 micron. Quindi hanno un'elevata superficie esterna. Hanno o no superficie interne elevate. Hanno sostituzioni isomorfe più o meno numerose, quindi hanno carica superficiale negativa più o meno importante. Possono associare o no protoni sulla superficie, quindi hanno carica superficiale che può diventare positiva o negativa a seconda del pH. La carica superficiale è permanente e variabile perciò possono assorbire o legare ioni positivi o negativi. Ogni fillosilicato è diverso dagli altri x ciascuna di queste proprietà e interagisce con l'ambiente in modo diverso. I legami chimici sono prevalentemente ionici. I legami interstrato sono deboli. E' molto più facile rompere i legami interstrato che non distruggere un cristallo. La dimensione delle particelle influenza la superficie specifica delle particelle. All'aumentare del numero di particelle per grammo aumenta enormemente la superficie specifica. Più piccola è la dimensione delle particelle, maggiore sarà il rapporto superficie/volume. Più il legame interstrato diventa debole, più la superficie interna aumenta perchè gli strati possono aprirsi e può arrivare qualcosa dall'esterno. La superficie è più accessibile se i legami interstrato sono più deboli. I minerali 1:1 sono poco espandibili. I minerali 2:1 sono più espandibili. L'espandibilità dipende quindi dal numero di strati e dalla carica netta. Se sono tante cariche non si respingono. Dipende anche dal tipo di catione o anione che sta nell'interstrato. Il serpentino è un minerale 1:1 che ha il Mg e l'amianto! Dà fibre molto sottili che possono essere respirate e danno origine a un tumore. E' un fillosilicato che avendo il Mg, è più carico e più espandibile e ha particelle più fini. Se l'amianto è dentro il linoleum è incapsulato e non può volare. La carica negativa permanente è data dalle sostituzioni isomorfe. Quando il pH aumenta ci sono più ossidrili, i protoni si dissociano e la superficie diventa più negativa, quando il pH diminuisce il protone si lega al doppietto libero sull'ossigeno. Il potenziale zeta è un mezzo per misurare la carica delle particelle. A pH 8 ho parità tra carica positiva e negativa. Se ho pH inferiore la superficie diventa più positiva, a pH superiore la superficie è sempre più negativa. A pH 8 si ha quindi il pzc, punto zero di carica, che corrisponde al punto isoelettrico. Le cariche superficiali dei minerali argillosi hanno 3 origini, sostituzioni isomorfe, associazione/dissociazione di protoni (carica variabile), adsorbimento ioni.

<Tabella minerali argillosi> commento: c'è scritto il tipo dei minerali più frequenti nel suolo, da imparare!! Sono molto diverse le superfici specifiche; quella della caulinite è bassissima rispetto alle altre, perchè le dimensioni delle particelle di caulinite sono maggiori. Minori dimensioni: maggiore superficie specifica. La carica variabile è dovuta al processo di associazione/dissociazione di protoni sugli ossidrili e quella pH dipendente. Questo dipende dal processo sugli ossidrili esterni. Perciò la caulinite ne ha di più perchè è 1:1 quindi ha un'intera faccia dell'ottaedro esposta. Anche la clorite ce l'ha alta perchè è 2:1:1 e ha un foglio ottaedrico tra gli strati ed è fatto tutto di ossidrili. Csc: capacità di scambio cationica. Un qualunque suolo ha una sua propria csc. Le analisi del suolo hanno sempre questo dato. E' la capacità del suolo di attrarre cationi da una soluzione e bloccarli sulla sua superficie. I minerali argillosi hanno questa capacità perchè riescono ad attirare cariche positive grazie alla presenza di cariche negative. La proprietà responsabile di questo è quella delle sostituzioni isomorfe, anche dissociazione/associazione di protoni, come anche l'assorbimento e desorbimento di ioni. La più importante è la sostituzione isomorfa perchè prevale la carica permanente. Quindi la caulinite ha poche

sostituzioni isomorfe e la vermiculite ne ha tante. Cmol/kg: centimoli di carica positiva su kilo di suolo. Sono il numero di cariche che possono essere legate a un kilogrammo di argilla (unita di misura di csc). La caulinite è in grado di trattenere 10 centimoli di carica positiva su un kilo di suolo e ha una superficie specifica di 20 m²/g. (csc=10 cmol/kg, ss=20 m²/g=20000 m²/kg. Quante centimoli di carica positiva ci sono su un metro quadrato di suolo per la caulinite? 10cmol/kg: 20000m²/kg=0,0005 cmol/m²). Csc/ss (in m²/kg)= carica su metro. Al contrario di quello che potrebbe sembrare osservando i dati di csc di caulinite e vermiculite, la caulinite è più carica della vermiculite. Questo perché i kg sotto la frazione diventano m². La caulinite espone un superficie bassa che ha tanta carica superficiale. La vermiculite ha elevata capacità di scambio cationica perché ci sono tanti metri quadri per grammo, non perché ci sia una carica maggiore! La relazione tra la fase solida del suolo e quella liquida dipendono dalla superficie della fase solida del poro.

Proprietà dei fillosilicati

piccole dimensioni: elevata superficie esterna

legami interstrato: superficie interna

sostituzioni isomorfe: carica superficiale negativa

associazione/dissociazione di protoni: carica superficiale +/- ph dipendente

adsorbimento /desorbimento ioni: carica superficiale +/-.

I LEGAMI NEI MINERALI. I legami chimici presenti all'interno delle strutture minerali sono prevalentemente di tipo ionico, anche se parzialmente equivalenti cioè legami forti. Al contrario i legami che tengono uniti strati diversi tra loro (legami interstrato) sono legami deboli, quali legami a idrogeno, dipolo-dipolo, forze di Van Der Waals ecc. La natura dei legami chimici interstrato condiziona numerose qualità fisiche e chimiche dei fillosilicati, tra cui la distanza tra piani omologhi di strati successivi, cioè la distanza basale, la superficie specifica, la capacità di dilatazione/contrazione, la sfaldabilità. La dimensione delle particelle influenza la superficie specifica.

Più piccola è la dimensione di una particella, più grande risulta il rapporto tra la sua area superficiale ed il suo volume, definito superficie specifica della particella. In pratica la superficie specifica di una particella ad esempio nei cristalli, si misura come rapporto tra area superficiale e unità di massa, assumendo costante il valore della densità della particella. Ciò indica che, a parità di massa, particelle più piccole posseggono superficie specifica maggiore. Nel caso dei fillosilicati, è rappresentata dalla somma della superficie esterna, riferita alle facce del cristallo, e della superficie interna, riferita ai piani basali tra gli strati. Ne consegue che l'area superficiale totale è fortemente dipendente dall'accessibilità o meno delle superfici interne e dunque della loro espandibilità. Nei fillosilicati non espandibili è piuttosto limitata essendo costituita esclusivamente dalla superficie esterna, mentre

quella dei fillosilicati espandibili risulta molto elevata, sommandosi le superfici interne, molto estese, a quella esterna.

Capacità di dilatazione/contrazione o espandibilità dei minerali argillosi: il fenomeno si verifica quando l'acqua entra tra gli strati che si allontanano di qualche micron e il fillosilicato aumenta di volume. Ciò aumenta lo spazio interstrato che diventa in grado di interagire con la soluzione ed in particolare con l'acqua e gli ioni in esso contenuti, più o meno idratati. L'espandibilità dipende da: il tipo di minerale (1:1 e 2:1), la carica netta dell'unità strato, il tipo di catione (controione) nell'interstrato.

Minerali 1:1 : in genere non sono espandibili per il grande numero di legami H tra due strati. Essi si formano tra gli ossidrili del foglio ottaedrico e gli atomi di ossigeno di foglio tetraedrico.

Minerali 2:1 : in questi minerali lo spazio interstrato è situato tra due fogli tetraedrici. Ambedue i fogli hanno atomi di ossigeno esterni con parziale densità elettronica e quindi con cariche negative che si respingono. Ad esempio il talco, senza sostituzioni isomorfe, ha proprietà lubrificanti perché i pacchetti scivolano tra di loro. L'espansione è dunque possibile ma dipende dalla forza con cui gli strati attraggono i cationi positivi presenti negli interstrati. Se la sostituzione isomorfa nel minerale è grande, vi è un'alta carica dell'unità di strato con una forte attrazione per il catione interstrato e gli strati sono tenuti insieme strettamente. Se la carica di unità strato è più piccola allora l'attrazione è debole e l'acqua può entrare nell'interstrato permettendo l'espansione del minerale argilloso.

Le cariche superficiali hanno dunque origine da: sostituzioni isomorfe, associazione/dissociazione di protoni, adsorbimento specifico di cationi e anioni.

Le sostituzioni isomorfe danno origine alla carica permanente. Si formano durante la pedogenesi e la carica permanente che ne deriva non è modificata da interventi agronomici. Dissociazione/associazione di protoni danno origine alla carica variabile. Si definisce punto di carica 0 (pzc) il valore del pH a cui la somma delle cariche positive e quella delle cariche negative è uguale a 0. Le pratiche agronomiche possono modificare il pH e dunque modificano la carica variabile. Dunque nella maggior parte dei casi prevale la carica permanente e la carica netta del suolo è negativa.

Miche: la carica netta di unità strato è molto alta, i cationi sono attratti fortemente e rimangono fissi e non scambiabili. La superficie interna è bassa.

Illite e vermiculite: in questi minerali la carica è più bassa e l'attrazione tra gli strati dipende dal tipo di catione. Potassio e ammonio hanno un raggio di idratazione tale che entrano bene negli spazi intercrystallini dei fogli tetraedrici, permettendo perciò un forte avvicinamento tra gli strati che, quindi, non rigonfiano molto. Questi cationi sono trattenuti fortemente dai minerali. Invece calcio e magnesio idratati non si adattano agli spazi intercrystallini e permettono il passaggio di acqua negli interstrati perché questi non vengono racchiusi strettamente. Quindi questi cationi sono in forma scambiabile con la soluzione del suolo.

montmorillonite: bassa carica di unità strato. non attrae cationi negli spazi intercrystallini e quindi l'acqua può entrare liberamente. Tutti i cationi sono in forma scambiabile con la soluzione circolante nel suolo.

CARATTERISTICHE DEI FILLOSILICATI.

minerali 1:1 : poca o nulla sostituzione isomorfa, pochissimo espandibili. Bassa superficie specifica. Le sole cariche negative sono quelle dipendenti dal pH che si formano per dissociazione dei gruppi acidi deboli sulle pareti esterne dei minerali.

Minerali 2:1 : sostituzioni isomorfe molto variabili e dunque superfici specifiche molto differenziate per la diversa espandibilità. La capacità di scambio cationico (csc) è correlata con il grado di sostituzione isomorfa e quindi con l'espandibilità.

Miche poco espandibili: quindi sono attive per lo scambio le sole cariche negative dipendenti dal pH sull'esterno del minerale. Ha perciò una bassa csc.

Illite e vermiculite: se i cationi trattenuti negli interstrati sono potassio e ammonio non ci sarà scambio con la soluzione circolante del suolo e la csc sarà bassa perché dovuta alle sole cariche negative dipendenti dal pH sull'esterno del minerale. Invece se i cationi sono calcio e magnesio idratati, allora il buon grado di sostituzione isomorfa e la possibilità di scambio ionico negli interstrati risulterà in un'alta csc.

Montmorillonite: i cationi interstrato non sono fissi e quindi gli strati si possono allontanare e sia la carica permanente che quella dipendente dal pH contribuiranno ad un'alta csc.

→ Il legame covalente si forma per condivisione di coppie di elettroni, l'energia del legame singolo varia tra 209 e 460 kJ/mol in base agli elementi coinvolti. Raramente si rompono spontaneamente perché l'energia termica a temperatura ambiente (298K) è 8,4 kJ/mol. I legami covalenti possono essere singoli, doppi o tripli. Possono essere polari o apolari in base all'elettronegatività degli atomi coinvolti. Se entrambi gli elettroni sono situati sullo stesso atomo si parla di legame coordinativo. Quando la nube elettronica è distribuita simmetricamente il legame risulta apolare. Nel caso in cui vi sia un dipolo molecolare permanente gli elettroni saranno maggiormente attratti dell'atomo più elettronegativo ed il legame risulterà quindi polarizzato elettricamente determinando quindi uno sbilanciamento della nuvola elettronica. In questo caso si parla di legame covalente polare.

→ Legame ionico: si forma quando avviene un trasferimento completo di elettroni da un atomo ad un altro con conseguente formazione di ioni uno + e l'altro -. L'energia dei legami ionici è dell'ordine di grandezza di circa 16,29 kJ/mol. Nei composti binari il legame ionico si forma tra metalli e non metalli e si ha quando la differenza di elettronegatività tra gli atomi coinvolti nel legame supera la soglia di 1,9. Gli elettroni coinvolti risultano permanentemente legati all'atomo negativo che quindi è diventato un anione. In composti di questo tipo (sali) il legame non è direzionato tra due atomi distinti ma è una forza di attrazione elettrostatica distribuita uniformemente nello spazio attorno ad ogni ione. Allo stato

solido gli ioni in funzione delle loro dimensioni e carica si dispongono in reticoli cristallini regolari in modo da minimizzare l'energia potenziale elettrostatica. Cationi ed anioni sono soggetti a forze di Coulomb.

→ **legame idrogeno:** è un caso particolare di interazione tra dipoli. E' un legame dipolo permanente in cui è presente un H coinvolto in un legame covalente con elementi molto elettronegativi i quali attraggono a sé gli elettroni di valenza assumendo parziale carica negativa. H assume parziale carica positiva. Si forma quando la relativamente forte carica positiva dell'H viene in contatto con un doppietto elettronico di un gruppo funzionale di un'altra molecola il quale lega l'H ed è definito accettore. Questi legami hanno un'energia dell'ordine di circa 21 kJ/mol. Sono legami importanti nelle vitamine e negli acidi nucleici e nell'interazione delle molecole biologiche e l'acqua.

→ **Legami di van der waals:** tipo di debole interazione intermolecolare causata da dipoli. I dipoli transitori inducono la formazione di altri dipoli. Sono legami frequenti tra molecole con numerosi legami C-H. L'energia è dell'ordine di circa 4 kJ/mol, ma la sua energia dipende dalle dimensioni molecolari.

→ **Interazioni idrofobiche:** si formano tra molecole apolari. Il meccanismo di formazione consiste nell'esclusione delle molecole d'acqua a causa dell'incapacità di formare con essa legami H (olio in acqua). La forza scaturisce dalle molecole di acqua che tendono a formare il maggior numero possibile di legami H tra di esse, la soddisfazione del criterio di minima energia consistente proprio nel forzare le molecole apolari l'una verso l'altra. Le specie idrofobe tendono ad essere elettricamente neutre e apolari e preferiscono solventi apolari. Oleoso e lipofilo sono sinonimi.

La grande presenza e varietà di fillosilicati è dovuta a: il legame forte tra silicio e ossigeno (spiega la stabilità della struttura tetraedrica), i fogli tetraedrici e ottaedrici possono alternarsi in modo diverso (strutture 1:1, 2:1, 2:1:1), possono avvenire numerose sostituzioni isomorfe, quali tipi di legami cationi idratati o meno possono inserirsi negli strati, i tipi di legame che si formano tra uno strato e l'altro. Le proprietà chimico fisiche più importanti dei fillosilicati da un punto di vista agronomico: capacità di cedere o assorbire i cationi grazie alla carica superficiale negativa (permanente o variabile), le dimensioni molto piccole (<2 micron) rendono molto elevata la superficie specifica. L'enorme superficie specifica permette di adsorbire tantissime molecole d'acqua, i fillosilicati nel suolo sono sempre molto idratati, trattengono molta acqua.

Minerali non contenenti silicio

L'ossigeno è l'altro elemento oltre il silicio in grado di dare anioni. Gli ossidi di ferro sono dei minerali noti fin dall'antichità, perchè danno il colore al suolo. Nel suolo in superficie c'è un orizzonte di color marron brunastro, dovuto alla presenza di sostanza organica. Poi c'è un orizzonte molto ricco di un minerale che dà la colorazione rossastra. Poi c'è un orizzonte povero senza ossidi di ferro, poi vi è un altro orizzonte con accumulo di ossidi di ferro. Gli ossidi di ferro danno la colorazione gialla o rossa. La concentrazione di ferro nella crosta è di circa il 5%, nel suolo da 1 a 5%. Quando il magma esce dalla crosta terrestre e solidifica si formano i minerali primari (silicati e fillosilicati, come clorite e illite), durante il corso dell'alterazione questi minerali possono trasformarsi (per es. si apre il legame tra strati e si formano altri minerali come vermiculite, smectite e caulinite). Il ferro e l'alluminio nei minerali primari stanno nello strato centrale; durante l'alterazione i cationi più o meno idratati che stanno nell'interstrato fuoriescono e vanno in soluzione. Il Mg e il K escono. Si formano così i fillosilicati secondari che si aprono sempre di più. Il sodio fuoriesce e va in soluzione. Si rompono i legami tra Si, O, Al, si rompe (dissolve) un foglio tetraedrico e si forma la caulinite. Nei suoli molto evoluti si trova caulinite. Poi si dissolve anche l'altro foglio tetraedrico e rimane un foglio ottaedrico. Se dentro c'è l'Al, si forma l'ossido di alluminio ($Al(OH)_3$): bauxite. Sono i minerali da cui si produce l'alluminio. Se invece c'è solo ferro, questi diventano ossidi di ferro (goethite ed ematite). Goeth era un poeta studioso del colore che rimase affascinato dalle colline di Siena, con colori ocre, dato dalla presenza di goethite. Il colore rosso dei suoli africani o delle terre rosse nelle puglie o nel carso o a Ventimiglia, sono dati dall'ematite.

Nei minerali primari il ferro è contenuto quindi nello strato ottaedrico, spesso in stato ridotto (Fe^{2+}). La valle di Lanzo, come tutte le valli fluvio-glaciali ha un fiume che all'origine scorreva nel centro della valle. Le prime esondazioni hanno depositato materiale a una certa altezza, approfondendosi. Quei terreni hanno circa 10000 anni, i depositi invece hanno circa 150000 anni. I minerali in basso sono più giovani, come il fiume. Un po' più in alto i depositi hanno circa 600000 anni. C'è più probabilità di trovare silicati primari nella parte più giovane e bassa, dove i minerali si sono alterati per meno tempo. Gli ossidi di ferro e alluminio invece stanno nella parte più alta e antica.

Nel suolo l'ematite ha dimensioni inferiori a 2 micron e ha colore rosso. Se è più grande ha colore grigio nero ed è pesante. Ruggine: ferridrite, spesso non si forma con particelle separate, ma precipita sulle altre superfici, come i minerali primari e la sostanza organica (pellicole superficiali). Il colore grigio vuol dire che non ci sono ossidi di ferro. E' il colore dei silicati. Gli ossidi di ferro spalmandosi sulle particelle ne modificano le proprietà superficiali e favoriscono l'aggregazione e la formazione della struttura e quindi la fertilità. Quando nei pori del suolo c'è acqua non ci può essere aria, quindi ossigeno. Il Fe^{3+} è in equilibrio con ossigeno e Fe^{2+} , perciò sottraendo ossigeno l'equilibrio si sposta a sx (la reazione torna indietro), verso la fase solida. Il processo di crescita delle piante e le pratiche agronomiche modificano l'equilibrio chimico ($A+B=C+D$) modificando la fase in soluzione ($C+D$).

Togliendo un prodotto l'equilibrio si sposta verso destra, se tolgo un reagente l'equilibrio si sposta a sinistra, se aggiungo A l'equilibrio si sposta a dx. ($4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 4\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$) ((vedi reazioni di ossido-riduzione col ferro!!)). Togliendo il Fe^{3+} il minerale si scioglie. Fe^{2+} : ferro ferroso. Fe^{3+} : ferro ferrico. Dove il suolo è grigio c'è ferro ridotto (Fe^{2+}). La radice di riso trasporta O alle radici, buttando fuori O dalle radici. Così si aggiunge un reagente (O) alla reazione, la reazione si sposta verso destra, si forma ferro ferrico che con l'acqua precipita a ferridrite (ruggine). L'ossigeno prende l'elettrone che perde il ferro ferroso ossidandosi a ferro ferrico, riducendosi ad acqua.

La carica superficiale degli ossidi di ferro è influenzata dal pH: a pH acido diventa positivo e viceversa. Fe ox: ferro inossalato estraibile (ferro cristallino, come la ferridrite). All'aumentare di questo gli aggregati stabili di dimensioni maggiori di 0,2 mm aumentano fino a un certo punto poi diventano stabili. Poiché la ferridrite ha un'ampia superficie specifica, si spalma sui minerali e favorisce la formazione di aggregati stabili. Tutti i fosfati usati in agricoltura e tutto il fosforo che serve in casa derivano dall'apatite, che è in diverse forme.

I minerali presenti nel suolo che non contengono silicio sono: ossidi di ferro e alluminio, carbonati, fosfati, solfati, solfuri e alogenuri. La concentrazione media di Fe nella crosta terrestre è di $\sim 50 \text{ g kg}^{-1}$, nei suoli ha una concentrazione variabile da 10 a 50 g kg^{-1} . Il Fe nelle rocce ignee e metamorfiche è, in gran parte, in forma di silicati (biotite, pirosseni, anfiboli, olivina, etc.) come Fe(II) ; in seguito all'alterazione dà reazioni di idrolisi e si ossida a ferro (III) dando origine a ossi-idrossidi di ferro a diversa struttura cristallina. Il ferro presente nei silicati va in soluzione come Fe^{2+} e subisce diverse reazioni.

I carbonati si formano in 2 modi: origine organogena (da scheletri, conchiglie) o da precipitazione dalla soluzione del suolo. Nel suolo ci sono gli organismi che respirando producono biossido dunque carbonio, un gas solubile nell'acqua presente nei pori del suolo e dà origine a un equilibrio:

$\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^-$. $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^-$. L'ultimo equilibrio si sposta a dx perché l'essere continua a respirare. Un sale precipita quando si raggiunge il prodotto di solubilità. Il carbonato di calcio ha un prodotto di solubilità $= \text{Ca}^{2+} \times \text{CO}_3^- = 10^{-10}$. Il carbonato di calcio può precipitare quando il prodotto di queste due reazioni vale di più di 10^{-10} . Nel suolo si hanno ioni (Ca, Mg, K,...) e ioni ossido e carbonati perché sono in un ambiente pieno di vita. Se la concentrazione dei prodotti (Ca^{2+} e CO_3^-) è maggiore, il carbonato di calcio precipita. I 3 minerali principali per le proprietà di fertilità del suolo sono fillosilicati secondari, ossidi di Fe e Al, carbonati. Si può determinare con analisi costose la concentrazione di questi minerali nel suolo. E' troppo costoso per farlo a scopo di routine. I fillosilicati secondari hanno dimensione inferiore a 2 micron. Se il suolo ha il 12% di argilla, più o meno la % di fillosilicati è la stessa. Si possono fare estrazioni chimiche: reagente più o meno energico su suolo per determinare il Fe in soluzione. Si ottiene il ferro totale (Fe t), il risultato comprende tutto il ferro che c'è nel suolo. Poi si può usare il reagente (Fed) che è in grado di solubilizzare gli ossidi di ferro ma non di distruggere i silicati. Si può così avere un'estrazione che mobilita tutto il ferro che non sta nei silicati. Il ferro amorfo ci dice quanti ossidi cristallini ci sono. L'acido citrico è un buon complessante

per ossidi poco cristallini. Quindi si possono usare 3 analisi di routine semplici per capire quanto del ferro di quel suolo sta negli ossidi e non nei silicati. Il rapporto tra F_{ed} e F_{et} è < 1 . Un suolo poco alterato ha tantissimo ferro nei silicati e poco negli ossidi. Se il suolo è molto alterato non c'è quasi più ferro nei silicati, è quasi tutto negli ossidi. Quindi con queste analisi ottengo un indice di pedogenesi. Se guardo cosa succede dentro gli ossidi posso avere 2 situazioni: alcuni sono cristallini (ematite, goethite) altri amorfi (ferridrite). Li estraggo tutti con il reagente F_{ed} . Gli amorfi li posso estrarre con il reagente F_{eo} . Così posso calcolare l'indice di cristallinità. Più è alto, più gli ossidi di ferro sono amorfi, ad alta area superficiale, più facilmente solubili, interagiscono più facilmente con la pianta. Per il carbonato si mette in un recipiente il $CaCO_3$, si aggiunge acido, si scioglie dando $Ca^{++} + CO_2 + H_2O$. In un recipiente chiuso posso misurare la CO_2 svolta, risalendo con la stechiometria alla mole di carbonato di calcio (rapporto 1:1). Se la roccia madre è calcarea e si è spezzettata, i frammenti di carbonato di calcio sono particelle grandi. Se invece è appena precipitato sono particelle piccolissime. Se voglio determinare quanti sono quelli piccoli metto un acido debole e lo faccio reagire x circa 10 minuti. Reagiscono solo le particelle più fini (calcarea attivo). (vedi quaderno)

Nel suolo il Fe è principalmente in forma poco solubile. Minerali cristallini: goethite (giallo-arancio), ematite (rosso). Minerali a scarso ordine cristallino: ferridrite (color ruggine); Precipitati non cristallini: formano pellicole sui fillosilicati o sulle sostanze organiche. Colore, Aggregazione, Ripartizione di ioni tra fase solida e liquida, fertilità fisica e chimica.

- Sono fortemente pigmentanti dunque influenzano il colore del suolo;
- Hanno elevata superficie specifica che può essere positiva, negativa o neutra a seconda del pH;
- Hanno capacità di aggregare particelle di argilla;
- La loro solubilità è influenzata da pH, potenziale redox, presenza di molecole organiche ed attività microbica;
- Il ferro è un elemento essenziale per le piante: la scarsa solubilità degli ossidi di ferro può provocare gravi carenze.

A pH acidi gli ossidi di ferro hanno carica superficiale positiva, a pH circa pari a 8 hanno superficie neutra ed a pH più elevati sono carichi negativamente.

I CARBONATI.

Sono costituenti fondamentali di numerose rocce. Il carbonato di calcio ($CaCO_3$) cristallizza come calcite e aragonite. La dolomite, carbonato doppio di calcio e magnesio ($CaMg(CO_3)_2$), ha minore diffusione e presenta ridotta solubilità.

I SOLFATI.

Ampiamente diffuso nelle rocce sedimentarie di origine marina è il calcio solfato o gesso $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

I SOLFURI.

La pirite $[\text{FeS}_2]$ è presente nelle rocce ignee, sedimentarie e metamorfiche.

I FOSFATI.

Le apatiti sono i più comuni minerali contenenti P. Le più importanti sono la fluoroapatite $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2]$, la cloroapatite $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2]$, l'idrossiapatite $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ e le carbonatoapatiti $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot x(\text{CO}_3)_x \cdot F_x\text{F}_2]$. Le carbonatoapatiti vengono utilizzate per la preparazione di concimi fosfatici o per l'applicazione diretta in agricoltura. La loro solubilità aumenta per contenuto crescente di CO_3^{2-} . Più rari sono la variscite $[\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, e la strengite $[\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

CARBONATI.

- Carbonati totali: reazione con HCl misura della CO_2 svolta
- Calcare attivo: misura i carbonati facilmente solubili usando la dissoluzione con ossalato di ammonio.

OSSIDI DI FERRO (E ALLUMINIO).

- Ferro totale (Fet)
- Ferro non nei silicati: (Fed) Ossidi di ferro cristallini e poco cristallini, Fe complessato dalla sostanza organica
- Ferro 'amorfo': (Feo) Ossidi poco cristallini e Fe complessato dalla sostanza organica
- $(\text{Fed})/(\text{Fet}) =$ è un indice di pedogenesi
- $(\text{Feo})/(\text{Fed}) =$ è un indice di cristallinità.

Biomolecole

La sostanza organica nel suolo deriva dai residui organici animali e vegetali. La crosta contiene pochissimo carbonio, ce n'è invece una discreta quantità nel suolo. Gli esseri viventi sono fatti di biomolecole. Gli organismi viventi sono fatti per il 90% di acqua e 10% da biomolecole (proteine 50%.

carboidrati 15%, acidi nucleici 15%, lipidi 10%, miscellanea 10%). Gli idrocarburi sono composti alchilici alifatici. Il benzene è il principale composto aromatico (arilico=aromatico). Proteine ed RNA sono fatti di tantissime molecole diverse; polisaccaridi, DNA, acqua, lipidi sono pochi tipi di molecole. Le proteine sono fondamentali per gli esseri viventi perchè grazie alla loro diversità possono contenere tantissime informazioni utili alla vita. La trasformazione delle biomolecole avviene anche una volta che gli esseri viventi sono morti, per reazioni dei gruppi funzionali. gruppo alcolico, carbonilico (aldeide e chetone), carbossile e metilico formano composti in cui cambia lo stato di ossidazione del C. Metile: -3; alcolico: -1; aldeidico: +1; chetonico: +2; carbossile: +3. (con C: 0, con H: -1, con O: +1). quando il gruppo alcolico si trasforma in aldeidico è una semireazione di ossidazione. quando una foglia scompare e si trasforma si forma CO₂ ci deve essere qualcosa che si riduce. gli aa sono 20 e sono responsabili della grande varietà di proteine. si distinguono tra loro per il gruppo R. Se R è piccolo c'è basso ingombro sterico (glicina: H, alanina: CH₃). Gli aa derivano da un alfa-chetoacido, cioè la molecola chiave della vita: R-C(=O)-COO-. Il punto in cui l'azoto diventa organico e nasce la vita è la reazione del gruppo ammonico in alfa a un gruppo carbossilico. Man mano che nell'aa il gruppo R diventa più grande l'aa diventa sempre meno solubile in acqua. La prolina è un aa con gruppo R rigido, quindi fa piegare la catena proteica; quindi è spesso responsabile della forma delle proteine che è fondamentale x il loro comportamento. Ci sono aa polari perchè hanno in R un legame C-O polare e quindi sono più solubili in acqua. Glutamina e asparagina hanno R non polare, hanno un gruppo amminico in più; sono le molecole che trasportano l'azoto. Possono cedere il gruppo amminico a un altro alfa chetoacido per produrre nuovi aa. Aspartato e glutammato sono due aa con il gruppo R carico negativamente, sono perciò molto polari e molto solubili. Ci sono aa (lisina, arginina e istidina) sono carichi positivamente. ((è da sapere la struttura di un aa per ogni gruppo appena detto)).

Gli aa hanno proprietà acido-base. Un acido debole si dissocia dando: HA= H⁺ + A⁻. Si può scrivere la costante di equilibrio: concentrazione del protone x concentrazione dell'anione/acido indissociato. Alcuni acidi sono molto importanti x la vita dei vegetali: sono macronutritivi. Quando HA=A⁻, allora per semplificazione nell'espressione di Ka: Ka=[H⁺]. Sapendo la Ka (costante di associazione) dell'acido si può sapere a quale pH le due specie chimiche hanno la stessa concentrazione! Acidificando si aggiunge H⁺. Quando il pH è minore di quello calcolato con HA=A allora la concentrazione di HA è maggiore di A e l'equilibrio si sposta a sinistra. Viceversa per una basificazione del pH. Quando si aggiunge un prodotto di reazione l'equilibrio si sposta per minimizzare l'effetto (principio di Le Chatelier). Quindi aggiungendo un prodotto l'equilibrio si sposta verso sx, cosicché il reagente prevale rispetto al prodotto. Se aggiungo OH⁻ è come togliere protoni, si basifica il pH e quindi l'equilibrio si sposta verso dx. In Piemonte ci sono carenze di boro in frutticoltura, soprattutto nella zona pedemontana (cunese). Il boro nel suolo è sottoforma di acido bórico: H₃BO₃ = H⁺ + H₂BO₃⁻. A quale pH la concentrazione di H₃BO₃ E H₂BO₃⁻ sono uguali? A pH 10! In suoli a pH sotto 10 prevale sempre l'acido bórico indissociato. Il boro è una molecola neutra, che quindi non viene atturata dalle superfici del suolo e non reagisce facilmente con i cationi, ma sta in soluzione. Quindi quando piove va via con l'acqua verso valle. Nei climi piovosi c'è quindi carenza di boro, in climi aridi c'è invece tossicità da boro. Per un qualunque acido debole la concentrazione della specie indissociata e dissociata sono uguali e con il principio di Le

chatelier posso sapere chi prevale al variare del pH. Un suolo non ha mai pH superiore a 10, già se è sopra 8,6 è difficilissimo da coltivare. Aggiungendo carbonato di calcio si alza il pH. E' difficile anche trovare un suolo naturale con pH superiore a 10. Il punto isoelettrico dipende dal pK dei singoli gruppi carbossilici e amminici. (saper scrivere il legame peptidico)). La struttura quaternaria si ha solo per proteine con più catene polipeptidiche. Le strutture secondaria e terziaria sono diverse per i legami che si creano. Primaria: legami covalenti, per romperli bisogna spendere tantissima energia, succede nel suolo per degradazione. Secondaria: legami H. Più facili da rompere. Terziaria: interazioni tra gruppi R responsabili della forma della proteina e dell'interazione tra la proteina e l'ambiente. La proteina si avvolge in struttura terziaria perchè tende verso la minore energia, è scritto nella sequenza amminoacidica la forma che prenderà, si forma la struttura a minore energia. Le proteine globulari sono molto importanti, sono solubili e quindi all'esterno hanno gruppi R polari. I carboidrati sono coinvolti nello scambio energetico.

La vita parte dalla reazione tra ribuloso e CO₂. Alcune reazioni dei carboidrati sono molto importanti per la biologia: l'ossidazione di alcoli a gruppi carbossilici danno acidi uronici; l'alcol si può ossidare ad aldeide e l'aldeide a gruppo carbossilico; questo avviene negli esseri viventi, in particolare sulle radici delle piante, che sono coperte da una matrice gelatinosa: estrudono acidi poligalatturonici che permettono alle radici di crescere in mezzo ostile, mantenendole umide. Qualunque nutritivo per entrare nella radice deve passare attraverso questa membrana: pectine. Derivano quindi dall'ossidazione degli alcoli. C'è una biomolecola che non è un carboidrato anche se sembra: la lignina. Ha un acido a 3 C. La lignina è difficile da degradare perchè non si riescono ad aprire i gruppi aromatici estremamente stabili (Kekulé). Per rompere un anello aromatico bisogna spendere una grande quantità di energia. Residui della patata interrati si degradano con molta difficoltà.

Nell'ambiente C e N sono generalmente presenti in stati di ossidazione alti (CO₂, N₂, NO₃⁻); negli organismi sono altamente ridotti (R-NH₂, gruppi alchilici ed arilici).

Gli amminoacidi sono i costituenti delle proteine ed hanno proprietà chimiche che sono responsabili della grande versatilità biologica delle proteine:

- Presenza di centri chirali,
- Variabilità di struttura e di funzionalità chimica nelle catene laterali,
- Proprietà acido-base,
- Capacità di polimerizzare.

Amminoacidi essenziali: non sono sintetizzati da un determinato organismo;

Amminoacidi semi-essenziali: la loro velocità di sintesi non è sufficiente a rifornire un organismo.

Il gruppo amminico secondario (imminico) ha una configurazione rigida che diminuisce la flessibilità strutturale dei polipeptidi in cui è presente. Gli amminoacidi polari sono + solubili in acqua (idrofilici) e contengono gruppi funzionali che formano legami H con l'acqua. Aspartato e glutammato hanno R con

carica negativa libera a pH 7 (importante per formare ponti ionici). Lisina, arginina e istidina sono basici con R carico positivamente a pH neutro.

PROPRIETÀ ACIDO-BASE DEGLI AMMINOACIDI: gli amminoacidi sono molecole dissociabili e l'entità della dissociazione dipende dal pH e dal pK dei singoli gruppi carbossilici ed amminici. Cosa succede quando il pH della soluzione è uguale al pK di un acido debole? Quando l'acido è per metà in forma dissociata e per metà in forma indissociata la [HA] è uguale alla [A⁻]. Semplificando [HA] con [A⁻] si ottiene $K_a = H^+$ E dunque: $-\log K_a = -\log H^+ \rightarrow pK_a = pH$.

I polimeri degli a.a.: i peptidi e le proteine: gli aminoacidi si legano tra loro tramite legami peptidici per formare macromolecole chiamate peptidi o polipeptidi. I peptidi sono delle ammidi formate per interazione tra il gruppo amminico in α di un aminoacido ed il gruppo carbossilico in α di un altro aminoacido con eliminazione di una molecola di acqua. I gruppi R delle catene laterali, anche se sono gruppi amminici o carbossilici non entrano mai a far parte di questo legame.

LE PROTEINE: sono le molecole funzionali della cellula; ogni tipo di proteina svolge nella cellula una data funzione, integrata nella dinamica cellulare e regolata in base alle esigenze della cellula stessa.

Possono essere:

-semplici: se formate da soli aa.

-complesse o coniugate: se legate a ioni metallici o a molecole organiche di natura proteica (gruppo prostetico). Le molecole organiche non proteiche possono essere lipidi (lipoproteine), glucidi (glicoproteine) e acidi nucleici (ribonucleoproteine).

Struttura tridimensionale delle proteine: la funzione di una proteina dipende dalla sua struttura tridimensionale (conformazione) che è unica e tipica di ogni proteina. La struttura tridimensionale di una proteina dipende dalla sequenza amminoacidica (struttura primaria) e dalle interazioni non covalenti a corto raggio tra parti di sequenza adiacenti, ed a lungo raggio, tra porzioni distanti della sequenza (struttura secondaria e terziaria) che stabilizzano la sua disposizione spaziale. Sulla base dei livelli strutturali le proteine possono essere classificate in proteine fibrose, globulari e di membrana. Nelle proteine fibrose la struttura secondaria è prevalente sulla terziaria mentre nelle globulari il rapporto si inverte. Le proteine fibrose hanno catene polipeptidiche disposte in lunghi fasci o in foglietti (alfa-cheratina, collagene, fibroina della seta). L'unità strutturale di base è un semplice elemento di struttura secondaria ripetuto; hanno un elevato contenuto di aa idrofobici e dunque sono proteine insolubili in acqua ma con notevole flessibilità. Spesso svolgono ruoli strutturali.

Le proteine globulari hanno catene polipeptidiche ripiegate ed assumono forme globulari o sferiche. I segmenti diversi di una catena polipeptidica tendono ad avvolgersi l'uno sull'altro; questi avvolgimenti generano una proteina abbastanza compatta. La maggior parte delle catene laterali con residui amminoacidici idrofobici è rivolta all'interno della molecola e la maggior parte delle catene idrofiliche è sulla superficie della molecola, a contatto con l'acqua. Comprendono enimi, proteine di trasporto,

proteine motrici, regolatrici, immunoglobine, etc.. le proteine di membrana hanno sulla superficie i residui idrofobici, e in genere hanno meno residui idrofilici delle proteine globulari.

I CARBOIDRATI (GLUCIDI, SACCARIDI, ZUCCHERI): Formula generale : $(CH_2O)_n$. n non è mai < 3 e raramente > 7 .

(alcune sostanze di questa classe contengono atomi di N, S o P). Sono le molecole organiche più abbondanti in natura (ogni anno attraverso la fotosintesi le piante e le alghe convertono più di 100 miliardi di tonnellate di CO_2 e H_2O in cellulosa o in altri prodotti delle piante). Importanti perchè:

-Le vie principali del catabolismo (recupero dell'e) prevedono l'utilizzazione di carboidrati;

-Nell'anabolismo rappresentano i precursori di praticamente tutte le altre biomolecole.

Le **FUNZIONI** dei carboidrati sono:

- ⊗ riserva di energia chimica (glucosio, amido, glicogeno)
- ⊗ strutture di supporto delle piante (cellulosa), le pareti cellulari batteriche e sono costituenti di membrane (come i glicolipidi della membrana dei cloroplasti)
- ⊗ componenti fondamentali degli acidi nucleici (D-ribosio e 2-deossi-D-ribosio)
- ⊗ se legati a proteine (glicoproteine) sono recettori di segnali associati alle membrane.

Sono poliidrossialdeidi o poliidrossichetoni; presentano nella molecola un gruppo carbonilico e tanti ossidrilici alcolici quanti sono i restanti atomi di carbonio:

ALDOSO: carbonile è in posizione 1.

CHETOSO: carbonile è in posizione 2 .

Possono essere: (saccaridi da *sakcharon* = zucchero):

Monosaccaridi: costituiti da una singola unità poliossidrilica.

Oligosaccaridi : costituiti da poche unità (2-10) unite da legami glucosidici.

Polisaccaridi : le unità monomere hanno struttura ciclica (anelli a cinque o sei membri) legate fra di loro a formare lunghe catene lineari o ramificate.

Tra gli aldosi a 6 C vi sono: glucosio, mannosio, galattosio. A 5C c'è il ribosio e 2 zuccheri che costituiscono la parete primaria dei vegetali. E in più a 3C c'è la gliceraldeide che viene usata nella glicolisi. Tra i chetosi a 5C troviamo il ribulosio: zucchero sul quale viene fissata la CO_2 con innesco del ciclo di Kelvin. A 6C: fruttosio (nella via glicolitica unito al glucosio forma il saccarosio). Un'aldeide o un chetone possono reagire con un alcol in un rapporto 1:1 formando rispettivamente un emiacetale o un emichetale e creando un nuovo centro chirale a livello del C carbonilico.

Un disaccaride si forma quando due monosaccaridi reagiscono tra loro, il primo con l'ossidrile della sua struttura emiacetalica ed il secondo con uno qualsiasi dei suoi ossidrili eliminando una molecola d'acqua. Chimicamente un disaccaride è un acetale ed il legame formatosi è un legame acetalico; comunemente il legame acetalico fra due o più monosaccaridi viene chiamato legame glicosidico. Il legame acetalico è molto più forte del legame emiacetalico ma viene facilmente idrolizzato da pH acidi (sono invece resistenti all'azione delle basi). I disaccaridi possiedono potere riducente quando il gruppo aldeidico o il gruppo chetonico è libero.

DISACCARIDI. Sono la classe più semplice ma la più importante degli oligosaccaridi. Si originano dalla condensazione di due monomeri e sono composti molto solubili in acqua. Tra i disaccaridi più importanti:

- il maltosio ed il cellobiosio formati da due molecole di glucosio
- il saccarosio, comune zucchero da tavola, formato da glucosio e fruttosio
- il lattosio, un disaccaride presente nel latte, è invece costituito da glucosio più galattosio.

Maltosio: poiché uno degli atomi di carbonio anomeric è rimasto libero (emiacetalico), il **MALTOSIO** ha ancora proprietà riducenti, cioè può essere facilmente ossidato (es Cu^{2+}). Conserva quindi una certa reattività. Maltosio: due molecole di α e β -glucosio, con legami ($\alpha 1 \rightarrow 4$). In natura si trova in piante, come l'orzo, o nel miele. Ha una notevole importanza biologica in quanto è il prodotto intermedio nella degradazione dell'amido. Per idrolisi ad opera dell'enzima maltasi forma glucosio.

Cellobiosio: come il maltosio è costituito esclusivamente da glucosio, ma i legami tra questi monomeri sono ($\beta 1 \rightarrow 4$). Nella formazione del legame, le unità di glucosio sono ruotate di 180° l'una rispetto all'altra. Uno degli atomi di carbonio anomeric è rimasto (emiacetalico), anche il cellobiosio ha ancora proprietà riducenti. Si trova raramente libero in natura ma è molto diffuso nelle piante perché è l'unità strutturale della cellulosa.

Saccarosio: è composto da una molecola di alfa-D-glucosio ed una di beta-D-fruttosio. Il legame interessa la funzione aldeidica C1 del glucosio e quella chetonica C2 del fruttosio: poiché entrambe le funzioni riducenti sono impegnate nel legame 1,2 glicosidico, il saccarosio è uno zucchero non riducente. Per fermentazione può dare luogo ad alcol etilico, glicerina e acido citrico. È chiamato comunemente zucchero. Per l'alto numero di ossidrili ha elevata solubilità: quindi zucchero ideale per essere accumulato ad alte concentrazioni nei diversi organi della pianta, per essere trasportato dove serve energia o elementi strutturali ed è sufficientemente refrattario a reazioni di attacco sulle posizioni riducenti.

Lattosio: è formato da galattosio e glucosio. Il legame O-Glicosidico può essere idrolizzato mediante bollitura in una soluzione contenente acido diluito.

I polisaccaridi nelle piante costituiscono dal 50 al 90% del peso secco. Quelli diffusi in natura sono polimeri degli esosi o dei pentosi. Il peso molecolare varia da decine di migliaia a milioni di Dalton.

Amido: è la forma di riserva glucidica vegetale (anche il più importante glucide alimentare per l'uomo). Viene depositato nel citoplasma e immagazzinato sotto forma di granuli. È un polimero di D-glucosio piuttosto complesso: presenta due tipi di polimeri, l'amilosio e l'amilopectina normalmente in proporzione 15-30% di amilosio e 70-85% di amilopectina. L'amido è parzialmente solubile in acqua: formazione di salda d'amido. L'amilosio è composto da lunghe catene non ramificate di unità di D-glucosio unite da legami $\alpha 1,4$ (massa molecolare che può variare da poche migliaia a oltre il milione; essendo derivato dal maltosio, presenta una parte terminale riducente). Assume una conformazione a spirale elicoidale.

Amilopectina: polimero ramificato costituito da unità di D-glucosio unite da legami alfa 1,4 i cui ossidrili (ognuno ogni 24-30 residui) possono causare ramificazioni con legami $\alpha 1,6$ con altre unità di D-glucosio. Cioè la ramificazione si ha quando reagisce il gruppo aldeidico in C1 di un glucosio con l'ossidrile in C6 di un altro. La conformazione dei legami $\alpha 1,4$ obbliga questi polimeri così come l'amilosio, ad assumere una struttura compatta con un avvolgimento elicoidale.

Glicogeno: il glicogeno rappresenta la fonte di deposito e di riserva del glucosio negli animali. Ha scarsa importanza alimentare poiché viene rapidamente trasformato in acido lattico dopo la morte dell'animale; rappresenta invece una riserva energetica importantissima per sostenere il metabolismo corporeo. È un polimero ramificato del glucosio: è formato da unità di glucosio unite fra loro con legami $\alpha 1,4$ e ramificazioni con legame $\alpha 1,6$ presenti ogni 8-10 residui. Il glicogeno ha una struttura molto compatta derivante dall'avvolgimento a spirale delle catene polisaccaridiche. Il 10% in peso del fegato è costituito da glicogeno. Il fegato provvede a depositare glucosio (glicogenosintesi) o a mobilitare glucosio (glicogenolisi) a seconda delle richieste metaboliche. In questo modo è possibile mantenere la glicemia a valori costanti.

Cellulosa: polisaccaride strutturale delle piante e molecola organica più abbondante sul pianeta: rappresenta circa la metà del carbonio presente nella biosfera. Come l'amido, è costituita esclusivamente da glucosio, ma i legami tra questi monomeri sono ($\beta 1-4$) ed è un polimero non ramificato costituito da 300-15000 monomeri. Nella formazione del legame, le unità di glucosio sono ruotate di 180° l'una rispetto all'altra. Questo tipo di legame ($\beta 1-4$) permette alla molecola di cellulosa di avere uno sviluppo lineare; inoltre le molecole si possono disporre in modo tale di stabilizzarsi attraverso legami H interni al polimero e tra catene sovrapposte di diversi polimeri. Fibre di cellulosa, in cui possono essere presenti fino a 40 lunghe catene di β -D-glucosio uniti da legami ($\beta 1-4$) (glucani), disposte in modo ordinato e legate le une alle altre da legami non covalenti (legami H e interazioni idrofobiche).

Polisaccaridi: Di riserva: amilosio, amilopectina, glicogeno. Di struttura: cellulosa.

Pectine: polimeri dell'acido galatturonico in cui una parte dei gruppi carbossilici è metilata. Si trovano nelle lamelle medie dei tessuti vegetali e nel parenchima dei frutti teneri e radici carnose. PM: 1000-100.000 D. Possono essere legate a cellulosa, emicellulosa= protopectine. Sono responsabili del

mantenimento di una certa rigidità nelle pareti cellulari. Dispersa in soluzione zuccherina formano gel idratati (gelatine).

LIPIDI. I lipidi (o grassi) sono biomolecole caratterizzate da:

- Più o meno totale insolubilità in acqua/marcata solubilità in solventi organici (cloroformio, acetone, etere, benzene, etc.);
- dimensioni molecolari modeste (rispetto a proteine, acidi nucleici, polisaccaridi);
- natura idrocarburica di almeno una parte rilevante della molecola;
- Possono essere depositati negli organismi senza accumulare anche acqua: dunque molta energia in poco peso.

I lipidi solidi a temperatura ambiente sono definiti grassi, mentre quelli liquidi, sempre a temperatura ambiente, olii. Classificazione in base alla funzione biologica:

- ✓ riserva energetica (grassi ed oli)
- ✓ costituenti strutturali delle membrane (fosfolipidi e steroli)
- ✓ cofattori, trasportatori di elettroni, pigmenti per l'assorbimento della luce, ormoni, agenti emulsionanti, ormoni, vitamine liposolubili.

Gli acidi grassi ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$): sono acidi monocarbossilici la cui molecola contiene una catena alifatica con un numero pari di atomi di carbonio (da 4 a 36, i più comuni hanno da 12 a 24 atomi di C) che conferisce loro una marcata idrofobicità. Gli acidi grassi che contengono doppi legami sono detti insaturi. La posizione dei doppi legami è spesso sul C9, sul C12 o sul C15 ed in genere i doppi legami non sono coniugati. Nei vegetali gli acidi grassi poliinsaturi sono molto rappresentati; negli animali la loro sintesi è minima o assente ma poichè negli animali alcuni ac. grassi poliinsaturi sono indispensabili (es ac. linoleico, linoleico e arachidonico) è necessario introdurli con la dieta. Sono molto abbondanti negli esseri viventi in forma esterificata o come amidi mentre sono poco rappresentati in forma libera, non esterificati. In tutti i principali acidi grassi insaturi presenti negli esseri viventi, il doppio legame si trova in configurazione cis. Intorno ai legami singoli vi è libera rotazione nella catena carboniosa che manca invece intorno ai doppi legami. Perciò ogni doppio legame in configurazione cis provoca un gomito nella catena carboniosa. Nei composti completamente saturi, la rotazione libera conferisce alla molecola elevata flessibilità e queste molecole si possono impacchettare così strettamente da formare strutture quasi cristalline, nelle quali si generano tra catene interazioni di Van Der Waals.

Triacilgliceroli: acidi grassi + glicerolo (detti anche trigliceridi, grassi o grassi neutri): si formano per reazione del gruppo carbossilico dell'acido grasso con un gruppo alcolico del glicerolo. Sono composti da 3 acidi grassi legati con legame estere al glicerolo. Tutti i trigliceridi sono insolubili in acqua (le miscele acqua-trigliceridi presentano 2 fasi in cui gli acilgliceroli, per la minor densità, formano uno strato che ricopre l'acqua per limitare al max la superficie di contatto con questa). I triglicerideidi hanno funzione di riserva energetica (es. Nei semi di alcune piante o negli adipociti o cellule grasse dei vertebrati). La loro idrolisi è catalizzata da enzimi specifici (lipasi).

Perché usare i trigliceridi come depositi energetici anziché i polisaccaridi? Gli atomi di C dei trigliceridi hanno num. di ox. minore e quindi la loro ossidazione produce circa il doppio di energia; sono idrofobici e dunque al loro peso non si aggiunge il peso dell'acqua di idratazione.

Fosfogliceridi: la struttura di base è quella dell'acido fosfatidico (esterificazione del glicerolo con 2 acidi grassi e acido fosforico). L'acido fosforico, a sua volta, è esterificato con il gruppo alcolico di alcune molecole organiche (es. Etnolamina, serina, colina). La presenza dell'acido fosforico o della molecola organica polare rende una parte della molecola nettamente polare e idrofila.

Lignina: attenzione non è un carboidrato!!! Polimero di composti fenolici, specialmente fenilpropanoidi. Rinforza la parete cellulare. Aumenta la resistenza all'attacco di funghi o patogeni. La lignina è formata dalla polimerizzazione di componenti fenoliche operata da perossidasi.

La membrana cellulare ha uno spessore di 6-8nm, è visibile al microscopio elettronico. Le porzioni idrofile di glicerolfisfato si protendono verso l'ambiente acquoso all'interno o all'esterno della cellula. Le code idrofobe delle molecole fosfolipidiche che formano ciascun foglietto della membrana sono rivolte all'interno così da formare uno strato idrofobo. Molecole proteiche con struttura globulare dotata di carica, sono immerse nel doppio strato fosfolipidico attraverso i loro segmenti idrofobici.

LE MEMBRANE BIOLOGICHE. Sono composte da una componente lipidica e da una proteica che delimitano ambienti diversi e costituiscono una barriera capace di separare due compartimenti acquosi. La componente lipidica è costituita essenzialmente da fosfo e glicolipidi e da steroli che formano doppio strato lipidico che agisce la barriera al passaggio di ioni e molecole polari. I lipidi di membrana sono anfipatici: una estremità è idrofobica e una idrofila. Le interazioni idrofobiche delle catene idrofobiche, tra loro, e quelle idrofiliche con l'acqua, determinano la disposizione a foglietti. La componente lipidica è fortemente impermeabile alle molecole polari, mentre è molto permeabile alle molecole apolari: attenzione alla tossicità delle molecole apolari! Nella componente lipidica sono immerse proteine di membrana che possiedono alcuni gruppi R idrofobici che permettono loro di formare interazioni deboli con le componenti lipidiche idrofobiche delle membrane. Proteine di membrana possono avere parti idrofiliche che sporgono ai lati della membrana e rappresentano la parte attiva della proteina. Così:

- 1)mettono in modo selettivo il passaggio di soluti polari,
- 2)traslocano elettroni,
- 3)catalizzano reazioni,
- 4)riconoscono altre molecole, eccetera.

Strutture e funzioni dei diversi sistemi di membrana (membrana plasmatica e altre membrane intracellulari quali quella nucleare, mitocondriale e dei cloroplasti) sono molto simili. Non esistono legami covalenti tra i costituenti delle membrane, perciò le molecole hanno una certa libertà di

movimento. Principali fosfolipidi (50%) di membrana sono: fosfatidicolina, fosfatidilserina, fosfatidiletanolamina e sfingomieline.

Alterazione delle rocce

La disgregazione delle rocce le sminuzza ma non ne cambia la struttura, al contrario della decomposizione chimica. L'idrolisi è la rottura di un legame chimico grazie all'acqua. L'acqua idrata e solubilizza dei minerali. Quando un ciotolo si spezza, ciò che c'è al suo interno comincia ad interagire con acqua e ossigeno, perciò vi possono essere fenomeni di ossidazione. La chelazione consiste in due legami in cui la coppia di elettroni coinvolta proviene dallo stesso atomo (legame covalente coordinativo) con lo stesso soggetto. Sono legami molto comuni in natura e questo processo dà origine a complessi chelati molto stabili che spostano gli equilibri verso la formazione di composti di questo genere. Gli ioni coinvolti sono legati con questi due legami, a forma di chela, con due parti diverse della stessa molecola (composti $\text{COO}^- \text{COO}^-$, in grado di legare metalli). Poco a poco il minerale si scioglie per effetto della chelazione. Per liberare l'ione bisogna rompere i legami. Se ci sono eventi come le piogge continuano ad entrare in soluzione i cationi e i minerali si alterano.

ALTERAZIONE DELLE ROCCE può avvenire per **DISGREGAZIONE** (fisica) o **DECOMPOSIZIONE** (chimica) per formare i minerali del suolo. La disgregazione fisica può avvenire per: sole, ghiaccio, acqua, vento, biota. Non è modificata la composizione chimica e mineralogica del substrato roccioso. La decomposizione chimica avviene per reazioni di: idratazione, idrolisi, solubilizzazione, ossidazione, chelazione. Si modifica la composizione chimica e mineralogica. Il marmo non si altera con l'acqua, ma se ci rovesci sopra l'aceto, che contiene H^+ , esso reagisce con il CO_3^{2-} e si forma $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. La CO_2 è un gas e se ne va, il minerale si altera per idrolisi! E lo fa ancora di più se ci metti sopra il limone, si forma così il citrato di calcio che è molto stabile perché la chelazione è molto forte. L'agente che fa idrolisi è l'acqua acidulata (perché le piogge contengono CO_2). Radici e trasformazioni di esseri viventi producono chelanti che fanno alterare le rocce. La pioggia porta via i prodotti di reazione e gli equilibri vanno avanti. Minerali primari + reattivi in soluzione = il tempo di reazione dipende da: temperatura, tessitura, lisciviazione. Più piove più è veloce il processo di trasformazione dei minerali primari in secondari. I secondari non possono tornare ad essere primari. L'evoluzione della matrice litologica dipende da:

- ❖ Condizioni litologiche (composizione mineralogica, tessitura, compattezza...)
- ❖ Condizioni chimico-fisiche: composizione e concentrazione della soluzione, pH...
- ❖ Condizioni termodinamiche: temperatura, pressione.

((vedi grafico pag 7 alterazione rocce)) Il fenomeno principale all'inizio è lo spezzettamento dei minerali in pezzi più piccoli; alcuni continuano ad essere spezzettati (quarzo), i minerali facilmente alterabili possono essere trasformati e danno minerali argillosi, oppure possono essere decomposti, sciolti e

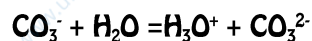
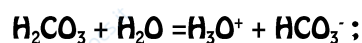
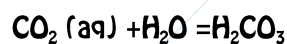
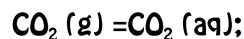
ricristallizzati, oppure decomposti e ossidati, oppure solubilizzati nell'acqua del mare. dove fa più caldo. Fe_2 e Al nei reticoli cristallini vanno in soluzione col silicio nell'acqua, restano gli ossidi di ferro e alluminio (colori giallo e rosso).

Se il Si non va via si formano gli allumino silicati secondari. Le rocce di partenza possono essere ignee, sedimentarie o metamorfiche. Gli ossidi giallo o rossi si formano perchè il Fe_2 è ossidato a Fe_3 e si formano gli ossidi di ferro. Gli allumino silicati primari possono essere fenici o sialici, man mano che va via il potassio ci sono i minerali 2:1, poi man mano che va via il silicio rimangono sempre più ossidi di ferro. Dove fa molto caldo l'alterazione è più avanti e si ha dominanza di ossidi di ferro (terreno rosso). In climi freddi le reazioni vanno più lente.

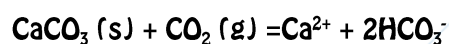
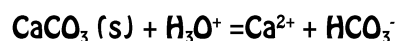
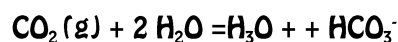
La parte minerale del suolo proviene dall'alterazione della roccia madre o da minerali primari trasportati in situ da acqua e vento. L'estensione della degradazione/decomposizione della roccia madre determina il tipo di suolo, ed in parte la sua fertilità chimica e fisica. La decomposizione dei minerali avviene attraverso reazioni di:

- ✚ Idratazione (poco importante),
- ✚ Solubilizzazione (coinvolge i Sali solubili, ad alto K_{ps}),
- ✚ Idrolisi (molto importante per carbonati),
- ✚ Scambio ionico (molto importante per i fillosilicati),
- ✚ Ossidazione,
- ✚ Chelazione.

Gli agenti della decomposizione sono principalmente: H_2O , CO_2 , O_2 , H^+ . L'idrolisi dei carbonati: l'alta concentrazione di CO_2 nei suoli (>7%) è responsabile della dissoluzione dei carbonati:



Essa influisce sulla calcite ($CaCO_3$), solubilizzandola:



Quando gli spazi interstrato si aprono, in ere geologiche, i cationi escono e il minerale si trasforma. Le reazioni di ossidazione sono importanti in natura perchè le reazioni sul pianeta avvengono solo grazie a

ossigeno, acqua e anidride carbonica, per cui visto che l'atmosfera contiene il 20% di ossigeno, tutto ciò che è esposto all'aria viene ossidato. L'ossigeno è quindi ubiquitario. Reazioni di ossidazione: avvengono in fase solida o in soluzione. Elementi in forma ridotta (Fe^{+2} , S^{-2} , Mn^{+2}) sono ossidati dall'ossigeno atmosferico a forme diverse (Fe^{3+} , SO_4^{2-} , Mn^{4+}), il cristallo non è più neutro e si disintegra in genere formando ossidi.

Reazioni di chelazione: N.B. = nella chelazione uno ione metallico (acido di Lewis o accettore di elettroni), si lega ad un reagente detto chelante tramite più di un legame coordinativo (legame covalente nel quale la coppia di elettroni appartiene ad un unico reagente). Molte sostanze organiche presenti nel suolo o emesse dalle radici possono chelare alcuni cationi direttamente dalle superfici dei minerali. Un suolo nella frazione argillosa ha quasi tutti minerali secondari, nella sabbia quarzo, minerali primari e pochissimi ossidi di ferro. Il resto è intermedio. La rizosfera, con la sua notevole attività biologica, la presenza di leganti organici, di specie riducenti e di protoni costituisce un ambiente fortemente reattivo in cui le reazioni di ossidoriduzione e di complessazione trovano condizioni fortemente favorevoli, queste reazioni possono modificare la solubilità delle fasi minerali del suolo aumentando la concentrazione dei nutritivi nella fase liquida e dunque la loro disponibilità per le piante. Perché la pianta possa prendere gli ioni metallici essi devono trovarsi vicino alla radice in soluzione, in cui c'è un sacco di sostanza organica chelante (acido citrico, ossalico, malico, glutammato ...) emesse da piante e organismi in decomposizione. La soluzione è a un certo pH. Per esempio a pH 6 alcuni di questi cationi possono riprecipitare (come il Fe che a pH 6 tende a stare in fase solida). La pianta emette protoni e CO_2 e leganti (solidi) dalle radici, i quali interagiscono con i cationi. Si formano nuovi minerali, ... nella rizosfera abitano molti microrganismi, i quali partecipano a tutto questo perché si portano via cationi metallici a loro utili e producono l'alterazione delle rocce perché i minerali continuano a solubilizzarsi; quando muoiono liberano proteine che legano i cationi. Sia loro che le piante liberano enzimi con gruppi funzionali R e aa (polari o no) che possono ad esempio attaccarsi ai minerali e formare altri legami. La proteina per un microrganismo è cibo e quindi può essere usata da loro. L'alterazione dei minerali primari a dare i minerali secondari avviene in un ambiente in cui le reazioni chimiche diverse avvengono grazie all'interazione tra la fase minerale e la fase biologica (biota) tramite reazioni chimiche che avvengono tutte insieme, influenzandosi a vicenda.

ROCCIA MADRE. È la matrice litologica del suolo, la sua composizione mineralogica influenza la composizione elementare del suolo: il suo effetto è preponderante soprattutto all'inizio della pedogenesi (processo di formazione del suolo) con il procedere dei processi di alterazione dei minerali della roccia, le caratteristiche iniziali si perdono a favore di quelle indotte dagli altri fattori - soprattutto climatici - e le proprietà della fase minerale del suolo vengono a dipendere da quelle dei nuovi minerali che si formano. Nel nostro clima, la presenza di carbonati tende a diminuire con il procedere dell'evoluzione a del suolo, rendendolo meno basico e differenziandolo dal materiale d'origine. (vedi quad esercizi)

Moltissimi dei dati su fosforo e potassio vengono dati in termini di KPO o P_2O_5 .

(i minerali possono avere carica pH-indipendente)

Catalizzatori

Ogni singolo stadio ha un'energia di attivazione più bassa se c'è un catalizzatore. Permette meccanismi di reazione che permettono di superare barriere energetiche più basse. La respirazione è fortemente spontanea come reazione ($\Delta G: -2870 \text{ kJ}$). Il saccarosio reagisce spontaneamente con l'ossigeno ma non velocemente. Senza catalizzatori è una reazione lentissima. Nel nostro corpo avviene in fretta perchè abbiamo i catalizzatori. Catalizzatori vengono usati anche in ambito industriale. I cofattori possono essere organici o inorganici. Noi non possiamo non mangiare enzimi, sono essenziali per la vita! Moltissimi dei micronutritivi sono cofattori. I cofattori organici sono coenzimi. Esistono migliaia di enzimi diversi. Classificazione sistematica degli enzimi secondo la "Enzyme Commission":

1. **Ossidoreduttasi:** Trasferimento di elettroni (ioni idruro o atomi di H): es. ossidasi, deidrogenasi..
2. **Trasferasi:** Trasferimento di gruppi funzionali: es. esochinasi, transaminasi, transaldolasi
3. **Idrolasi:** Reazioni di idrolisi: es. lipasi, proteasi, nucleasi
4. **Liasi:** Addizioni a doppi legami: es. enolasi, aconitasi
5. **Isomerasi:** Trasferimento di gruppi all'interno di una molecola con produzioni di forme isomere: es: cis-trans isomerasi
6. **Ligasi:** Formazione di legami mediante reazioni di condensazione accoppiate all'idrolisi di ATP.

L'urea è il fertilizzante azotato più usato: enzima si chiama **3515**. La proteina è una molecola grande, fino a 300 aa! Il reagente nelle reazioni enzimatiche si chiama substrato ed è una molecola piccola. Nella molecola proteica c'è il sito attivo, detto tasca, che si accoppia facilmente con un solo substrato perchè i gruppi R degli aa si accoppiano con la struttura del substrato al fine di modificarla. Il substrato si trasforma in prodotto, si stacca se ne va e l'enzima resta com'era. $E_s = E_P = P = \text{enzima libero}$. Gli agronomi usano molti composti di sintesi o naturali (agrofarmaci) in cui ci sono gli enzimi. Due principali caratteristiche: elevato potere catalitico e alta specificità d'azione. L'urea in acqua si dissocia in CO_2 e ammoniaca. In un secondo il tempo necessario per trasformare l'urea senza enzima è di 10^4 secondi, in presenza di enzima è 10^{-10} . 14 ordini di grandezza!! Quindi questa reazione è 10^{14} volte più veloce con catalisi. Quando si fa avvenire una reazione in laboratorio, soprattutto organica, non si hanno praticamente mai la trasformazione del 100% dei reagenti nel prodotto. Ma se la reazione avviene a stadi successivi, come la glicolisi, e ogni volta perdiamo almeno il 10%, partiamo con 100% e finiamo con 35%. Gli enzimi trasformano tutto il reagente nel solo prodotto che serve, non fanno sottoprodotti (alta specificità). Ci sono enzimi capaci di rompere i legami peptidici. Le proteine vengono idrolizzate, cioè suddivise in aa, così: la catena peptidica si immette nell'enzima e si ferma a un certo punto, si lega C=O perchè si lega doppiamente alle pareti laterali dell'enzima.

Si può anche formare un legame tra gruppo carbonilico e l'arginina dell'enzima. Si formano quindi legami ionici o covalenti che bloccano il substrato in una certa posizione. Il legame si indebolisce e si rompe. Vari tipi di catalisi possono avvenire contemporaneamente su punti diversi dell'enzima. La formazione di legami es forniscono energia. Il substrato può modificarsi come forma per arrivare più vicino alla situazione prodotto. Queste energie contribuiscono a superare la barriera energetica del ΔG da abbassare nella reazione.

CATALIZZATORI. Sono sostanze che permettono un meccanismo di reazione alternativo con l'energia di attivazione più bassa. Il catalizzatore partecipa alla reazione chimica ma non subisce cambiamenti permanenti. Catalizzatori accelerano il raggiungimento dell'equilibrio chimico senza modificare il punto di equilibrio stesso. La catalisi può essere omogenea o eterogenea. Una reazione è tanto più lenta quanto è maggiore l'energia di attivazione, la quale è la differenza tra l'energia dello stato fondamentale dei reagenti e l'energia dello stato di transizione. È l'energia necessaria per: allineare i gruppi reagenti, formare cariche transitorie instabili, riorganizzare i legami. Un enzima è un catalizzatore: aumenta la velocità di una reazione in entrambi i versi, senza modificare le condizioni di equilibrio. Gli enzimi non cambiano: ΔG , K_{eq} , una reazione non spontanea in una spontanea.

Gli enzimi sono tra le più importanti molecole biologiche. Sono, in genere, proteine globulari, che catalizzano le reazioni chimiche nei sistemi biologici. Ogni cellula contiene migliaia di enzimi. Possono essere :

Semplici: nella loro struttura presentano solo proteine e la loro attività come catalizzatori dipende solo dalla loro struttura proteica.

Coniugati: necessitano per la loro attività oltre alla componente proteica, anche di uno o due componenti di natura diversa da quella amminoacidica, che vengono chiamati cofattori.

I cofattori possono essere sia ioni inorganici quali Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , ... sia complesse molecole organiche o metallorganiche che prendono il nome di coenzimi. In alcuni casi enzima per funzionare ha bisogno della presenza contemporanea di uno ione metallico e di un coenzima. Il cofattore, ione metallico o coenzima che sia, può essere legato alla proteina da legami deboli (intramolecolari), oppure può essere legato con un legame covalente. In questo caso prende il nome di gruppo prostetico. I cofattori sono più o meno strettamente associati all'enzima senza essere un costituente fisso della molecola enzimatica. Il ruolo dei coenzimi è quello di trasferire gruppi chimici specifici. Numerosi coenzimi appartengono alla classe dei nucleotidi. Numerosi coenzimi contengono una vitamina come importante costituente della molecola.

Il sito attivo degli enzimi: la superficie del sito attivo è formata da residui di aa i cui gruppi funzionali legano il substrato e catalizzano la reazione chimica predisponendo il substrato alla trasformazione in prodotto. La formazione del complesso ES avviene attraverso un meccanismo di riconoscimento basato su precisi requisiti chimici e strutturali posseduti sia dall'enzima sia dal substrato. $E+S=ES$; $E+P=EP$
 $\Delta G = -RT \ln K$.

La formazione del complesso ES è punto chiave: perchè la catalisi avvenga, per la descrizione teorica del meccanismo d'azione degli enzimi, per l'elaborazione matematica che descrive la cinetica delle reazioni enzimatiche. **Principali caratteristiche degli enzimi: elevato potere catalitico, alta specificità d'azione. Potere catalitico:** di quante volte un enzima accelera la velocità di reazione. È tale che la velocità può essere circa 10^3 - 10^{16} maggiore di quella delle reazioni non catalizzate. Il potere catalitico degli enzimi è tale anche a basse temperature e pH fisiologico. **Specificità:** gli enzimi sono molto specifici nei riguardi dei substrati e della reazione che catalizzano. Dunque in una reazione enzimatica nessun substrato è indirizzato verso reazioni collaterali che producono sottoprodotti inutili. La specificità degli enzimi può variare molto: alcuni catalizzano una sola reazione, distinguendo tra stereoisomeri (aspartasi), altri agiscono su un'intera classe di composti (fosfatasi alcalina).

Come si spiegano l'elevato potere catalitico e l'elevata specificità? Ci devono essere uno/più meccanismi che forniscono l'energia necessaria per abbassare l'energia di attivazione. Quando si forma il complesso es:

- a) si ha un riarrangiamento dei legami covalenti (del substrato e dei gruppi r dell'enzima)
- b) si instaurano interazioni non covalenti tra l'enzima ed il substrato.

Le interazioni deboli di legame tra e e s rappresentano la principale fonte di energia della catalisi e sono anche la causa della specificità degli enzimi. **Meccanismi generali della catalisi:**

Catalisi acido-base: nel sito attivo dell'enzima vi sono gruppi aminoacidici R che sono donatori od accettori di protoni.

Catalisi covalente: si forma un legame covalente transitorio tra l'enzima ed il substrato. Molti gruppi R possono fungere da nucleofili nella formazione di legami covalenti con i substrati.

Catalisi da ione metallico: le interazioni ioniche degli ioni metallici possono orientare il substrato o stabilizzare uno stato di transizione nel quale sono presenti cariche elettriche. Possono essere presenti metalli con più di uno stato di ossidazione.

Meccanismi generali della catalisi:

1. riduzione entropica: l'energia di legame del complesso es mantiene il/i substrato/i nell'orientamento corretto per la reazione (prossimità ed orientamento)
2. La formazione di legami deboli e-s porta ad una desolvatazione del substrato. Cioè i legami e-s sostituiscono i legami idrogeno tra s e l'acqua.
3. Quando un enzima lega il substrato può subire una modificazione conformazionale indotta (adattamento indotto) che porta l'enzima ad essere complementare al substrato nello stato di transizione (meccanismo chiave-serratura).

Il legame tra C e NH è il legame peptidico da idrolizzare. Fattori che influenzano la velocità di una reazione enzimatica: l'attività dell'enzima dipende dal pH perché dipende dalle caratteristiche acido-base sia dell'enzima sia del substrato. Effetto combinato di: aumento dell'energia cinetica e denaturazione della proteina.

Richiami di energia chimica: $aA + bB + \dots + nN \rightarrow P$

La velocità di reazione è proporzionale alla frequenza degli urti tra le molecole reagenti, cioè al prodotto delle concentrazioni dei reagenti. L'equazione della velocità è: $Velocità = k [A]^m [B]^n [N]^p$. k = costante di velocità. $(m+n+p)$ definisce l'ordine di una reazione (m rispetto ad A , n rispetto a B ...). ' m ' e ' n '. Dunque le reazioni possono essere monomolecolari, bimolecolari etc ...

La curva velocità versus $[S]$ ha quindi, per le reazioni enzimatiche, una forma speciale a causa dell'effetto: 'saturazione da substrato'. La velocità iniziale di una reazione aumenta quasi linearmente all'aumentare della concentrazione di substrato. Dunque la velocità è direttamente proporzionale alla concentrazione del substrato $V = k [S]$ e la reazione è di primo ordine. La proporzionalità fra V e $[S]$ progressivamente diminuisce. La velocità è indipendente dalla $[S]$, $V = k$ la reazione è di ordine zero rispetto al substrato.

Cinetica delle reazioni enzimatiche: a basse $[S]$ la velocità iniziale di una reazione catalizzata da un enzima aumenta quasi linearmente all'aumentare della concentrazione di substrato. In queste condizioni la velocità è proporzionale a $[S]$ e la reazione è di primo ordine, $V = k [S]$. All'aumentare della concentrazione di substrato la proporzionalità fra V e $[S]$ progressivamente diminuisce, e si registrano solo minimi incrementi di velocità anche per elevate variazioni della concentrazione di substrato. Ad una certa concentrazione di substrato la velocità diventa indipendente dalla concentrazione di substrato e la reazione è di ordine zero rispetto al substrato. Il valore della velocità misurato in queste condizioni è detto velocità massima V_{max} . Nelle reazioni enzimatiche la concentrazione del substrato è sempre molto maggiore della concentrazione dell'enzima: $[S] \gg [E]$. Quando si è nelle condizioni di V_{max} l'enzima è saturato con il suo substrato. Tutti gli enzimi mostrano l'effetto saturazione ma la concentrazione di substrato $[S]$ necessaria per ottenerla varia moltissimo. Michaelis e Menten svilupparono una equazione che permette di calcolare i parametri cinetici (V_{max} , K_M) per una reazione enzimatica reversibile con un solo substrato. L'equazione è stata sviluppata presupponendo condizioni: $[S] \gg [E]$

Punto chiave delle reazioni enzimatiche è la formazione del complesso ES . L' E si combina con il S per formare un complesso ES in una tappa relativamente veloce e reversibile. Successivamente, il complesso ES si decompone in una tappa più lenta che produce l' E nuovamente libero e il P della reazione. La velocità della reazione complessiva e catalizzata deve essere proporzionale alla concentrazione delle specie chimiche che reagiscono nella seconda tappa e cioè ES . In qualsiasi istante l'enzima è presente in due forme: libero $[E]$ o complessato con il substrato $[ES]$.

A basse [S] la maggior parte dell'enzima è presente nella forma [E] e aumentando la [S] si forma altro [ES] e dunque aumenta la velocità di reazione (la velocità della reazione è proporzionale a [S]) = reazione con cinetica del primo ordine rispetto a S)

Quando tutto l'enzima è in forma ES una ulteriore aggiunta di S non aumenta la velocità perché non c'è più enzima libero con il quale S possa complessarsi: la velocità della reazione catalizzata è massima (V_{max}) e la reazione ha ordine zero rispetto a S). $V = V_{max} \left(\frac{[S]}{[S] + K_m} \right)$.

Caso particolare quando $V = 1/2 V_{max}$

$$V = V_{max} \frac{[S]}{[S] + K_m}$$

diventa

$$V_{max} / 2 = V_{max} \frac{[S]}{[S] + K_m}$$

e cioè

$$[S] + K_m = 2 [S]$$

$$K_m = [S]$$

K_m equivalente alla [S] a cui la V è metà della V_{max} .

V_{max} è direttamente proporzionale alla [E]; K_m è indipendente dalla [E] e dalla [S].

Parametri cinetici. V_{max} : La V_{max} rappresenta l'asintoto a cui tende la velocità per [S] tendente all'infinito. E' la velocità massima raggiungibile dalla reazione enzimatica per una determinata concentrazione di enzima. Essa quindi non è costante e dipende da [E]. La V_{max} ha un preciso significato chimico-fisico e riflette il fatto che la tappa limitante la velocità è la decomposizione del complesso ES. **K_m :** La costante di Michaelis-Menten, K_m , è un raggruppamento di costanti.

$$K_m = (k_{-1} + k_2) / k_1$$

Il "numero" K_m dà informazioni sulla forza di legame substrato enzima cioè sull'affinità che il substrato ha per l'enzima. Più alta è la costante di Michaelis-Menten minore è l'affinità dell'enzima per il substrato.

Cinetica delle reazioni enzimatiche a due o più substrati: possono essere:

- reazioni a trasferimento singolo: entrambi i substrati, A e B devono essere presenti simultaneamente sul sito attivo dell'enzima per formare un complesso ternario EAB;
- reazioni a doppio spostamento: il substrato A reagisce con l'enzima per formare una forma modificata dell'enzima (per esempio per trasferimento di gruppo funzionale). nel secondo passaggio questo gruppo funzionale viene trasferito ad un secondo substrato.

L'inibizione enzimatica: gli inibitori enzimatici sono molecole che interferiscono con la catalisi rallentando o bloccando le reazioni enzimatiche. possono essere:

- **inibitori irreversibili=inattivazione:** sostanze capaci di reagire in modo diretto spesso covalente con uno o più gruppi funzionali dell'enzima, essenziali per la loro attività catalitica, provocando l'inattivazione irreversibile di quest'ultimo.
- **inibitori reversibili=** sostanze capaci di reagire in modo reversibile con legame di tipo non covalente.

Vi sono 3 principali tipi di inibizione reversibile: inibizione competitiva, non competitiva, incompetitiva.

inibizione competitiva: per formazione di legami col sito attivo. un inibitore competitivo e un composto che ha una stretta somiglianza con il substrato. questa somiglianza lo fa legare al sito attivo al posto del substrato, formando un complesso. Ad alte concentrazioni di substrato la reazione non viene rallentata.

inibizione non competitiva: un inibitore non competitivo si lega all'enzima su un sito, diverso dal sito attivo (inibizione allosterica), causando un cambio nella conformazione sul sito attivo stesso. Il substrato dunque può ancora legarsi al sito attivo (o non può più legarsi) ma esso non viene più convertito in prodotto.

inibizione incompetitiva: un inibitore incompetitivo si lega al complesso ES impedendo la trasformazione in prodotto.

SISTEMI MULTIENZIMATICI.

-solubili (sistema della glicolisi)

-complessi multienzimatici non associati alle strutture cellulari (acido grasso sintetasi)

-complessi multienzimatici associati a strutture cellulari (sistema multienzimatico associato alla membrana mitocondriale interna, presente nella catena respiratoria e responsabile del trasferimento degli elettroni da specie ridotte all'ossigeno molecolare)

L'attività enzimatica può essere regolata:

1. attivazione/inibizione degli enzimi presenti (concentrazione del substrato, pH, presenza di inibitori/attivatori, regolazione ormonale)

2. variazione della concentrazione dell'enzima (regolazione dell'espressione genica o della velocità di demolizione della proteina enzimatica) generalmente più lenta e costosa in termini energetici.

Esempi di regolazione enzimatica:

1. gli enzimi allosterici, la cui azione viene regolata dal legame reversibile non covalente di piccole molecole in un sito diverso da quello attivo. Tale legame determina una modificazione transitoria e

reversibile della conformazione dell'enzima; da qui il nome allosterico che viene da allo "diverso" e stereo "forma".

2. l'enzima è inibito perchè modificato da un legame covalente reversibile con piccole molecole.

La carbossipeptidasi catalizza l'idrolisi del legame peptidico C-terminale dei peptidi. I legami tra E e S devono essere abbastanza forti da mantenere la posizione giusta che garantisca la specificità e in modo che forniscano l'energia alla reazione. Non devono essere troppo forti senno non si rompono più. Alcune malattie passano attraverso la sintesi di molecole che inibiscono gli enzimi. Anche con gli agrofarmaci viene applicato questo principio. I catalizzatori industriali non sono efficienti come gli enzimi. La K_a dei gruppi carbossilici è intorno a 10^{-4} . Se la costante di dissociazione acida ha questo valore, a pH 4 metà dei gruppi carbossilici sono dissociati, l'altra metà sono associati. Per formare il legame c'è bisogno di COO^- . A pH più acido si hanno più $COOH$. Quindi a pH 2 non potrebbe funzionare. E' per questo che gli enzimi sono pH dipendenti. C'è un pH ottimale nel quale la maggior parte dei gruppi che interagiscono sono in equilibrio tra forma indissociata e associata che è più favorevole alla formazione di doppi legami. Quindi la regolazione del pH intracellulare è fondamentale per la vita.

Fino a una certa temperatura l'attività enzimatica aumenta, perchè ci sono più scontri. C'è una relazione diretta tra temperatura ed energia cinetica. Più rapidamente si muovono le particelle, più è probabile che si scontrino. Ma al di sopra di una certa temperatura la proteina si denatura, la tasca si disfa come struttura e l'enzima smette di funzionare. La velocità di reazione dipende dalle concentrazioni di reagenti moltiplicati per la costante di velocità K . Gli esponenti cui si elevano le concentrazioni non sono per forza le moli presenti nell'equazione di equilibrio chimico. ((vedi quad)). L'esponente cui è levata la concentrazione di un reagente mi dà info sul meccanismo sp di una reazione. M è l'ordine della reazione rispetto ad A, n rispetto a B, p rispetto a C. Qualunque sia la concentrazione di A la velocità della reazione è identica: tipica dei decadimenti radioattivi. Se $v = k[A]^M$, all'aumentare della concentrazione di A, la v aumenta proporzionalmente. La variabile indipendente è la concentrazione di A, la variabile dipendente è la velocità. La velocità è la variazione della concentrazione dei prodotti in un tempo t . All'aumentare del tempo aumenta la % di prodotti che si forma. La velocità è la pendenza della curva nel grafico, con $t=0$. Più la curva è pendente più in poco tempo si formano molti prodotti.

Nanomolare: 10^{-9} moli/litro. La concentrazione dell'enzima è più bassa dei substrati. Se ho una certa quantità di substrato bassa, e poi aumento di 5 volte la concentrazione del substrato la velocità cresce come la quantità di prodotto. La concentrazione del substrato modifica la velocità di reazione. Se aumento ancora di più a un certo punto la velocità smette di variare, resta costante per valori di concentrazione di substrato superiori a 1 micromolare.

Reazioni di primo ordine: la $[S]$ aumenta proporzionalmente con la velocità. Reazioni di ordine zero: la velocità è costante. Puoi costruire un'altra curva che mette in relazione velocità con concentrazione del substrato. La velocità iniziale di una reazione aumenta quasi linearmente con conc. del substrato (reazione di primo ordine), la proporzionalità tra v e s progressivamente diminuisce, la velocità

massima è la velocità indipendente dalla conc. del substrato (reazione di ordine zero rispetto al substrato). Ci sono enzimi che per raggiungere la velocità massima hanno bisogno di concentrazioni di s molto ampia, altri hanno bisogno di molto meno s . Per ogni enzima si può descrivere la cinetica della reazione con una formula matematica che ci permetta di calcolare la v . La v a una certa temperatura è a una certa concentrazione di e e può essere descritta dall'equazione di Michaelis e Menten. K_m è la concentrazione di s in grado di dare metà della velocità massima. Si forma es con velocità con k_1 verso es e $k(-1)$ verso $e+s$. Lo stadio lento di questa reazione è la rottura del complesso es . La velocità con cui l'enzima torna libero dipende dalla velocità della reazione $es=e+p$. Tutto questo è vero se temperature e concentrazione di e sono costanti.

Se la cellula sintetizza altri enzimi, la concentrazione di s necessaria a saturare gli enzimi aumenta e quindi la v_{max} complessiva sale. La forma della curva resta identica, ma la v_{max} è direttamente proporzionale alla concentrazione di e . La K_m però non varia, perché è funzione della natura chimica di s e e .

Ogni reazione è catalizzata da un enzima e molte vie metaboliche funzionano nello stesso modo in molti organismi diversi. v_{max} è direttamente proporzionale alla concentrazione di e . K_2 : quanto rapidamente il substrato si dissocia. K_m dipende dalla forza di legame es . Più K_m è piccola più e e s sono affini, dando legami forti.

Reazione con due substrati: entrambi si legano all'enzima, e dopo la reazione si forma un unico prodotto.

Le cellule hanno bisogno di segnali che controllino la produzione e l'attività degli enzimi. Se una reazione deve essere rallentata la cellula può inibire la funzione enzimatica per un po' o per sempre. Il blocco di una reazione enzimatica può permettere alla cellula di funzionare meglio. Inibizione irreversibile solitamente non avviene, sarebbe un grande spreco. Avviene in certe malattie. Si usa negli agrofarmaci. Sono più sani gli inibitori reversibili. Un inibitore non competitivo inibisce quando le reazioni utili sono già state fatte abbastanza, non servono più prodotti. Se c'è tanto prodotto, esso va a legarsi nelle prime fasi della reazione di produzione di questo prodotto per evitare che se ne formi ancora. L'inibitore acompetitivo blocca la liberazione del sito attivo: il substrato rimane attaccato finché non si stacca l'inibitore. Per ognuna di queste inibizioni è possibile calcolare come si modifica l'equazione di Michaelis-Menten.

In una cellula avvengono più metabolismi assieme. Un solo metabolismo ha almeno 10 reazioni, il che vuol dire che ci sono almeno 10 tipi di enzimi. Questi sistemi di enzimi sono detti sistemi multienzimatici. La velocità con cui si muovono e e s , essendo due molecole, dipende dalla temperatura. Se gli enzimi sono messi in successione il prodotto dell'enzima 1 è vicino all'enzima 2, quindi il passaggio è più semplice e veloce. I complessi multienzimatici associati alle membrane hanno domini apolari ancorati alle code idrofobiche dei fosfolipidi. Si può accelerare o rallentare la reazione variando la concentrazione del s , modificando il pH , con inibitori o regolazione ormonale.

La concentrazione di E può essere regolata dall'espressione genica. In risposta a certi stimoli esterni si può o no attivare un gene che codifica per l'enzima. Una pianta che cresce in suolo basico, dove la concentrazione di Fe in soluzione è bassa, si possono attivare geni che permettono di sintetizzare composti che escono dalle radici. Essi chelano il ferro e lo trasportano nella pianta. Come fanno le fosfatasi con il fosforo, per renderlo digeribile alla pianta. Quindi si possono sintetizzare enzimi specifici in condizioni specifiche di stress. In alcuni un S reagisce con E1, si trasforma in B, che va a E2 e si trasforma in C.... C può fare due prodotti finali diversi a seconda che ci sia un inibitore allosterico o l'altro. L'attivazione di uno o un altro enzima dipende anche dall'età, dalla dieta, ...la fosforilasi viene modificata da un legame covalente. Ha una Serina e se il suo ossidrile viene esterificato da un gruppo fosfato l'enzima viene attivato. Questo enzima, fosforilato, ha una velocità di reazione maggiore.

Bioenergetica

Per sintetizzare una proteina si deve disporre qualcosa di disordinato in qualcosa di ordinato. Ci devono essere anche i nutrienti giusti. Gli organismi necessitano di ottenere energia dall'ambiente per:

- Lavoro meccanico
- Trasporto attivo attraverso le membrane
- Sintesi di biomolecole

L'energia proviene:

- dall'energia solare
- dall'energia chimica contenuta nei cibi

L'energia chimica contenuta nelle molecole viene liberata quando avvengono reazioni spontanee e deve poter essere usata perchè avvengano reazioni non spontanee. L'energia liberata deve poter essere usata in tempi e luoghi anche distanti da dove essa viene prodotta. Dunque è necessario che gli organismi abbiano mezzi per accumulare e trasportare l'energia prodotta. Ci deve essere un guadagno di energia forte per ripagare tutto quel costoso ordine. I cibi sono agglomerati di biomolecole. L'energia liberata deve essere immagazzinata, sennò si spreca sotto forma di calore. I pacchetti d'energia devono poter essere usati anche in altri compartimenti cellulari. Le reazioni esoergoniche prendono energia dall'idrolisi dell'ATP. Sono pacchetti di energia che permettono: sintesi di biomolecole, contrazione muscolare, trasporto, attività nervosa.

Quelle esoergoniche sono reazioni spontanee; le reazioni possono essere di ossidoriduzione o non di ossidoriduzione. Ci sono reazioni spontanee e non spontanee. Quindi ci vogliono due tipi di trasportatori. Il fosfato è uno, l'altro sono le molecole che trasportano elettroni (NAD e FADH). Servono per favorire le reazioni chimiche.

Il sistema è la parte dell'universo che ci interessa, mentre l'ambiente comprende tutto il resto. Lo stato del sistema è l'insieme dei valori delle proprietà che lo caratterizzano. Le proprietà del sistema vengono dette funzioni di stato e dipendono solo dallo stato attuale del sistema e non dalla sua storia. Sono funzioni di stato: U , P , H , S , G etc...

Sistema isolato: nessuno scambio di materia o energia

Sistema chiuso: solo scambi di energia

Sistema aperto: scambi di materia e/o energia

H: entalpia: calore scambiato a pressione costante, variazione di energia. I trasferimenti di energia possono avvenire sotto forma di calore o di lavoro e modificano l'energia interna del sistema. L'energia interna di un sistema è costituita da:

- a) energia termica: associata al moto delle molecole
- b) energia chimica: associata ai legami chimici ed alle forze intermolecolari.

S → entropia: i reagenti sono a un livello energetico più alto dei prodotti e la differenza di energia è l'energia totale prodotta, il disordine è minore nella parte della reazione in cui ci sono componenti solide e molecole simmetriche (è più ordinato un sistema solido, più la molecola è simmetrica più è ordinata), il disordine cresce se ci sono più molecole. **G** è l'energia libera di Gibbs, che dipende da entropia ed entalpia ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), mette insieme due componenti di spontaneità. Sistema chiuso ad esempio è la bomba calorica (usata in laboratorio), ad esempio un sistema aperto è un pallone da laboratorio che può essere scaldato. Sistema aperto è una qualsiasi cellula, è il sistema più complesso. L'energia di un sistema è costituita da: legami chimici delle molecole nel sistema (più sono forti i legami più si accumula energia) e quanto si muovono rapidamente le molecole (energia termica, si muovono sempre, oltre che allo zero assoluto, $-273,15^\circ\text{C}$).

La bioenergetica si basa sulla termodinamica e studia i cambiamenti dell'energia, da una forma ad un'altra, che avvengono nelle cellule. La conoscenza della stechiometria di una reazione e della sua K di equilibrio: $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ $K = n$ fornisce informazioni su:

- La natura delle sostanze che partecipano alla reazione
- Il rapporto di trasformazione
- Le concentrazioni finali dei reagenti e dei prodotti

Non fornisce informazioni su:

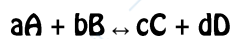
- La quantità di calore prodotta o assorbita
- Il tempo necessario per il completamento della trasformazione (cioè sulla cinetica della reazione)

La termodinamica ci dice se una reazione è spontanea. La termodinamica studia gli scambi di energia che accompagnano le trasformazioni chimiche e fisiche della materia. Permette di capire quali processi sono spontanei e quali no in certe condizioni di temperatura e di pressione e permette di prevedere gli scambi energetici. Se il ΔG è negativo le reazioni sono spontanee. Se i prodotti sono ad un livello energetico superiore dei reagenti la reazione non è spontanea. Una reazione è spontanea quando diminuisce l'energia libera G .

$\Delta G^\circ < 0$ $K_{eq} > 1$ La reazione va a destra.

$\Delta G^\circ = 0$ $K_{eq} = 1$ La reazione è all'equilibrio.

$\Delta G^\circ > 0$ $K_{eq} < 1$ La reazione va verso sinistra.



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G^\circ = -2,303 RT \log K_{eq}$$

'Spontaneo' significa che se si considera uno stato iniziale in cui A, B, C e D hanno tutti concentrazione 1,0 M, all'equilibrio la [C] e [D] sarà $> 1,0M$ e quella di [A] e [B] $< 1,0M$. Spontaneo significa che se metto in un pallone tutti i reagenti e i prodotti a una certa temperatura e pressione e aspetto un tot di tempo, all'equilibrio la concentrazione dei prodotti sarà maggiore di quella dei reagenti. $\Delta G^\circ \rightarrow P$ e T standard; (reagenti) e dei (prodotti) = 1,0 M

$\Delta G^\circ \rightarrow P$ e T standard (reagenti) e dei (prodotti) = 1,0 M e $pH=7$.

ΔG e K_{eq} sono legati da una relazione matematica. All'equilibrio una reazione non va nè a destra nè a sinistra.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c}{[A]^a [B]^b}$$

[D]^d/[A]^a[B]^b.

Ogni reazione chimica ha una variazione di energia libera standard ΔG° che può essere positiva, negativa o pari a zero a seconda della costante di equilibrio. La variazione di energia libera reale ΔG di una data reazione è anche funzione delle concentrazioni dei reagenti e dei prodotti che si hanno nelle condizioni reali. ΔG è negativo perchè trasferisce energia all'ambiente. Quindi in questo caso il ΔG è negativo (reazione esotermica), il ΔS è positivo (aumento del disordine). La spontaneità si ha con questi valori. Per comprendere la spontaneità di una reazione bisogna confrontare, ad una data temperatura, le variazioni di entalpia (H) e di entropia (S). $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Tutto tende verso un sistema a energia più bassa. Le reazioni che cedono calore hanno un fattore di spontaneità. Una reazione chimica è spontanea quando il sistema rilascia energia libera ($\Delta G < 0$). I fattori coinvolti sono il rilascio di energia, spesso sotto forma di calore (H) e la variazione di entropia (S) del sistema. Il

sistema si sposta ad uno stato energetico più basso, termodinamicamente più stabile. Occorre ricordare che le reazioni avvengono in precise condizioni di pressione e di temperatura e variando queste condizioni può variare la spontaneità di una reazione. La convenzione circa i segni (per contraddistinguere il trasferimento di energia libera tra sistema e ambiente) segue le regole fissate per le misure in termodinamica, ossia un trasferimento di energia libera dal sistema all'ambiente comporta una diminuzione della stessa nel sistema e quindi sarà registrato con il segno negativo. Un processo spontaneo porta ad una diminuzione di energia libera che corrisponde alla possibilità di compiere lavoro utile dunque:

$$\Delta G = -W \text{ e nel caso di reazioni redox: } \Delta G = -nFE.$$

Il processo che da acqua solida la trasforma in liquida è un processo che ha un ΔG dipendente anche dalla temperatura (T). Il calore è un reagente, si deve dare energia al sistema (che è positivo) per liquefare il ghiaccio. È più ordinato il sistema solido, perciò ΔG è un ΔG positivo. È favorita l'acqua solida perché c'è un minor livello di energia, ma nell'acqua liquida c'è più disordine! Vince il solido o il liquido a seconda della temperatura, quindi la spontaneità dipende anche dalla temperatura a cui considero la reazione.

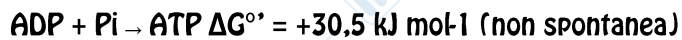
Un processo è spontaneo quando produce lavoro utile (w). Un processo è spontaneo quando il lavoro è positivo. Il lavoro elettrico è nFE . F : faraday, E : differenza di potenziale. Un processo ossidoriduttivo spontaneo ha differenza di potenziale positivo. E deve essere positivo per avere ΔG negativo.

(vedi tabella pag 7): si hanno 4 possibili situazioni per avere ΔG negativo. Se il ΔH è negativo la reazione è esotermica. T è sempre positivo perché è la temperatura assoluta. Le reazioni esotermiche che portano un aumento di disordine sono spontanee a qualunque livello di temperatura. Il ΔH è la quantità di calore scambiato tra situazione reagenti e situazione prodotti (quantità di energia nel legame). Una reazione mai spontanea è endotermica e va verso il minor disordine. Ci si deve mettere energia per farla avvenire. Se la reazione è esotermica e si va verso un sistema più ordinato, libera calore ma diminuisce il disordine ma meno del calore liberato se ΔH in valore assoluto è più piccolo di ΔH ...

A una certa temperatura, in certe concentrazioni iniziali una reazione è spontanea se ΔG è minore di 0 o la differenza di potenziale di una reazione di ossidoriduzione è maggiore di 0. ΔG° e E° si riferiscono a certe condizioni di temperatura. Le situazioni reali sono diverse dalle condizioni standard. Il ΔG in condizioni reali è ΔG senza $^\circ$. Le concentrazioni di questa equazione sono quelle iniziali, quindi diverse da quelle del K_{eq} , che sono le concentrazioni all'equilibrio. Condizioni standard: 25°C, concentrazioni 1 molare. ΔG° : normalizzato con pH7.

Gli organismi viventi sono sistemi aperti che scambiano energia e materia con l'ambiente e devono produrre lavoro per vivere, crescere e riprodursi. Poiché nei viventi la temperatura non cambia (o cambia lentamente) si possono considerare come sistemi aperti che convertono energia isotermicamente. I viventi non sono mai in equilibrio termodinamico, creano ordine al loro interno e

sono sfavoriti energeticamente dunque occorre capire come l'energia necessaria viene presa dall'ambiente ed organizzata per i loro processi vitali. L'energia chimica contenuta nel legame fosfato del fosfoenolpiruvato ($\Delta G = -61,9 \text{ kJ mol}^{-1}$) è usata per sintetizzare una molecola di ATP ($\Delta G = +30,5 \text{ kJ mol}^{-1}$). si può dividere in due semireazioni:



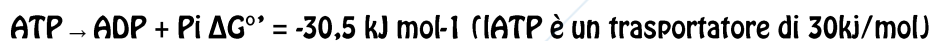
Fosfoenolpiruvato + ADP \rightarrow Piruvato + ATP $\Delta G^{\circ} = -31,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (reazione che fa parte della glicolisi).
La somma algebrica delle due semireazioni ha deltaG negativo, quindi avviene spontaneamente.

Le reazioni accoppiate: Trasferimento di un gruppo fosfato dall'ATP ad un substrato

(prima reazione della glicolisi)



(la fosforilazione del glucosio è non spontanea)



L'ATP si muove e può essere disponibile anche in un momento e in un luogo diverso da quello in cui viene sintetizzato. L'energia chimica contenuta nel legame fosfato dell'ATP ($\Delta G = -30,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) è usata per sintetizzare una molecola di glucosio 1-fosfato ($\Delta G = +20,9 \text{ kJ mol}^{-1}$). Le reazioni di idrolisi liberano uno ione fosfato. ((vedi quad+tabella pag 11))

PRINCIPI BIOENERGETICI. Il ΔG° dell'idrolisi di ATP ad ADP nelle condizioni intracellulari è $\cong -30 \text{ kJ mol}^{-1}$. Alcuni composti fosforilati come l'acido fosfoenolpiruvico ed il 3-fosfoglicerilfosfato hanno dei valori di ΔG° molto più negativi mentre altri come il glucosio-6-fosfato hanno valori meno negativi. La posizione intermedia dell'ATP nella scala termodinamica significa che il sistema ADP-ATP è il trasportatore di gruppi fosforici dai composti fosforilati ad alto livello energetico e degli accettori di fosfato.

Sostanza organica

Dinamica del Carbonio: CO_2 entra nelle piante, avviene la fotosintesi (Biosfera = $730 \cdot 10^9 \text{ ton C}$), i residui vegetali cadono sul suolo (Sostanza organica del suolo: SOM = $1500 \cdot 10^9 \text{ ton C}$), nel suolo viene respirato liberando CO_2 (Atmosfera = $500 \cdot 10^9 \text{ ton C}$). La sostanza organica del suolo (SOM) è il carburante che fa funzionare il motore suolo.

Le fasi solide sono costituite da fasi minerali e organiche. La CO_2 atmosferica viene fissata tramite gli organismi fotosintetici. Le piante cedono C all'atmosfera e al suolo. Gli organismi non fotosintetici mangiano i prodotti degli organismi fotosintetizzatori. I microrganismi del suolo respirano e il C torna in circolo. L'aria contiene quantità di C simili a quelle possedute dagli essere viventi. La più grande riserva di C è il suolo. Tutti gli scambi di energia che avvengono nel suolo devono trarre la loro fonte di energia dalla sostanza organica. La sostanza organica del suolo è:

- riserva di carbonio del pianeta
- fattore primario di fertilità dei suoli
- fonte di nutrienti per il sistema vegetale (N, S, P)
- essenziale per combattere i fenomeni erosivi e di desertificazione.

Suolo atmosfera e biomassa vegetale è in equilibrio per quanto riguarda la ripartizione di C? Sta agli agronomi mantenere un po' l'equilibrio. Ci sono molti legami tra il ciclo del C e quello dell'N.

Nell'atmosfera c'è CO_2 e N_2 . Una molecola organica contiene C, H, O e N....per sintetizzare una molecola organica c'è quindi bisogno di questi elementi. Il C viene dalla CO_2 atm, l'N viene dall'N atm, H e O vengono dall'acqua. L'azotofissazione si fa nel suolo e l'N minerale viene assimilato dalla pianta. Le piante muoiono, si forma lettiera e residui legnosi e grossolani che vengono decomposti formano sostanza organica del suolo, che contiene tutti gli elementi. Per mineralizzazione la sostanza organica diventa inorganica e tramite la respirazione torna a produrre CO_2 . Il ciclo del C e dell'N sono interconnessi. La sostanza organica nei suoli del mondo è più abbondante nei posti freddi, nei climi desertici ce n'è molto meno. Quindi si accumula alle alte latitudini (in europa: scozia, svezia, finlandia, alpi...seguono le catene montuose). In italia è molto basso in zone anche molto vicine a noi, è alta la quantità di più del 6% per noi. In Piemonte nella pianura padana la quantità va da molto basso a moderatamente basso (dall'1 al 3% di C organico). Il contenuto di SOM dipende dall'ambiente e dall'uso:

- < 1% nei suoli desertici;
- 1- 5 % in suoli agrari;
- 1- 15% in suoli forestali;
- > 90% nelle torbe.

Nei nostri climi c'è poca torba, ce n'è vicino al lago di Avigliana. Il laboratorio agrochimico generale ha dati consultabili: fanno istogrammi per ogni coltura. Il contenuto cui facciamo riferimento in Piemonte è tra 1,5 e 3%. Prati pascoli e risaie contengono più SO di un vigneto. Dal punto di vista della massa del suolo la SO è poco importante, ma rispetto alla fase minerale del suolo ha una densità più bassa. Il volume del suolo è occupato per il 14% dalla SO e diminuiscono le altre frazioni, perchè le loro densità

non si diversificano tanto tra loro. I fenomeni di superficie (reazione all'interfaccia tra la fase solida e quella in soluzione del suolo) contribuiscono alla superficie esposta: occupata per metà da minerali argillosi e per l'altra metà da SO (limo e sabbia quasi non contano). La SO non è distribuita in modo uniforme lungo il profilo del suolo ma si accumula in superficie (colore più scuro). La SO in termini elementari è fatta da: C (44%), O (40%), H (8%), ceneri e tutto il resto (8%). Questa è la composizione media della SO ben trasformata del suolo ("vecchia"), di un suolo ben gestito all'equilibrio. Se moltiplico il contenuto di C nel suolo per 1,72 ottengo il contenuto di SO. 1,72 è il fattore di conversione di un suolo ben trasformato.

È una miscela di composti, più o meno trasformati, derivanti da residui vegetali ed animali, radici morte, resti della decomposizione dei componenti delle cellule vegetali ed animali, sostanze secrete da foglie, radici e cellule microbiche, biomassa microbica e pedofauna morta nonché escrezioni della pedofauna.

- ≈ 5% = Biomassa (cellule di organismi viventi: microrganismi, piante, funghi, ... tutto ciò che vive)
- ≈ 10% = Sostanza organica di apporto recente (es: residui colturali, si riconosce ancora la struttura cellulare)
- ≈ 10% = Sostanza organica parzialmente trasformata (l'organizzazione cellulare è ancora riconoscibile, ma non si sa da quale tessuto deriva)
- ≈ 75% = Sostanze umiche: composti di resintesi microbica detto Humus (ci sono le biomolecole ma non più le strutture cellulari)

Il contenuto di biomassa microbica varia a seconda delle condizioni climatiche, dell'input di carbonio organico e del tipo di gestione del terreno. Nei terreni forestali c'è più biomassa che nei campi agricoli. Le due più grandi categorie sono batteri e funghi, ci saranno condizioni in cui sono favoriti i batteri e altre in cui sono favoriti i funghi (conta la disponibilità di O, pH, umidità, temperatura, quantità e tipo di SO).

Composti ad alto peso molecolare (PM): polisaccaridi (cellulosa, amido et..), proteine, acidi nucleici, lipidi, lignine, costituenti secondari (cere, pigmenti, tannini, polifenoli etc..); poco solubili in acqua. I polisaccaridi, le proteine e gli acidi nucleici possono essere idrolizzati dai microrganismi a composti semplici e utilizzati come fonte di energia e di nutrienti; cere, grassi, resine e lignine sono difficilmente attaccabili dai microrganismi e perciò persistono per lunghi periodi nel suolo.

Sostanze semplici: zuccheri, amminoacidi, acidi organici mono- e bicarbossilici; composti a basso PM e alta solubilità, prontamente disponibili come fonte di energia e nutrienti: breve tempo di residenza nel suolo.

Sostanze umiche: sono il prodotto di processi di resintesi (umificazione) e trasformazione chimica e biologica di molecole provenienti dai residui vegetali ed animali. Le sostanze umiche sono costituite da

una miscela eterogenea di composti amorfi, di colore dal giallo al bruno, non hanno nessuna caratteristica chimica e fisica riconducibile ad uno specifico composto e presentano una elevata resistenza alla degradazione chimica e biologica.

Ci sono composti che come arrivano al suolo vengono degradati facilmente e ci sono residui vegetali che contengono composti che non sono attaccati così facilmente. Le sostanze semplici derivano dalla degradazione microbica di composti pesanti. Possono anche essere emesse dalle radici vegetali. Durano molto poco nel suolo. Ancora non si sa descrive molecolarmente moltissima della SO nel suolo (humus poco conosciuto). Non siamo in grado di dare una definizione più dettagliata di humus. Le sostanze umiche sono le sostanze di scarto del metabolismo dei microrganismi. Arrivano al suolo molti più residui vegetali che residui di origine animale; I tessuti vegetali sono costituiti da numerosi composti ma solo pochi arrivano al terreno in grande quantità:

- Carboidrati
- Lignina
- Proteine

La persistenza di queste sostanze nel suolo dipende **DALLA STRUTTURA CHIMICA E DAL PESO MOLECOLARE**. Le sostanze che si decompongono più lentamente tendono ad accumularsi assieme ai loro residui strutturali derivati da una decomposizione parziale.

Lignina: polimero di composti fenolici, specialmente fenilpropanoidi. Rinforza la parete cellulare. Aumenta la resistenza all'attacco dei funghi/patogeni. ha tanti anelli aromatici, quindi tanta energia di stabilizzazione dovuta all'energia di risonanza. i fenoli sono batteriostatici. se voglio far avvenire una reazione chimica nel suolo senza l'intervento dei microrganismi, metto un po di fenoli.

L'evoluzione della SOM dipende dai processi cui i residui biologici sono sottoposti:

- Mineralizzazione
- Umificazione ed interazione con la frazione minerale

Questi due processi controllano l'orientamento (cosa si forma) e la velocità di trasformazione della SO.

La mineralizzazione è favorita in ambienti ben aerati e con un'intensa attività biologica, ma avviene anche in ambienti anossici, porta ad una decomposizione del materiale organico e si verifica in presenza di microrganismi eterotrofi che necessitano di energia e di fonti di azoto per lo svolgimento delle proprie funzioni e la sintesi dei propri composti. La sostanza organica viene degradata e l'N viene utilizzato in processi che portano a una complessiva diminuzione del rapporto C/N.

“La mineralizzazione”: è dunque l'insieme dei processi demolitivi/distruttivi, operati nel suolo dai microrganismi, che determinano:

1) in ambiente aerato: l'ossidazione completa della sostanza organica con produzione finale di CO_2 , H_2O , N_2 , NO_3^- ossidi di N, $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ SO_4^{2-} etc.

2) in ambiente anossico: processi prevalentemente riduttivi con produzione finale di gas quali CH_4 , NH_3 , H_2S , PH_3 e altri gas ridotti.

$\text{CHONPS} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ (o NH_3 o NO) + $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{SO}_3$. Le molecole organiche vengono scisse nei loro componenti elementari e originano composti inorganici stabili in natura. La mineralizzazione è dunque quel processo che trasforma molecole organiche in inorganiche. Il più probabile è l'ambiente aerato (si ara il suolo per aumentare la quantità di O nel suolo). I fuochi fatui nei cimiteri sono dovuti al fatto che si forma fosfina (PH_3) che a contatto con l'aria accende fuochi. In ambiente aerato la respirazione aerobica produce più energia, il processo è più rapido. Nel suolo non sempre la reazione è spostata verso destra. I processi passano attraverso una serie di reazioni intermedie che perdono rapidamente poche molecole. La trasformazione della SO nel suolo è biologica, non chimica, per questo va veloce. Parte della SO a velocità diverse sarà mineralizzata.

FASI DELLA DECOMPOSIZIONE MICROBICA DI RESIDUI ORGANICI NEL SUOLO.

Fase iniziale: decomposizione di sostanze facilmente degradabili. Parziale conversione a CO_2 e biomassa (B).

Fasi intermedie: cellulosa e altri carboidrati utilizzati con ulteriore perdita di peso. Formazione di nuova biomassa (B) e parziale mineralizzazione della stessa.

Fasi intermedie: ulteriore perdita di cellulosa. Inizio decomposizione lignina. Ulteriore mineralizzazione della biomassa (B).

Fase terminale: mineralizzazione di parte del materiale resistente, formazione e mineralizzazione di biomassa, conversione a CO_2 . Circa 1/3 del carbonio rimane nel suolo alla fine del ciclo.

Il suolo normale ha 1,2 % di C e 0,1-0,2% di N. Il rapporto fra C e N varia fra 9 e 11 (da sapere!!!). Se metto stocchi di mais, ed esempio, essi hanno 44% di C e 1,4 % di N, il rapporto C/N è 31. La paglia di avena ha tantissimo C rispetto a N, il rapporto è più alto. Il letame bovino ben maturo ha rapporto 13. Interrando paglia di avena fornisco ai microrganismi tanto C, ma pochi mattoni x costruire le cellule, perciò gli si dà una dieta sbilanciata, essi useranno quindi N del suolo, sottraendolo alle piante. Il rapporto C/N diminuisce nel tempo fino ad arrivare ad una stabilizzazione intorno a 9-11. La % di N aumenta perchè se ne va il C. L'N non rimane nei residui vegetali, ma nel suolo.

Mineralizzazione e umificazione avvengono in modo progressivo nel suolo a seconda della tipologia di molecole, del tipo di suolo, delle condizioni. La sostanza organica fresca viene trasformata in modo dipendente dalla natura chimica delle molecole. I processi che avvengono nella sostanza organica sono detti umificazione.

“L’umificazione”: è l’insieme dei processi costruttivi/conservativi, anch’essi operati da agenti biologici, ma anche chimici, che trasformano i residui biologici in sostanze umiche. L’umificazione consiste di una serie di reazioni che portano alla formazione di macromolecole con struttura sempre più lontana da quella d’origine. Si formano così: acidi fulvici, acidi umici e umina (definizione pragmatica, non sappiamo scriverne la formula). La velocità di degradazione è influenzata sia dalla reattività delle molecole, che dipende dalla loro struttura chimica, sia dalla loro interazione con la frazione minerale del suolo. L’umificazione rallenta la perdita o produzione di CO_2 e H_2O . siccome noi vogliamo poca CO_2 nell’atmosfera dobbiamo evitare che la sostanza organica diventi subito CO_2 . Per questo l’umificazione è un processo conservativo.

Interazione sostanza organica (SOM)- frazione minerale

Come si forma?

- Legami a ponte idrogeno
- legami ionici
- legami per scambio di ligandi (chele)

Cosa causa?

- protezione fisica dall’attacco microbico
 - Rallenta la degradazione
- processo conservativo.

L’interazione della sostanza organica con la frazione minerale avviene con formazione di legami ionici o covalenti. Si formano dei complessi molto stabili che aumentano l’aggregazione e la stabilità del suolo e rallentano i processi di degradazione microbica della sostanza organica in quanto l’interazione con le argille o l’intrappolamento nei micropori degli aggregati del suolo possono esercitare una protezione fisica contro l’attacco microbico. i minerali sono diversi da suolo a suolo per quantità e tipologia e superficie esposta. Lignina, proteine e polisaccaridi si degradano dando chinoni, aa e monosaccaridi, risentesi trasformazione e neosintesi portano alla formazione di humus, se invece chinoni aa e monosaccaridi vengono respirati e mineralizzati. il biota è la forza motrice di questo processo.

- Lombrichi: mescolamento nel suolo dei residui organici e portano la sostanza organica a contatto con i microrganismi
- Insetti ed artropodi: lavoro di amminutamento dei residui organici aumentando la superficie disponibile all’attacco dei microrganismi

- **Funghi:** crescono lentamente quando i residui sono aggiunti al suolo. Degradano molecole complesse come emicellulose, cellulosa, chitina rendendo accessibili agli altri microrganismi molecole facilmente degradabili protette da quelle complesse (es. parete cellulare)
- **Batteri:** crescono rapidamente quando della sostanza organica è aggiunta al suolo. Veloce degradazione dei componenti semplici: zuccheri, aminoacidi, proteine. Lenta degradazione dei componenti complessi: cellulosa, emicellulosa, lignina, chitina.
- **Attinomiceti:** dominanti nella fase terminale della decomposizione, capaci di decomporre composti molto complessi e resistenti: cellulosa, chitina, lignina e cere.

La formazione delle sostanze umiche dalla lignina avviene secondo il seguente schema:

1. La lignina viene liberata dalla cellulosa e subisce una demolizione ossidativa: ossidazione delle catene propaniche a COOH e de-metilazione dei gruppi metossilici con formazione di OH fenolici.
2. Si ha idrolisi e formazione di polifenoli che vengono convertiti enzimaticamente a chinoni.
3. Si ha la condensazione con sostanze azotate e la formazione di acidi umici, i quali saranno poi ulteriormente ossidati ad acidi fulvici.

Si ha prima ossidazione e poi condensazione. humus si forma in presenza della fase minerale del suolo, il compost no. Per analizzare il suolo si provò separando la sostanza organica (che si scioglie facilmente in ambiente basico) con una soluzione alcalina, si agita e si centrifuga; si ottiene una soluzione che a seconda della quantità di sostanza organica, diventa sempre più marrone. Ciò che è andato in soluzione sono le sostanze umiche solubili, quelle che sono rimaste sono i residui insolubili (umina). Prendo le sostanze umiche solubili, a pH basico, e acidifico, lascio riposare e si formano dei flocculi che vengono centrifugati; si dividono in parte solubile in ambiente acido (purificata: acido fulvico) e parte insolubile (acidi umici). Così si divide la SO in 3 grandi frazioni. Umina è insolubile a tutti i valori di pH, non è estraibile facilmente dal suolo, è associata ai minerali argillosi.

“acidi fulvici”: frazione solubile in ambiente acquoso a qualunque valore del pH.

“acidi umici”: frazione solubile in ambiente acquoso alcalino, anche diluito, ed insolubile in ambiente acido, anche diluito.

“umina”: frazione insolubile a tutti i valori di pH, non estraibile dal suolo anche con estraenti alcalini e/o complessanti, fortemente associata ai minerali argillosi.

((vedi tabella pg 24)): gli acidi fulvici, più solubili, hanno più O di quelli umici e hanno meno C. Una molecola organica con tanto O ha gruppi carbossilici, alcolici, aldeidici, chetonici, fenolici...i quali sono polari e quindi si sciolgono più facilmente in acqua. Acidi fulvici hanno più protoni più dissociabili, più carbossilici, ossidrilici alcolici. Gli acidi fulvici vanno più in soluzione perchè ci sono più gruppi polari. Acidi umici e fulvici hanno CSC tra 150 e 300 cmol/kg, come un minerale argilloso molto carico. Hanno superficie specifica di 900 m²/g, è tantissimo!! Sono strutture che espongono una superficie enorme e

quindi fortemente reattive. Umina è ancora meno solubile. Acidi fulvici più giallini, umina più scura. C'è un aumento dell'intensità del colore verso l'umina. In questa stessa direzione aumentano anche peso molecolare, % di C, diminuzione della % di O e del contenuto di gruppi COOH e della solubilità.

Questo del frazionamento della SO è l'approccio più semplice ed usato. Quindi l'humus è formato da associazioni supramolecolari. Nei climi freddi i laghi sono più marroncini e meno cristallini dei nostri, a causa della presenza della SO dissolta (DOM). Nell'immagine pag.29 quella azzurra è una molecola di acidi umico, rappresenta l'interazione tra humus e superficie minerale.

In condizioni anossiche mineralizzazione ed umificazione avvengono più lentamente ed i residui organici parzialmente indecomposti tendono ad accumularsi.

- È quasi impossibile degradare in tali condizioni i composti aromatici (es.lignina).

- Sono spesso prodotti intermedi tossici: ad esempio l'acido acetico e l'acido solfidrico

- La principale differenza tra respirazione aerobica ed anaerobica sta nell'energia liberata.

L'ossidazione del glucosio a CO₂ ed H₂O libera circa 2800 kJ/mol, la conversione ad acido lattico fornisce 88 kJ/mol, ad etanolo e CO₂, 75 kJ/mol e quella a CO₂ e CH₄ circa 180 kJ.

Le sostanze umiche possiedono una grande varietà di gruppi superficiali funzionali. I più comuni sono l'ossidrilico, il carbossilico, il fenolico e l'amminico. Questi gruppi possono essere protonati o deprotonati in funzione del pH del suolo, sviluppando cariche rispettivamente positive o negative. In particolare, i gruppi funzionali contenenti ossigeno possono dissociarsi conferendo al materiale carica negativa ed influenzano significativamente la capacità di scambiare cationi.

Ad un nucleo centrale di natura mista, aromatico-alifatica, con ponti O, N e S e cavità interne sono attaccati: gruppi funzionali superficiali acidi: carbossilici e ossidrilici fenolici; altri gruppi funzionali superficiali reattivi: carbonilici, ossidrilici.

alcolici, amminici, solforati; Gruppi funzionali superficiali poco reattivi: metossilici, eterici, alifatici; Catene laterali esterne: polisaccaridiche, polipeptidiche, lipidiche e alifatiche.

Determinando la SO del suolo si determinano anche molecole presenti nel corpo dei viventi. Le ceneri sono tutto ciò che è minerale, elementi minerali che costituiscono il corpo dei viventi. Bruciando composti organici, quello che si fa in realtà è mineralizzarla. La stragrande maggioranza dei residui che arrivano sul suolo sono vegetali, arrivano tantissimi composti organici diversi, ma i più importanti sono i costituenti dei vegetali: carboidrati, lignine e proteine, usati dai microrganismi. Carboidrati fonte di energia, proteine fonte di azoto; la lignina è la sostanza che apporta meno vantaggi, è difficile da degradare e non è molto utile: non ha azoto e da pochissima energia. La mineralizzazione in ambiente anossico avrà prodotti diversi e svilupperà una diversa quantità di energia: qui i microrganismi sono meno efficienti. Il rapporto C/N diminuisce nel tempo perché i microrganismi usano C per costruire nuove cellule; dopo una quantità di tempo più o meno lunga arrivo a un rapporto compreso tra 9 e 11

(all'equilibrio), in cui la curva si stabilizza. Le analisi per capire azoto totale e carbonio totale sono facili ed economiche. Perché i microrganismi stiano bene devono riprodursi, perciò devono fare proteine con azoto. L'azoto è preso dal suolo e sottratto alle piante. Più c'è C e N, più la mineralizzazione dei residui vegetali sul suolo è veloce. Il valore di C/N dipende dal momento, dal tipo e proprietà del suolo e dalle pratiche colturali. I nuclei aromatici delle particelle di suolo derivano dalla degradazione della lignina. Sono strutture complesse più o meno legate con la superficie minerale del suolo. I gruppi funzionali che circondano il nucleo interagiscono con vari legami con la superficie solida del suolo. I gruppi funzionali più importanti sono: amminico(!), carbossilico (!), ossidrilico(!), carbonilico, metossinico, chinolico e fenolico. Sostanza organica stabilizzata fisicamente e spalmata su fase solida e costituisce la superficie di un poro molto fine, anche troppo stretto per il batterio, quindi non può essere attaccata. La gran parte dei residui organici facilmente degradabili dovrebbero essere scomparsi in circa 2 mesi. Quelli resistenti alla degradazione si possono trovare anche due anni dopo. La sostanza organica stabilizzata fisicamente dura anche 50 anni; prima o poi la porosità cambia. Quella stabilizzata chimicamente, molecole di risintesi ricche di anelli aromatici con interazioni forti con la superficie solida del suolo, hanno tempo di emivita di 2000 anni!! Quando si perde quest'ultima, per esempio per deforestazione e grande aerazione, questa viene trasformata in CO_2 , aumentando le emissioni globali.

FATTORI CHE DETERMINANO IL CONTENUTO DI SOM. La quantità di SOM in un suolo dipende dal bilancio tra la velocità di deposizione dei residui vegetali e la velocità con cui il biota del suolo li degrada. I fattori che regolano questo processo sono:

- 1) la quantità e qualità dei residui biologici che arrivano al suolo
- 2) il tipo di microflora presente
- 3) le condizioni climatiche
- 4) le proprietà del suolo
- 5) la necessità di nutrienti da parte della pianta
- 6) l'uso del suolo

Salendo in montagna sopra circa 2700 m di altitudine non si ha più prato, ma morene e ghiacciai. Verso la pianura si vedono prati, boschi,....aumenta il contenuto di so. Sulle rocce si formano facilmente patine giallastre, tanto più facilmente se la zona è un po' concava per raccogliere un po' d'acqua. Si formano prima di tutto dei licheni, fotosintetizzanti. Quindi all'inizio sulla roccia madre non c'è C, poi aumenta, si sviluppa il biota e si arriva ad uno stadio di climax del C. Tempo e accumulo dipendono da quantità e qualità di so, fattori climatici, proprietà del suolo, ...si hanno 3 fasi:

1. fase iniziale: pochi elementi nutritivi disponibili, limitata quantità di C può essere fissata dagli organismi fotosintetici. Il suolo è in grado di supportare limitate popolazioni di fotosintetizzatori

2. fase di accumulo: viene fissato più C di quanto ne viene decomposto: si ha accumulo e stabilizzazione nel suolo. L'attività dei decompositori aumenta e così la quantità di nutrienti a disposizione dei fotosintetizzatori (la SO si può spalmare sui minerali argillosi e stabilizzarsi)

3. fase di equilibrio: i siti disponibili per la stabilizzazione contro l'attacco biologico diminuiscono. La velocità di decomposizione è uguale alla velocità di deposizione.

In suoli più argillosi si accumula più C, c'è più superficie esposta. La CO₂ tramite fotosintesi si trasforma in materia organica, parte torna all'atmosfera perché le piante respirano. Una parte della so accumulata nel vegetale forma la lettiera o costituisce le radici. I microrganismi del suolo adoperano la so che arriva da lettiera e radici morte e trasformano i composti organici in soil organic carbon (so facilmente accessibile, che va facilmente in soluzione); parte della so viene stabilizzata fisicamente o chimicamente. Si perde so perché quella solubile può andare nell'acqua di profondità, o perché tramite processi di erosione può essere trasportata e intrappolata nei sedimenti, parte può essere respirata e quindi tornare all'atmosfera, perché si sbaglia il ciclo input output. Deforestando, i microrganismi sono tantissimi, usano tutta la so, non ne arriva più dall'esterno e il suolo si impoverisce. Dove si usa il letame per fornire azoto, viene fornita anche tanta so. Dove si fornisce nitrato di potassio, si dà azoto necessario, ma non si accumula so e le proprietà fisiche del suolo tendono a degradare se non combatto in qualche modo questo processo.

Nella pianura padana non stiamo così bene come contenuto di so. Le condizioni climatiche influenzano acqua e temperature, le quali influenzano a loro volta crescita vegetale e attività microbica. Se le piante crescono bene producono tanta biomassa vegetale. Più le piante stanno bene, più i residui che arrivano al suolo sono tanti: cresce l'input. L'output è gestito dai microrganismi che, meglio stanno, più rapidamente degradano i residui vegetali. Se arrivano tanti residui e i microrganismi non riescono a digerirli tutti, la so del suolo aumenta. La produzione vegetale dipende dal clima: se aumenta tantissimo la temperatura la produzione vegetale scema. Dipende anche dalla disponibilità di acqua. La vita microbica dipende dalla temperatura e dalla quantità di acqua. Quando c'è poca acqua per la crescita vegetale ce n'è ancora abbastanza per i microrganismi → desertificazione.

FATTORI CHE PORTANO ALL'ACCUMULO O ALLA DIMINUZIONE DEL CONTENUTO DI SOM.

Le condizioni climatiche influenzano il turnover della sostanza organica perché la disponibilità di acqua e la temperatura del suolo regolano le reazioni di ossidazione e influenzano in modo diverso la crescita vegetale e l'attività microbica.

Disponibilità di acqua: la crescita delle piante si ferma al di sotto di una tensione dell'acqua nel suolo di -1.5 MPa, mentre la respirazione microbica continua fino a -9 MPa, favorendo, in suoli aridi, la decomposizione rispetto all'accumulo, mentre in suoli umidi sono le condizioni di scarsa ossigenazione a rallentare la decomposizione più che la produzione di biomassa vegetale.

La temperatura ha valori ottimali diversi per la produzione vegetale (25-30°C) e per la respirazione microbica (35-40°C). Climi freddi portano quindi all'accumulo di SOM perché prevale la produzione vegetale sulla attività microbica, mentre climi caldi (> 30°C) determinano bassi contenuti di sostanza organica nel suolo. Inoltre gli apporti di materiale organico al suolo sono influenzati dalla temperatura dell'aria, mentre il tasso di decomposizione è controllato dalla temperatura del suolo. In climi freddi (alte latitudini o alta quota), la temperatura del suolo rimane bassa per tutto l'anno mentre la temperatura dell'aria si alza sufficientemente in estate da permettere una certa produzione di biomassa vegetale. Di conseguenza questi suoli contengono elevate quantità di carbonio.

climi freddi portano all'accumulo di SO, climi caldi portano alla degradazione di SO.

Proprietà fisiche del suolo

1. Tessitura
2. Struttura
3. Densità
4. Porosità
5. Consistenza
6. Calore
7. Colore

FATTORI FISICI CHE INFLUENZANO DIRETTAMENTE LA CRESCITA DELLE PIANTE:

Acqua

Ossigeno

Temperatura

Resistenza meccanica

La misurazione del contenuto di acqua nel suolo, pesando il suolo prima e dopo metterlo in stufa, dipende troppo dal momento. Stesso discorso per la disponibilità di ossigeno. La temperatura che si misura in genere è quella dell'aria. Penetrometri si usano per misurare la resistenza meccanica, ma nel suolo è un po' complicato, è meglio avere informazioni sulla struttura. Si misurano i 7 parametri sopra, bisogna avere un'idea anche di queste 4 proprietà fisiche. Così si legano a proprietà misurabili queste ultime proprietà. La fertilità del suolo dipende da queste.

1. La tessitura

Esprime la distribuzione per grandezza delle particelle che compongono la frazione della terra fine (<2 mm) di un suolo. La frazione del suolo comprendente le particelle (> 2 mm) è chiamata scheletro. La terra fine si suddivide in sabbia (50-2000 μ m), limo (2-50 μ m) ed argilla (<2 μ m); la sabbia si distingue in sabbia fine (0-200 μ m), e grossa (200-2000 μ m) e il limo in fine (20-2 μ m) e grosso (50-20 μ m).

Convenzionalmente la tessitura viene espressa sinteticamente in classi; una delle suddivisioni più diffuse si basa su dodici classi fondamentali così definite: sabbioso (S), sabbioso franco (SF), franco sabbioso (FS), franco (F), franco limoso (FL), limoso (L), franco argilloso sabbioso (FAS), argilloso sabbioso (AS), argilloso limoso (AL), argilloso (A), franco argilloso limoso (FAL), franco argilloso (FA).

La conoscenza della classe tessiturale di un suolo è utile per definirne la suscettibilità all'erosione, il profilo termico, l'attitudine a favorire reazioni di ossido-riduzione del suolo, per valutarne la capacità e la disponibilità idrica, per predisporre sistemi di drenaggio, e scegliere i sistemi di irrigazione, per orientare la scelta del tipo e del peso delle macchine agricole da impiegare. Inoltre nel suolo esiste, in genere, una correlazione tra dimensioni delle particelle e composizione mineralogica. Nella frazione sabbiosa predominano, infatti, i minerali primari (quarzo e silicati primari), nella frazione argillosa i minerali secondari (minerali argillosi, ossidi), mentre nella frazione limosa queste entità sono presenti in quantità intermedie.

Nella frazione argillosa, inferiore a 0,002mm (2micron) ho tantissimi fillosilicati secondari, un po' di ossidi e idrossidi secondari e una frazione ragionevolmente limitata di minerali primari. L'argilla fine ha solo fillosilicati, ossidi di ferro e di Al. La frazione sabbiosa contiene quarzo, miche, silicati primari e un po' di ossidi e idrossidi di Fe e Al (collanti, con carica + o -).

2. Struttura

La struttura rappresenta il modo di disporsi dei singoli componenti, organici ed inorganici, per la formazione di associazioni e aggregati. Si formano elementi di dimensioni centimetriche o decimetriche che possono essere di origine artificiale (zolle di lavorazione) o naturale (prismi, poliedri). Alle piante non piace un suolo con struttura lamellare, la struttura prismatica fa andare via troppa acqua. La struttura si descrive in termini di tipo, classe e grado. La forma e la disposizione degli elementi strutturali identificano il tipo di struttura, le dimensioni ed il grado di distinguibilità ne determinano, rispettivamente, la classe e il grado. Tipo di struttura:

Non strutturato: a granuli singoli: il suolo è un insieme incoerente di particelle indipendenti.

Massiva: il suolo si fraziona in masse compatte più o meno resistenti alla rottura.

Struttura prismatica: si forma in presenza di elevato contenuto di argilla ed ha la parte superiore del ped piatta.

Poliedrica: Angolare o subangolare, è comune negli orizzonti profondi di suoli a tessitura franca e limosa o negli orizzonti superficiali di suoli a scarso contenuto di humus e caratterizzati da scarsa attività biologica.

Gromerulare: suddivisa in granulare, relativamente poco porosa, e grumosa, molto porosa. Si genera negli orizzonti superficiali del suolo coltivato in presenza di SO, intensa attività biologica e complessi argilloumici alla cui stabilizzazione partecipano ioni Ca^{2+} .

La struttura dipende da:

1. Tipo e dimensione delle particelle primarie: minerali argillosi, ossidi ed idrossidi di Fe ed Al, sostanze umiche, polisaccaridi, mucillagini
2. La presenza di ioni che promuovono la flocculazione dei colloidi Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} .

Complessi argilli-umici si legano in aggregati che legandosi diventano macroaggregati. Microaggregati sono poco influenzati da lavorazione e coltura, ma dipendono dalla natura della so che li tiene insieme. Macroaggregati hanno dimensioni superiori a 250micron, dipendono lavorazione e coltura. I mesoaggregati sono transienti, cioè durano poco perchè sono tenuti insieme dai polisaccaridi, i quali sono mangiati dai microrganismi che ne vanno ghiotti. Quindi questi ultimi hanno il tempo di resistenza dei polisaccaridi, i microaggregati sono persistenti, sono formati dal ponte di Ca che lega sostanza umica e minerali argillosi.

In ciascuno dei principali tipi di struttura si riconoscono le classi di dimensione:

1. Molto fine o molto sottile
2. Fine o sottile
3. Media
4. Grossolana o spessa
5. Molto grossolana o molto spessa

Il grado di struttura corrisponde all'intensità di aggregazione ed esprime la differenza tra le forze di coesione all'interno delle associazioni strutturali e quelle di adesione tra i peds. Si distinguono i gradi di struttura:

1. privo di struttura, non si osserva alcuna aggregazione
2. debole, aggregati non ben distinti o non ben formati
3. moderato, aggregati distinti e ben formati, moderatamente stabili ed evidenti
4. evidente, aggregati completamente evidenti, stabili, debolmente aderenti l'uno all'altro.

Gli aggregati sono diversi per:

1. Dimensioni:

- >250 µm: macroaggregati: molto influenzati da lavorazioni e tipo di coltura
- <250 µm: microaggregati: poco influenzati da lavorazioni e tipo di coltura

2. Tipo di agenti leganti

- Transienti
- Temporanei
- Persistenti

Il colore è molto legato alle proprietà chimiche fisiche e mineralogiche del suolo.

3. Densità: densità reale (ρ_r): massa solido/volume solido

Non tiene conto dei vuoti. Ha valore $\approx 2,65 \text{ ton/m}^3$ in funzione dei costituenti inorganici ed organici presenti.

densità apparente (ρ_a): massa solido/volume totale.

4. Porosità: Porosità (P): rapporto fra volume di spazi vuoti e volume totale

$$P = \frac{(\rho_r) - (\rho_a)}{(\rho_r)} * 100$$

Dove il suolo è bianco è accaduta eluviazione. L'analisi del colore permette di fare ipotesi sulla mineralogia e sulla variazione di acqua e aria nel suolo. Il colore è un carattere del suolo descritto tramite un sistema di riferimento (Munsell's soil color charts), che utilizza tre variabili: hue (tinta), value (luminosità) e chroma (saturazione). Pratiche agronomiche diverse portano ad un diverso accumulo di SO, ad una diversa situazione di fertilità e quindi a colori molto diversi. YR: Yellow, red. (vedi quad)

Soluzione del suolo

La fase solida è circondata dalla fase soluzione, in cui ci sono ioni e molecole più solubili. E' da qui che le piante traggono la gran parte del loro nutrimento. Soluzione del suolo:

- ∴ Sposito (1989): è la fase liquida acquosa presente nel suolo la cui composizione è influenzata dai flussi di materia ed energia tra di essa e l'ambiente circostante nonché dai flussi gravitazionali terrestri.
- ∴ Wolf (1994): la soluzione del suolo è un continuum di fasi che mostrano interfacce indistinte a livello molecolare. I soluti presenti nelle fasi acquose del suolo possono essere associati all'acqua legata alle superfici colloidali, all'acqua libera che percola nei macropori, all'acqua immobile nei micropori ed all'acqua che si trova nello spazio libero delle radici delle piante.

La soluzione del suolo è difficile da estrarre e studiare. L'acqua che esce dal lisimetro è quella contenuta nei pori del suolo che riesce a scendere verso il basso. Altro sistema x raccogliere la soluzione del suolo è centrifugare una zolla e separare fase solida da fase liquida, oppure estrarla sotto pressione. L'acqua si muove verso il basso per effetto della gravitazione. Dalla spiegazione di Sposito sembra che ci sia la stessa concentrazione di particelle in ogni punto della soluzione; per questo interviene Wolf. Man mano che ci spostiamo in una direzione la concentrazione varia in modo continuo. L'acqua è diversa a seconda del punto in cui si trova, quindi è in realtà una serie di soluzioni diverse (acqua legata più o meno fortemente alle fasi solide del suolo), con acqua più o meno immobile. Gli ioni più presenti nella soluzione del suolo (10^{-4} - 10^{-2} m) sono: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- (bicarbonato), Cl^- , SO_4^{2-} . L'alluminio ha solubilità bassissima, infatti è uno dei costituenti più importanti del suolo, quindi è presente in concentrazioni minori nella soluzione. Stesso discorso per il Fe (prodotti di solubilità bassi). Due particelle molto presenti sono OH^- e H^+ . Il bicarbonato è presente anche quando non ci sono carbonati, perchè proviene dalla respirazione degli organismi che producono CO_2 , che sciogliendosi in acqua, dà origine allo ione bicarbonato. I solfati sono presenti grazie alla mineralizzazione della so. E' molto presente anche una specie neutra: acido silicico (H_4SiO_4). C'è una pianta per cui il silicio è importante: il riso! Il silicio nella paglia di riso è urticante. In concentrazione minore (10^{-4} - 10^{-6}) ci sono: Al^{3+} , ione ammonio (NH_4^+), Fe^{2+} (che si ossida facilmente a Fe^{3+}), Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , F^- , HS^- . Gli elementi meno presenti, per fortuna, sono quelli tossici. Il nitrato non c'è nella tabella, perchè l'azoto sotto forma nitrica ha una concentrazione molto bassa. La concentrazione si esprime in m o in ppm. Si passa da m a mg/l moltiplicando per il peso molecolare del composto.

Lo ione ammonio presente in soluzione dipende dal processo di mineralizzazione della so:

$\text{R-NH}_2 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$ (processo di mineralizzazione verso dx e organicazione verso sx); minerali- $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$ (reazione di adsorbimento verso dx, desorbimento verso sx); $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$ (solubilizzazione verso dx e precipitazione verso sx, verso dx la concentrazione di Fe aumenta, verso sx diminuisce). Queste 3 reazioni riescono a spiegare quasi tutti i possibili equilibri tra fase solida e fase liquida del suolo.

Le reazioni che avvengono tra fase solida e soluzione sono:

Solubilizzazione \Leftrightarrow precipitazione

Adsorbimento \Leftrightarrow desorbimento

(Fillosilicati, ossidi di Fe e Al, Sostanze umiche): K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, P

Mineralizzazione \Leftrightarrow organicazione

(Sostanza organica): N, S, P.

sostanza umica- Ca^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+}

Il 99% di N e S sono legati alla sostanza organica, quindi per loro conta solo mineralizzazione e organicazione. Il fosforo fa parte della SO e può essere anche presente attaccato ai minerali. La concentrazione della soluzione del suolo è regolata da:

- # natura della fase solida: quantità e qualità dei minerali e delle sostanze umiche \rightarrow CSC
- # pH
- # Eh
- # attività microbica
- # attività antropica
- # contenuto di acqua

Un suolo molto ricco di gesso (CaSO_4) ha più solfato di un suolo che non ha gesso: natura della fase solida. Un suolo con tanti acidi umici, acidi fulvici e umina (sostanze umiche) possono trattenere tanti cationi perchè ha minerali con cariche negative ($\text{H-COOH} \leftrightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}^+$); a pH superiore a 4 questa reazione è molto spostata verso dx. Nel suolo è molto spostata verso dx perchè a pH basico ho tanti ossidrili che si legano all' H^+ spostando l'equilibrio verso dx. Un pH più basico ha più ossidrili e sposta la reazione del Fe verso sx, quindi la concentrazione di Fe diminuisce, acidificando la reazione si sposta verso dx. Il pH agisce quindi su certi equilibri di solubilità. La CSC dipende dal numero di siti negativi che ha un suolo. Più siti negativi ci sono, più cationi lasciano la fase soluzione e vanno alla fase solida. Il pH modifica la concentrazione perchè agisce direttamente su equilibri di solubilità e perchè modifica la carica della fasi solide del suolo (modifica la dissociazione dei gruppi delle sostanze umiche e modifica la carica dei minerali pH dipendenti). Il pH agisce anche sulla vitalità dei microrganismi, responsabili della mineralizzazione dell'azoto. Mettendo del letame si acidifica un suolo, perchè si aggiunge SO, la CO_2 viene prodotta di più, si scioglie in acqua e acidifica. Il riso si coltiva alternando periodi di sommersione a periodi di asciutta: cambia la flora microbica, la mineralizzazione i batteri anaerobi non la fanno bene e la mineralizzazione della SO si rallenta quando c'è sommersione.

L'Eh modifica la concentrazione della soluzione del suolo direttamente o indirettamente. Ossigenando lo ione ammonio si odia a ione nitrato. Modificando l'Eh si modifica la presenza di ossigeno. L'Eh dice la tendenza di una reazione di ossidoriduzione ad avvenire. E' alto quando c'è tanto ossigeno. Attività antropica: tutto ciò che si fa al suolo da parte degli esseri umani. A seconda di quanta acqua c'è, c'è più

o meno ossigeno, effetti di diluizione o concentrazione che spostano gli equilibri chimici. La concentrazione della soluzione nel suolo regola la disponibilità di nutrienti.

CAPACITÀ TAMPONE DEL SUOLO (BC):

La disponibilità dei nutrienti dipende non solo dalla concentrazione della fase liquida (fattore intensità I) ma anche dalla frazione dei nutrienti associata alla fase solida del suolo in forma labile (fattore quantità Q). La capacità tampone del suolo è il rapporto tra il fattore quantità ed il fattore intensità ($BC = Q/I$). Se chiamo X il nutriente, posso dire che c'è una fase solida cui è associato X, in equilibrio con un X in soluzione: fase solida-X \leftrightarrow X. La disponibilità di nutrienti dipende dalla concentrazione di soluzione perché la radice prende il nutriente della soluzione. Ma la soluzione è in presenza della fase solida, quindi dipende anche da quanto ne ho associato alla fase solida e da quanto la fase solida può rifornire la soluzione. Quindi dipende da concentrazione e quantità. Per ogni nutriente si hanno due pool: quello che c'è in soluzione (intensità) e quello legato alla fase solida in forma labile (quantità). Il rapporto tra quantità e intensità si chiama capacità tampone del suolo (buffer capacity). Ci sono suoli ben tamponanti e suoli mal tamponati; elementi ben tamponanti e elementi mal tamponanti. Questo processo si può vedere in forma grafica: la curva rosa è disegnata per lo ione K per un suolo come quello di tettofrati; la curva blu per un altro suolo. Se prendo un solo suolo, per esempio quello di tettofrati, diviso in 9 parcelle con quantità crescenti di potassio, la quantità di K labile in quel suolo sale man mano che aumenta la dose. Più aggiungo K, più si accumula nel suolo. Ne aggiungo fino a un certo punto e la quantità di K che va in soluzione cresce. A un certo punto anche aggiungendo ancora K, la fase solida non lo tiene più perché è saturata quindi va tutto in soluzione. A questo punto cresce molto il fattore intensità; questo può essere un bene perché la pianta ne ha di più, ma può essere anche un male perché se piove va tutto via nella falda (anche se non è inquinante l'ho perso). La stessa dose di fertilizzante in 2 parcelle diverse o in due momenti diversi ha effetto diverso sulla concentrazione della soluzione. La ripartizione di un nutriente tra fase solida e liquida dipende dal processo, quindi dalla natura del suolo, ma dipende anche dalla storia agronomica di questo suolo. Se ho messo troppo fertilizzante negli anni e si è saturato il suolo, è difficile e lenta la desaturazione!

pH

Il pH nel suolo varia tra 4,5 e 9. I suoli vicino alle montagne hanno la somma di condensa (lisciviazione) e erosione. I suoli sabbiosi possono trattenere meno cationi. In pianura ci sono suoli più sabbiosi, vicino alle montagne ci sono i depositi di massi più grandi. Suoli calcarei hanno pH superiori ai suoli

privi di carbonato di calcio. Regime idrologico: quanto piove e quanto. L'acqua tende a salire e scendere, il biossido di carbonio acidifica, la respirazione radicale quindi acidifica perchè produce CO_2 . L'unica differenza tra H^+ e tutti gli altri cationi è che non ha elettroni, è piccolissimo. Nel suolo esistono due forme di acidità. L'intensità del suolo rappresenta l'acidità attiva.

I cationi si mettono sulle particelle di suolo negative e le saturano. Ognuno di questi cationi vanno in soluzione. Le basi forti sono completamente dissociate. Le basi deboli sono poco dissociate. Il sodio, ad esempio, se reagisce con l'acqua forma NaOH che è una base troppo forte, quindi questa reazione non avviene, e Na^+ rimane in soluzione. Invece l'idrossido di Al è una base molto debole, perciò:

$\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$. Quindi questo catione quando va in soluzione rilascia H^+ , è per questo che si chiama acido. Gli altri cationi, come Na, si chiamano basi. Il pH del suolo dipende fondamentalmente dalla roccia madre, dai minerali. I protoni presenti in soluzione sono pochissimi anche in suolo acido. Le reazioni coinvolte sono 4: 2 in campo acido e 2 in campo basico: 1 reazione è importante in suoli acidi ($\text{pH} < 4,5$), quella dell'Al (vedi slide). Questa reazione è spostata a dx a pH acidi (H^+ lega OH^- , togliendo un prodotto la reazione si sposta verso dx). In un suolo a pH acido c'è tanto Al in soluzione. I suoli acidi sono poco produttivi per questo, si lega al dna e non fa avvenire la moltiplicazione. Acidi umici possono liberare protoni (tramite idrolisi di Al e dissociazione della SO). La fase solida del suolo ha moltissimi ottaedri di Al (AlOH), hanno un doppietto elettronico libero che può essere protonato.

Il pH del suolo dipende:

- Processi pedogenetici (mineralizzazione della SO, respirazione delle radici)
- Regime idrologico (precipitazioni)
- Natura della roccia madre

E' regolato (e regola):

- Dalle reazioni di idrolisi
- Dalle reazioni di precipitazione

Classificazione dell'acidità di un suolo:

1. Acidità attuale o attiva, che misura la concentrazione degli ioni H^+ nella soluzione del suolo. Caratterizza il sistema nel quale vivono piante e microrganismi. Dipende dalla concentrazione e dalla quantità della soluzione del suolo.

2. Acidità di scambio (o potenziale), che risulta associata agli ioni idrogeno ed alluminio adsorbiti sui siti negativi delle fasi solide del suolo.

Bisogna capire quanti pori e quanta argilla c'è nel suolo. Si acidifica un suolo quando si neutralizza una buona parte degli ioni H^+ legati ai siti negativi. In un suolo molto acido c'è tanto Al sui siti di scambio che può andare in soluzione e provocare ioni H^+ ($Al^{3+} + H_2O = Al(OH)_3 + 3H^+$). $Al(OH)_3 = Al^{3+} + 3OH^-$ a pH acido la reazione è spostata verso dx. Quindi Al viene attirato dalla superficie negativa. Questo fenomeno avviene sia a pH molto acido che a pH medio-acido; in quest'ultimo caso gli acidi umici (gruppi carbossilici e ossidrilici) tendono ad aumentare ioni H^+ in soluzione. I gruppi carbossilici e ossidrilici, rilasciando ioni H^+ formano cariche negative sulla fase minerale ($HuCOO^-$ e HuO^- ; Hu sta per humico). Letamando un suolo si aggiunge azoto e sostanza organica. L'urea non aumenta il contenuto di so del suolo. La so del letame è già un po' decomposta, matura, quindi il letame viene mineralizzato (produzione di CO_2 , H_2O , in molte forme) e umificato (i batteri usano chinoni, aa e monosaccaridi x sintetizzare nuove molecole, aumenta la quantità di acidi umici e fulvici). Quindi la parcella di suolo che ha ricevuto il letame avrà un pH più alto. Quando un suolo è a pH inferiore a 4,5 la reazione degli acidi umici è poco importante perché è molto spostata verso sx, l'unica reazione importante è quella dell'alluminio. A pH superiore a 6,5 la reazione fondamentale coinvolge la CO_2 e il carbonato: acqua e CO_2 formano acido carbonico che si dissocia immediatamente liberando H^+ due volte. L'acqua gasata è quindi più acida e smacchia meglio. Se in un suolo c'è il carbonato di calcio (solido) si dissocia in ione calcio e ione carbonato, il quale reagisce con acqua per dare $HCO_3^- + OH^-$. Nel suolo non si ha carbonato di calcio puro, ma misto (di calcio e di magnesio), quindi si ha un range di pH (tra 6,5 e 8,5). Il catione più rappresentato sui siti negativi del suolo calcareo è il calcio. Quando il carbonato va in soluzione acidifica, libera OH^- , che si va a legare agli H^+ liberati dagli acidi umici e fulvici, ricreando acqua.

In un suolo acido non c'è quindi bisogno di aggiungere Al, in un suolo calcareo a pH medio ci sono già calcio e magnesio. Al si lega alla doppia elica di dna e ne impedisce lo srotolamento, inibisce la mitosi. Questa situazione è più facile che avvenga in suolo a pH acido. Quindi si calcifica, si aggiunge carbonato di calcio, per innalzare il pH del suolo, per non impedire le mitosi.

Esistono suoli in cui non c'è il carbonato di calcio, ma il carbonato di sodio (suoli sodici, zone molto saline). In questi suoli si ha moltissimo Na^+ in soluzione, lo ione carbonato c'è per forza. Il sodio reagisce col carbonato per dare carbonato di sodio, il quale è un sale solubile. Ma l'equilibrio è molto spostato verso dx, verso la dissociazione ionica e il carbonato reagisce con l'acqua liberando OH^- (il pH è superiore a 8,6).

Quindi a pH acido c'è molto Al, poi man mano che sale il pH si avrà H^+ , Ca^{++} e Mg , Na^+ . Misurando la porosità e il pH del suolo si può risalire alla mineralogia e alla composizione del suolo stesso.

La maggior parte dei suoli del mondo ha un pH compreso tra 3,5 e 10,5. I pH estremi non ci sono. I suoli alcalini sono quelli a pH più alto. Se non si ha carbonato di calcio il pH non è basico. Ci sono suoli che si sviluppano in regioni umide e altri che si sviluppano in regioni aride. Nelle zone umide, dove piove

molto, si hanno tendenzialmente suoli più acidi, anche se la roccia madre contiene carbonato di calcio: l'acqua tende ad andare verso la falda, con i suoi ioni disciolti (lisciviazione). Resta idrossido di alluminio e ione idrogeno, mentre il carbonato e il calcio e il magnesio vanno verso la falda (dilavamento dei cationi). Nelle regioni aride l'acqua va dal basso verso l'alto e una volta arrivata in superficie evapora, ma sodio calcio e magnesio restano lì, quindi questi suoli hanno più ioni, precipita il carbonato di calcio e si forma il carbonato di sodio, quindi il pH è più alcalino (come il mar morto).

Nelle regioni nordiche si trova tanta torba: so depositata in superficie che si è poco alterata (mineralizzazione rallentata dal freddo). Nei suoli a pH acido si ha un elevato contenuto di so, perchè i batteri non sono molto efficienti a pH acidi. Quindi dove fa freddo il suolo è più acido. Le piante che soffrono di clorosi ferrica (carenza di ferro) sono in suoli basici. In Piemonte i suoli contengono quantità anomale di rame perchè si metteva il verde rame. Variazione della disponibilità di elementi nutritivi al variare del pH del suolo.

La disponibilità può diminuire:

- a causa di variazioni nella solubilità;
- a causa di fattori costituzionali, dovuti cioè al tipo di substrato ed ai processi pedogenetici che hanno portato all'alcalinizzazione o all'acidificazione del suolo.

L'azoto del suolo per oltre il 90% sta nella so. Per andare in soluzione si deve mineralizzare la so. Visto che a pH estremi i batteri lavorano male allora ci sarà poco azoto nel suolo. Il fosforo riesce ad essere assorbito a pH intermedi: a pH superiore a 7 il P è poco disponibile perchè ci sono tanti ioni calcio e precipita il fosfato di calcio. A pH acidi sta in soluzione Al che forma fosfato di ferro e Al. Modificando il pH si modificano tutti gli equilibri e con essi la disponibilità di nutrienti. Ogni volta che si fa una variazione nel suolo si modifica tutto.

Per basificare suoli diversi si deve aggiungere una quantità di base diversa a seconda del suolo: si modifica di più il pH di un suolo sabbioso perchè ci sono poche cariche negative e pochi protoni. L'acidità potenziale di un suolo sabbioso è molto minore di quella di un suolo argilloso o limoso. I suoli pedomontani sono tendenzialmente più acidi perchè piove di più. La butteatura amara sono macchie nere nelle mele provocate da carenza di calcio, più facilmente trovabile in suoli acidi. Suoli su marne calcaree hanno pH basico. I suoli di risaia hanno tendenzialmente pH intorno a 6,5. La vite piemontese sta in suoli calcarei solitamente.

In Piemonte l'acqua va verso il basso, quindi non ci sono suoli a pH superiore 8,5. Le risaie italiane sono in sommersione per una parte del periodo vegetativo, quindi il pH non sale oltre i 6,5.

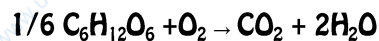
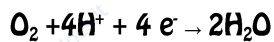
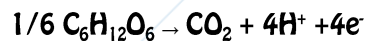
La CO_2 sta nei pori pieni di aria nel suolo. L'atmosfera ha 400 ppm di CO_2 , un numero troppo alto!! L'ossigeno nel suolo viene usato dai microrganismi; quando il biota respira ossigeno produce CO_2 . L'atmosfera del suolo è diversa da quella che respiriamo; tende verso una diminuzione di ossigeno e un aumento di CO_2 . La pressione parziale dell'ossigeno nell'atmosfera del suolo è intorno a 0,20 atm.

L'ossigeno è un ossidante che si può ridurre dando acqua, acquistando elettroni. Ma deve reagire con lo zucchero.

Eh

REAZIONI DI OSSIDO-RIDUZIONE NEL SUOLO:

Nel suolo, in condizioni normali la più comune reazione di ossido riduzione è la mineralizzazione della sostanza organica, rappresentata dalla reazione:



Questa reazione è spontanea nelle condizioni ambientali cioè in presenza di pressione parziale dell'ossigeno = 0,20 atm. Quando l'ossigeno è presente in concentrazioni minori altre semireazioni di riduzioni diventano più spontanee. Come facciamo a capire quale reazione alternativa alla riduzione dell'ossigeno è spontanea? Una reazione è spontanea se è spostata verso dx.

Usando la tabella dei potenziali standard di riduzione e l'equazione di Nerst: una reazione chimica è spontanea quando $\Delta G^\circ < 0$.

Poiché $\Delta G = -W$ (lavoro utile)

Ed il lavoro elettrico è $=nFE$

In una reazione nella quale si ha scambio di elettroni: $\Delta G = -nFE$

E: potenziale; F: faraday (fattore di conversione). n: numero di e- scambiati

Quindi in una reazione spontanea ΔG è negativo, si produce lavoro utile. La reazione di ossidoriduzione è spontanea se si ha una differenza di potenziale tra reagenti e prodotti positiva. Se si hanno tanti reagenti e pochi prodotti la reazione va verso dx e viceversa. In condizioni non standard non si ha 1M di ogni reagente e prodotto.

Il potenziale elettrico definisce il potere ossidante o riducente del sistema di ossido-riduzione (cioè, il lavoro elettrico fatto).

Equazione di Nernst:

$$E_h = E_0 - RT/nF \cdot \ln Q$$

dove:

E^0 = potenziale standard del sistema a 25°C, pH = 0 (ln1=0)

R, T, F = costante generale dei gas, temperatura assoluta e costante di Faraday

n = il numero degli elettroni in gioco

Q = rapporto tra le concentrazioni molari dei prodotti e dei reagenti ciascuna elevata al suo coefficiente stechiometrico.

$$E_h = E^0 - 2,303RT/nF \cdot \log Q$$

A 25°C diventa:

$$E_h = E^0 - 0,0591/n \cdot \log Q$$

Quando la reazione è all'equilibrio (Q=K):

$$E_h = E^0 - 0,0591/n \cdot \log K$$

Con questa equazione ci si può calcolare le costanti di equilibrio, misurando la differenza di potenziale.

Come si calcola E^0 ? Usando la tabella dei potenziali standard di riduzione.

(La pila è stata inventata da Volta; la pila Daniel si basa su una reazione in cui lo zinco si può ossidare a ione zinco²⁺ cedendo due e⁻, semieazione di ossidazione, lo ione rameico può trasformarsi in rame acquistando 2e⁻. Ione zinco e ione rame stanno in soluzione). Più il potenziale è alto più la reazione tende ad avvenire.

Quando il lavoro elettrico, cioè quando c'è scambio di e⁻, $W = -nfe$. Quindi una reazione è spontanea quando c'è una riduzione di energia libera. E deve essere positiva. Le condizioni standard sono concentrazione molare di reagenti e prodotti pari a 1 M, 25°C, se è un gas pressione di 1 atm. Una reazione è sempre fatta da due reagenti. Le reazioni di ossidoriduzione possono essere divise in due semireazioni: una ossidativa e una riduttiva. In una semireazione si cedono e⁻ e nell'altra si accettano. (vedi quad). In condizioni standard c'è un sistema semplice a capire se la reazione va in un verso o nell'altro: calcolare E!

Nella soluzione di un suolo aerato (aria con ossigeno che si scioglie nella soluzione) è possibile che ci sia dello ione ferroso? Lo ione ferroso (o ferrico) dalla fase solida del suolo va in soluzione in un poro aerato. La pianta per prendere il ferro ferrico deve ridurlo, invece il ferro ferroso lo si può prendere normalmente. L'ossigeno nel poro del suolo non è in condizioni standard (pressione parziale nel suolo: 0,20). Lo ione idrogeno nel poro non è in condizioni standard, perchè per essere a concentrazione 1M, ci vorrebbe un pH=0, che nel suolo non è così! La concentrazione dello ione ferroso nel suolo dipende dal prodotto di solubilità del minerale in cui esso è contenuto (Fe(OH)₂). La reazione si sposta verso

sx, quindi è meno spontanea. Lo ione ferrico va in soluzione dai minerali ossidrossidi. Abbassando la concentrazione di un prodotto la reazione si sposta a dx.

Al crescere di Eh cresce il potere ossidante del sistema. Nel suolo il valore di Eh deriva dalla somma dei potenziali di tutti i sistemi presenti. In condizioni di aerobiosi (ambiente ossidante):

$$Eh = 300 \text{ mV} \text{ ---- } 800 \text{ mV}$$

In condizioni di anaerobiosi (ambiente riducente):

$$Eh = 200 \text{ --- } -400 \text{ mV.}$$

Il potenziale redox è elevato in suoli ben aerati, con molto ossigeno in soluzione, quantità significative di composti ossidati (ossidi di Fe e Mn, idrossidi, nitrati, solfati), buon drenaggio, falda freatica profonda, basso contenuto di sostanza organica facilmente decomponibile. La pressione parziale dell'O₂ in anaerobiosi, diminuisce! Quando il nitrato finisce di ridursi nel suolo rimane manganese, quando finisce questo rimane il ferro, quando finisce questo rimane il solfato e quando finisce anche questo rimane la CO₂, infatti nelle paludi si produce metano e gas ridotti. Il Mn⁴⁺ viene ridotto a Mn²⁺. Il Fe in soluzione aumenta tantissimo in anaerobiosi e poi non aumenta più. Dopo circa 20 giorni di sommersione comincia a svilupparsi metano. Il metano è un gas serra che contribuisce al riscaldamento globale. La superficie della risaia è ossigenata; il bulksoil (suolo non influenzato dalla radice) è anossico (pO₂ circa 0), la rizosfera è ossigenata perchè esce O₂ dalle radici. Infatti i pori in cui passano le radici sono rossi per l'ossidazione del ferro.

In tutti i suoli ben ossigenati: zone con Eh = 400-800 mv (avvengono le reazioni di O₂, C₆H₁₂O₆, NH₄⁺, H₂S e Fe²⁺, spostate verso dx): l'ossidante principe è l'O₂ che ossida anche tutte le altre specie.

In una zona anossica, invece: zone con Eh < 400 mv: avvengono reazioni di C₆H₁₂O₆, NO₃⁻, MnO₂, Fe³⁺, SO₄²⁻, CO₂.

Quindi in risaia non si fertilizza con il nitrato perchè si perde ed inquina; il ferro e il manganese non carenzano; ci si deve preoccupare, se l'anossia dura troppo, di tossicità a causa di acido solfidrico verso le radici. In tutti i suoli sommersi la E diminuisce rapidamente, soprattutto nelle risaie, i cui microrganismi sono già pronti ad affrontarla. Il pH della risaia è circa intorno a 6.

In un suolo ben aerato si ossida la so e si riduce O₂, si consumano 4 protoni e si formano 4 protoni (somma=0). L'ossidazione della so quindi non modifica il pH del suolo! La CO₂ che si forma va a finire nell'atmosfera. In un suolo sommerso la CO₂ invece si scioglie in acqua e fa avvenire la reazione di acidificazione, quindi in risaia il pH è simile a quello dell'acqua gasata (soluzione più o meno satura di CO₂); la riduzione del nitrato consuma 5 protoni e ne fornisce 4, quindi un suolo acido sommerso diventa più basico, perchè parecchie delle reazioni coinvolte consumano più protoni di quelle formate dalla CO₂. Se il suolo è calcareo e la soluzione è satura di CO₂ si arriva a pH 6. Quindi la sommersione modifica il pH.

Modificazioni indotte dalle condizioni di anaerobiosi:

- pH
- Dinamica della sostanza organica
- Disponibilità di elementi nutritivi/inquinanti
 1. Elementi che partecipano alle reazioni redox: N, Fe, Mn, S
 2. Elementi che non partecipano alle reazioni redox: P, Si, As, Cd (dinamica fortemente modificata in risaia)

L'ossidazione della so è più rapida in aerobiosi, quindi i suoli di risaia di solito contengono più so. Azoto non sarà più nitrificato, ma sarà denitrificato; è favorita la situazione ammonio rispetto al nitrato. E' favorito il Fe^2 , il Mn^2 , lo ione solfidrico. Il fosforo è un anione fosfato e anche l'arsenico; le superfici positive importanti nel suolo sono gli ossidi di ferro (i minerali argillosi sono negativi) e sulla superficie positiva si legano anioni come fosfati e arseniato. Arsenico è cancerogeno. Uno dei posti del mondo dove questo problema è più grande è il Bangladesh, in cui l'acqua di falda è fortemente contaminata da arsenico e la usano x irrigare le risaie. Quando avviene sommersione gli anioni vanno in sommersione perchè Fe^3 si riduce a Fe^2 .

Il ciclo della S.O. è fortemente influenzato perchè:

- manca l'O₂ dunque la disponibilità di elettroni accettori può essere limitante;
- la reazione di ossidazione della SO in anaerobiosi produce meno energia, i microrganismi sono inefficienti nel degradare la lignina;
- Formazione di acidi grassi volatili;
- possono essere prodotte sostanze con attività antibiotica;
- La presenza di ioni ferrosi porta alla formazione di complessi HA-Fe che stabilizzano la sostanza organica

-> Accumulo di sostanza organica

$N_2 + H_2 = NH_3$: reazione degli azotofissatori nel suolo. Azoto si riduce, idrogeno si ossida. E' una reazione spontanea. Un oggetto pesante che va verso terra, quando impatta il suolo libera energia maggiore di un oggetto più leggero. E' una reazione comunque lentissima perchè ha un'altissima energia di attivazione, perchè tra i due N di N_2 c'è un triplo legame. Industrialmente si fa avvenire sugli ossidi di ferro che trattengono l'azoto, l'idrogeno va a sbatterci sopra e avviene la reazione. La stechiometria permette di bilanciare le reazioni e calcolare le masse. La cinetica ci dice la velocità. Nel suolo avviene grazie ai catalizzatori biologici che funzionano a qualsiasi pH, temperatura, pressione,....

L'adsorbimento

I fillosilicati hanno carica permanente negativa. La so a ph superiore a 4 o 5 è dissociata e ha carica negativa. In soluzione ci sono cationi e anioni. Se la pianta assorbe un catione o un anione sposta l'equilibrio.

Adsorbimento: un catione o un anione viene legato sulla superficie solida del suolo. Reazione di superficie. Avviene tra fasi solide (in genere colloidali) e ioni o molecole presenti in soluzione.

1. Superficie adsorbente:

-Proprietà colloidali -Superficie specifica -Carica di superficie

2. specie adsorbita

-Carica -Dimensioni -Struttura

3. Soluzione del suolo

-pH -Natura e concentrazione degli elettroliti -Ioni competitori

La superficie adsorbente è fatta da particelle molto piccole che influiscono sulle proprietà colloidali. La carica di superficie e la composizione delle specie adsorbite sono influenzate dal pH. Calcitando un suolo si modifica il pH e la carica di superficie delle particelle di suolo. Calcitando si aggiunge il catione calcio. Modificando un solo parametro influisce sugli altri. Aggiungendo tanto calcio è più probabile che il calcio arrivi sulla fase solida rispetto al potassio. La presenza di tanti ioni in soluzione provoca competizione tra gli stessi per l'adsorbimento. Il processo di adsorbimento è reversibile, si ha un continuo scambio. Ioni poco trattenuti nel suolo si possono perdere nella falda.

L'effetto agronomico principale del processo di adsorbimento è evitare che i cationi, in particolare quelli che danno origine a sali molto solubili, siano poco trattenuti dal suolo e quindi resi scarsamente disponibili alle piante perché persi attraverso i processi naturali di lisciviazione. I cationi scambiabili condizionano in modo diretto il valore del pH, la struttura, la porosità, il contenuto di acqua e di aria, l'attività biologica ed in generale influiscono sulla genesi e lo sviluppo del suolo.

Più cariche negative ci sono sulla superficie solida del suolo, più tempo ci mette lo ione ad arrivare alla falda e le piante hanno più tempo per acchiapparli. I cationi scambiabili influenzano fortemente le proprietà del suolo: pH, struttura (proprietà colloidali), porosità, contenuto di acqua e aria, attività biologica. Gran parte della formazione della microstruttura è legata a questo processo. Gli aggregati stabili (che restano nel suolo) sono i microaggregati e formano la struttura stabile del suolo.

SUPERFICIE SPECIFICA E CARICA DELLE PARTICELLE COLLOIDALI DEL SUOLO. I minerali argillosi, fillosilicati ed ossi-idrossidi di Fe ed Al, e le sostanze umiche hanno dimensioni colloidali e dunque una elevata superficie specifica (20-600 m²/g). Questi costituenti colloidali del suolo hanno anche carica elettrica in prevalenza negativa, ma anche positiva, permanente o pH dipendente. La carica variabile o dipendente dal pH è presente nei fillosilicati, negli ossidi di Fe ed Al e nelle sostanze umiche. La carica variabile è influenzata dal pH con meccanismi molto diversi:

- Nei fillosilicati la carica variabile, in genere negativa, è dovuta alla dissociazione dei gruppi -OH che si trovano agli spigoli dei fogli tetraedrici ed ottaedrici;
- Nei minerali non silicati la carica è influenzata dalla dissociazione dei gruppi ossidrilici coordinati direttamente con i metalli. Gli ossidi di Al o di Fe hanno carica negativa a pH basici, molto bassa o nulla a pH prossimi alla neutralità, e positiva a pH acidi
- Nelle sostanze umiche la carica negativa è dovuta alla dissociazione dei gruppi funzionali acidi (carbossilici e fenolici presenti nelle molecole umiche). La dissociazione dei gruppi carbossilici avviene a partire da pH molto acidi (2-3), con l'aumentare del pH prosegue con i gruppi fenolici e continua con i gruppi alcolici a pH alcalini. La capacità di cambiare carica in funzione del pH è tipica delle sostanze umiche che raggiungono i valori massimi della carica negativa a valori di pH superiori alla neutralità. A pH acidi le sostanze umiche contenenti gruppi amminici, a seguito della protonazione del gruppo amminico, assumono parziale carica positiva per la formazione dello ione R-NH₃⁺.

(Vedi tabella pg 4): la caulinite ha una superficie specifica più bassa della vermiculite. Dividendo la carica superficiale per la superficie specifica si può calcolare la densità di carica (me/m²; me: milliequivalenti). Minerali argillosi diversi hanno una carica superficiale molto diversa. La densità di carica invece è sempre simile. I pori hanno più o meno la stessa densità di carica, quello che cambia tra i vari minerali strutturanti è la superficie.

- Superficie specifica
- Carica superficiale

Perciò sulle particelle argillose del suolo si verifica il fenomeno dell'adsorbimento.

Adsorbimento non specifico (fisico): ritenzione temporanea, senza reazione chimica di ioni o molecole sulle superfici di un solido. E' reversibile. Il legame che si forma può essere spezzato facilmente, l'energia coinvolta è relativamente bassa. Si possono avere cationi piccolissimi o grandissimi. per la legge di Coulomb più il catione è piccolo, più la distanza è bassa e vengono attratti di più. Outer-sphere ads. Legame elettrostatico (+)

Scambio: si ha quando un solido (scambiatore) che ha fissato sulla propria superficie ioni o molecole è messo in contatto con una soluzione in cui sono presenti ioni o molecole di natura diversa. Le specie che possono subire scambio sono dette 'scambiabili'. Si realizza una situazione di equilibrio.

Adsorbimento specifico (o adsorbimento chimico): reazione chimica tra ioni o molecole e la superficie di un solido con alterazione della composizione della fase solida. E' poco reversibile. Acqua va via e lo ione si lega con un legame covalente con la superficie solida, entra a far parte della superficie solida. Il legame covalente è a più alta energia del legame idrogeno. Inner-sphere ois. Il fosfato dà adsorbimento specifico poco reversibile.

La capacità di scambio cationico di un suolo è data dalla quantità totale di cationi scambiabili (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , H^+ , Al^{3+}) per unità di massa e dipende dal numero di cariche negative presente sui minerali argillosi e sulla sostanza organica. Si esprime in $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ (ovvero in $\text{me}/100\text{g}$).

I cationi scambiabili Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} sono chiamati basi di scambio ed il rapporto tra la loro somma in $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ e la CSC è definito il grado di saturazione in basi (SB) e si esprime in percentuale. La somma dei cationi scambiabili H^+ , Al^{3+} (Fe^{3+}) espressa in $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ indica l'acidità scambiabile del suolo. Ci sono anche zinco, rame, ferro, ammonio, insomma tutti i cationi che sono in soluzione. Sodio, potassio, eccetera sono i più importanti. Idrogeno e alluminio dominano nei suoli acidi e quindi li chiamiamo acidi di scambio (non perché siano degli acidi, infatti Na, K, Mg e Ca sono in realtà acidi di Lewis).

I cationi tendono a stare più vicini alla fase solida, mentre gli anioni vengono respinti dai pori e vanno giù verso la falda più in fretta dei cationi, stanno nel centro. La soluzione del suolo non ha cationi e anioni distribuiti in modo omogeneo.

Helmoltz ha fatto finta che i cationi fossero tutti delle stesse dimensioni: si dispongono in fila sulla superficie negativa, neutralizzandola. Gouy, invece, dice che la carica negativa non è completamente neutralizzata: la carica della fase solida e dei cationi influenza la soluzione fino a una certa distanza (strato diffuso di Gouy). quando si sono sviluppati gli strumenti adatti ci hanno permesso di prendere le particelle colloidali e farle muovere in campo elettrico, misurando con un laser quanto rapidamente si muovono, si scopre che c'è tutta una zona di fase solida che si muove con insieme una parte della fase soluzione (fatta di cationi piccoli e grandi+parte solida: strato di Stern), in risposta al campo elettrico. Lo strato diffuso di Gouy non si muove invece. Lo strato di Stern si muove con le particelle di suolo che, se vengono portate via dall'acqua, ci vanno insieme. Lo strato diffuso di Gouy si muove con la fase liquida. La parte centrale non risente più della superficie.

ADSORBIMENTO NON SPECIFICO:

–Il modello di Helmholtz prevede che gli ioni con carica positiva si dispongano parallelamente alla superficie caricata negativamente del solido (strato di Helmholtz), e che il potenziale di superficie diminuisca in maniera lineare in funzione della distanza dalla superficie .

–Il modello di Gouy, o dello “strato diffuso”, ipotizza l'esistenza di una zona di maggiore interazione tra la superficie del colloide ed il catione e tiene conto della normale tendenza degli ioni a diffondere

all'interno dello strato diffuso. In questo modello, il potenziale di superficie diminuisce in modo esponenziale con l'aumentare della distanza e gli ioni vengono considerati cariche puntiformi e pertanto non si tiene conto del diverso ingombro sterico dei cationi idratati.

Se la soluzione è diluita lo strato diffuso aumenta. Con la concimazione si diminuisce lo spessore del doppio strato e la concentrazione della soluzione aumenta, irrigando la concentrazione diminuisce. Le pratiche agronomiche modificano la disperdibilità delle particelle.

– Il modello di Stern, o del “doppio strato diffuso”, risulta formato da due strati: il primo costituito dallo strato dei controioni “adsorbiti” sulla superficie del solido (strato di Stern) ed il secondo dallo strato diffuso della soluzione (strato di Gouy). Nella zona di Stern, a contatto con la superficie del solido, il potenziale elettrico della superficie decresce linearmente con l'aumentare della distanza, mentre nello strato diffuso il potenziale ha valori più bassi e si riduce in modo esponenziale, fino a coincidere con quello della soluzione ($\psi=0$).

– Questo modello tiene in considerazione che gli ioni possono interagire con le superfici dei colloidi con diverso grado di affinità in relazione al loro grado di idratazione. Cationi con elevata densità di carica e poco ingombranti (meno idratati) tendono a disporsi nello strato di Stern, mentre cationi con minore densità di carica e più idratati si collocano più facilmente nello strato diffuso di Gouy.

Lo strato diffuso: i controioni vengono attratti dalle cariche di superficie contemporaneamente e diffondono nella soluzione.

Come avviene la reazione di scambio cationico:

- **Reversibilità:** lo scambio di ioni sui colloidi del suolo è una reazione reversibile.
- **Stechiometria:** lo scambio avviene sempre tra quantità di carica stechiometriche.
- **Velocità:** la velocità delle reazioni di scambio è generalmente istantanea. Nel suolo essa può venire rallentata dalla diversa velocità di diffusione degli ioni attraverso pori tortuosi.
- **Selettività:** l'affinità di un catione con la superficie di scambio dipende dalla serie liotropica: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ il bario va a finire sulla carica negativa più facilmente, ma bario e stronzio sono poco presenti nel suolo. Il calcio ha maggiore tendenza a finire sulla superficie solida. Vince chi è più piccolo e più carico.
- **Obbedisce alla legge di azione di massa:** l'ordine dello scambio di cationi all'equilibrio può venire invertito da variazioni di concentrazione. Ad esempio, quando ioni monovalenti come il K^+ o il NH_4^+ sono presenti in concentrazioni elevate, essi riescono a scambiare anche ioni bivalenti come il Ca^{2+} o il Mg^{2+} . In un suolo acido gli idrossidi di Al sono solubili e vanno sui siti di scambio; calcinando si aggiunge calcio e il Ca si sostituisce all'Al. Le miche trattengono in modo particolare potassio e ammonio.

- E' influenzata dalla natura mineralogica: ad esempio le miche alterate e le illiti tendono a trattenere selettivamente ioni K^+ e NH_4^+ nelle cavità presenti nell'interstrato (formato tra due fogli tetraedrici contigui), le vermiculiti assorbono preferenzialmente Mg^{2+} rispetto al Ca^{2+} .

LE REAZIONI DI SCAMBIO TRA CATIONI DI UGUALE CARICA (MONOVALENTI O BIVALENTI) SONO DESCRITTE DALLA EQUAZIONE DI KERR: $y_a/y_b = K_{ab} \times C_{oa}/C_{ob}$ Dove:

- Y_A e Y_B sono le quantità di ioni A e B adsorbiti;
- C_{oA}/C_{oB} le concentrazioni all'equilibrio dei cationi in soluzione.
- $K_{A/B}$ è il coefficiente di selettività della specie A rispetto allo ione B e dipende dalle caratteristiche del colloide di scambio.

Per reazioni di scambio tra ioni monovalenti come tra Na^+ e K^+ il $K_{K/Na}$ è circa 5 (va 5 volte più potassio sulla fase solida del sodio), mentre per la reazione Ca^{2+} e Mg^{2+} , che sono ioni bivalenti, il coefficiente $K_{Ca/Mg}$ è prossimo alla unità (non c'è forte competizione).

LE REAZIONI DI SCAMBIO TRA CATIONI DI DIVERSA VALENZA, CIOÈ TRA MONOVALENTI E BIVALENTI, SONO DESCRITTE DALLA EQUAZIONE DI GAPON:

$$y^+/y^{2+} = K_g \times C_{o^+} / \text{radice di } C_{o^{2+}}/2$$

Dove: •

- Y^+ e Y^{2+} sono le quantità di ioni mono e bivalenti adsorbiti in $cmol(+)/kg$;
- C_{o^+} e $C_{o^{2+}}$ sono le concentrazioni in soluzione espressi in equivalenti per litro di soluzione
- K_g è la costante di Gapon .

Questa equazione viene usata quando si usano acque ricche in sodio per descrivere lo scambio di Ca^{2+} con Na^+ e valutare il rischio di accumulo di sodio, oppure per poter determinare le condizioni ottimali di gesso ed i volumi di acqua di irrigazione necessari per lisciviare il sodio da un suolo sodico.

Soluzione a concentrazione nota di cloruro di bario si usa per sapere la csc dei suoli. Tutto ciò che non è andato in soluzione si è legato. E' un'analisi facile e poco costosa. Il bario è quello che si lega più facilmente. Metto il suolo con il bario, centrifugo e misuro quanto bario ho. Quello che c'era sui siti negativi è andato in soluzione, scambiandosi con il bario. Così si può anche misurare, oltre alla csc, le basi di scambio presenti nel suolo. Il range normale dei suoli piemontesi è da 10 a 20 $cmol/kg$ di csc. I suoli più argillosi hanno elevata capacità di scambio cationico. I siti negativi stanno su argilla e so. Sui suoli piemontesi posso ipotizzare la csc con la formula: $csc \text{ calcolata} = arg \% * 0,5 + so \% * 1,2$

Perchè si sa che i siti negativi sono sull'argilla, la tessitura ci dice quanta argilla c'è e sappiamo dalle mappe dei suoli la csc media. Le so scambiano circa 120 $cmol/kg$ ($120/100=1,2$). La differenza tra il

valore teorico e quello misurato ci può permettere molti ragionamenti utili all'interpretazione delle analisi del suolo.

Da un campione di suolo faccio le analisi e vedo che la csc è 23 cmol/kg (valore alto), so anche la % di argilla e di so. Questo suolo scambia più di quanto il suo contenuto di argilla e so mi avrebbero suggerito. Le formule della csc sono diverse per le regioni diverse del mondo. Il valore teorico di csc è 15. Quindi l'equazione predittiva non è applicabile. In questa zona quindi i minerali argillosi scambiano molto e ci si deve regolare di conseguenza. Normalmente la saturazione basica aumenta ~30% al crescere di una unità di pH (fino a pH=7). Quanti cationi basici ci sono in soluzione rispetto agli acidi dipende da chi c'è in soluzione e quindi dal pH. Man mano che aumenta il pH aumenta la saturazione basica, perchè ho meno Al in giro e aumenta la sommatoria degli altri ioni. Più o meno un'unità di pH da una fetta del 30-40% di Al sui siti di scambio. A pH 5 ci si aspetta saturazione basica del 40%. In suolo a pH 7 la saturazione basica è del 100%. In un suolo basico la saturazione è del 100%, in suolo acido ho 30% di Al e H ogni unità di pH. La fertilità del suolo dipende molto dalla csc e dalla composizione % dei cationi che saturano i siti.

ADSORBIMENTO SPECIFICO. Il caso più importante è l'adsorbimento di fosfato sugli ossidi di ferro e di alluminio e, in misura minore sui minerali argillosi e sulla sostanza organica. la seconda costante di dissociazione acida dell'acido fosforico vale circa 10^{-7} ($H_2PO_4^- = HPO_4^{2-} + H^+$). entrambi sono capaci di attraversare la membrana radicale. gli ossidrossidi di ferro hanno carica positiva a pH acido, neutra o negativa; ci sono valori di pH a cui può avvenire l'attrazione elettrostatica. avviene una sostituzione, un OH se ne va dal Fe e lo ione fosfato mette in comune l'ossigeno con il Fe, formando un legame covalente. Entra a far parte della superficie. Non c'è acqua di idratazione tra ione fosfato e superficie di idrossido ferrico. Questo può avvenire ovunque ci siano ossidrilici, cioè sui minerali argillosi (caulinite), sugli ossidrossidi di ferro e alluminio e sulla so (COOH). Il fosfato si può attaccare sostituendo un solo ossidrile (bifosfato) oppure sostituendo due ioni ossidrilici (mononucleare). Nel suolo il dna ha un gruppo fosfato e può legarsi alla fase solida del suolo. Ma esiste anche il glifosato che ha un gruppo fosfato e si fissa sulla fase solida del suolo. La fitina è la molecola che accumula il fosforo nelle cellule vegetali, è un glucosio con 6 gruppi fosfato legati intorno (iHP). E' una molecola di grande importanza agronomicamente perchè si accumula nei semi; la dieta di animali che li mangiano e non hanno l'enzima che lo idrolizza, allora finiscono nelle feci e si adsorbe sulla superficie del suolo e si accumula ma non è disponibile per i vegetali di per sé.

Legame bidentato per scambio di ligandi con due gruppi OH configui. Legame monodentato per scambio di ligandi con un gruppo OH. L'entità dell'adsorbimento fosfatico dipende dalla tessitura: ed è maggiore nei suoli a tessitura argillosa, ricchi in ossidi di ferro ed alluminio. La pianta reagisce alla concentrazione in soluzione, per arrivare alla quantità giusta si devono adsorbire quantità diverse sulla fase solida. Quando una pianta sottrae fosfato e sono in un suolo argilloso, si ha la riserva sul suolo tamponato. Se il suolo è sabbioso non ho riserve sulla fase solida, ho tutto in soluzione; si deve gestire la fertilità in modo diverso. Se il suolo è argilloso ci si può accontentare anche di una concentrazione in soluzione più bassa. In un suolo argilloso l'adsorbimento è molto alto. La particella argillosa del suolo è

straarricchita in fosfato e lo può rilasciare quando arriva al mare. Il DNA si comporta in modo intermedio tra IHP e fosfato inorganico.

(Ce: concentrazione della molecola in soluzione). Quando cambia la Ce cambia la quantità adsorbita sulla fase solida in funzione della molecola che contiene fosforo (fosfato, IO, DNA) e della tessitura del suolo. La quantità fissata sulla fase solida, sottratta alla dieta vegetale, varia. I suoli normalmente sono a tessitura e a pH diverso, quindi bisogna ragionare un po' diversamente. Si prende come variabile indipendente il pH e come variabile dipendente la quantità adsorbita sulla fase solida. Se la fase solida è fatta solo di idrossidi ferrici: a pH acido ci sono tanti H⁺, perciò vanno a legarsi con legame dativo all'ossigeno e la superficie della goethite diventa positiva. A pH 4 la superficie della goethite è quindi positiva. Lo ione fosfato a pH 4 è H₂PO₄⁻, perciò oltre a dare scambio di ossidrilici ha anche attrazione elettrostatica (con superficie positiva goethite). Quando cambia il pH, sale, si toglie H⁺ e la reazione si sposta a dx, cresce la carica del fosfato (H₂PO₄²⁻). A pH 7 ho metà H₂PO₄⁻ e metà HPO₄²⁻. La superficie della fase solida a pH basico diventa negativa perchè H⁺ che era attaccato alla goethite si dissocia. A pH 7 o 8 la superficie diventa negativa, l'anione diventa con carica -2, c'è repulsione elettrostatica tra cariche negative e di fosfato se ne assorbe molto meno (scende molto la curva della quantità di fosforo adsorbito. Vedi grafici pag 22 e 23).

Il fosfato sotto pH 7 ha 1 carica negativa, sopra pH 7 ha 2 cariche negative. In suolo a pH acido la fissazione fosfatica è alta. In suolo a pH basico l'adsorbimento deve vincere la barriera di repulsione elettrostatica e quindi se ne adsorbe molto meno. A pH basico tutti e 6 gli ossidrilici del IHP sono indissociati. Lo ione più importante per l'adsorbimento specifico è il fosfato. Anche l'arsenico, sotto il fosforo nel sistema periodico, si comporta come il fosfato, ma è una grande causa di tumori! È un anione molto diffuso nell'acqua di gran parte del mondo (Bangladesh). Arsenico si muove con l'acqua e dove viene coltivato il riso il problema è particolarmente grave. Si riducono gli ossidi di ferro perchè si fa sommersione, la concentrazione in soluzione di arsenico cresce, entra nei grani di riso e si muore di tumore. Arsenico si può anche ossidare e ridurre.

Ci sono anche anioni non capaci di scambiare ossidrilici, non danno reazioni di adsorbimento:
ADSORBIMENTO ANIONICO NON SPECIFICO: in genere è negativo, cioè si ha una repulsione.

- Tipico per cloruri, nitrati, solfati
- Influenza la mobilità degli anioni

L'adsorbimento nel suolo: conseguenze fisiche:

Il fenomeno chimico-fisico dell'adsorbimento, avviene all'interfaccia solido-soluzione, ed è quindi regolato dalle proprietà di superficie di particelle molto piccole (< 1µm, cioè 10⁶ m) che si comportano da colloidali dispersioni colloidali anziché a soluzioni. Le dando origine a soluzioni: sono formate da sostanze disciolte di dimensioni <10 nm (1 nm = 10⁻³ µm); il soluto non si può separare dal solvente per filtrazione neppure su membrane da dialisi, sono in genere trasparenti e prive di depositi. Le

dispersioni colloidali: sono formate da particelle di dimensioni da 10 a 1000 nm disperse in una fase liquida. Non sono trasparenti, si possono filtrare e, se lasciate a riposo, si separano formando un deposito. Le particelle del suolo di dimensioni argillose sono nella condizione intermedia tra le soluzioni e le dispersioni colloidali perché sono formate da particelle di dimensioni comprese tra pochi nm e 2 μm .

Nella fase argillosa solida del suolo le particelle sono molte piccole e hanno carica negativa. La particella negativa sta nella soluzione del suolo (poro). In soluzione ci sono queste e i cationi che si sistemano in parte intorno alle particelle argillose (cationi idratati, adsorbimento non specifico). Si forma un tutto che si muove nel suolo come se fosse una particella unica. Due particelle fatte in questo modo che si avvicinano tanto da sommare le nuvole degli ioni positivi si respingono. Questo non va bene perché la struttura va a farsi benedire. Particelle disperse vanno a finire nei micropori e li intasano. Invece le particelle si attraggono se agisce la gravità: particelle con uguale massa si attraggono con una forza di attrazione direttamente proporzionale alla loro massa e inversamente proporzionale al quadrato della loro distanza (come la terra e la luna, legge di gravitazione universale). Per affarrsi in questo modo devono arrivare ad essere vicine. Se si possono avvicinare a sufficienza senza che le nuvole positive si sovrappongano può intervenire la forza di attrazione gravitazionale.

La particella di argilla può avere cationi molto vicini alla particella oppure il doppio strato può essere più diffuso. Al crescere della carica ho cationi sempre più carichi che si avvicinano sempre di più e comprimono il doppio strato. Molto calcio o alluminio concentrato comprime molto i cationi vicino alla superficie di argilla. Se il catione ha una sola carica e non è tanto concentrato la particella è più ampia. Nei suoli sodici o calcici o acidi ci sono situazioni diverse. In suolo sodico il sodio è monovalente e la particella ha dimensioni ampie; una particella grande con tanti cationi si avvicina a un'altra particella grande, le nuvole positive si sovrappongono, si respingono e il terreno è a struttura, non coltivabile. In suolo calcareo o acido il doppio strato si comprime, le due particelle più piccole possono avvicinarsi molto tra loro e prevalgono le forze di attrazione gravitazionale prima che le cariche si respingono; si ottiene un suolo ben strutturato.

Le particelle colloidali hanno dimensione inferiore a 1 micron. Le dispersioni colloidali consistono di un mezzo omogeneo (fase disperdente) in cui sono dispersi i colloidali (fase dispersa), particelle di natura chimica diversa con raggio sferico equivalente 10-1000 nm. (vedi tabella pag 27): si devono mettere quantità diverse dei cationi per far flocculare.

I colloidali flocculano quando le particelle argillose possono attrarsi gravitazionalmente. Alluminio fa venire una buona struttura perché è trivalente, peccato che c'è tanto Al in soluzione e la pianta muore di tossicità da alluminio. Si vuole il Ca! Perché è sufficientemente flocculante da dare una buona struttura e non è tossico. Il sodio non è tossico, ma disperde, non aiuta nella struttura (anche se è buono come fertilità chimica). Quindi alla fine si calcita...costa anche poco!

FLOCCULAZIONE-PEPTIZZAZIONE

Dispersione colloidale stabile: le particelle disperse sono in moto continuo e quindi collidono frequentemente e, dopo la collisione, si separano nuovamente (non si forma alcun deposito).

Flocculazione o coagulazione: se si aggiunge una piccola quantità di sali le particelle iniziano ad agglomerarsi e dopo una certa quantità di tempo si formano fiocchi che sedimentano al fondo del recipiente.

Punto di flocculazione: è la concentrazione minima di elettrolita (ccc = critical coagulation concentration) necessaria per provocare la flocculazione della dispersione colloidale.

Peptizzazione o deflocculazione: il processo precedente è reversibile: per eliminazione del sale si riforma la dispersione colloidale originale.

I controioni vengono attratti dalle cariche di superficie e contemporaneamente diffondono nella soluzione. Effetto di elettroliti diversi sul doppio strato elettrico: la distribuzione di ioni nello strato diffuso in funzione della quantità di elettrolita aggiunto mostra una compressione verso la particella quando la concentrazione del sale aumenta. Il grado di compressione del doppio strato varia al variare della concentrazione e della carica degli ioni di carica opposta a quella della superficie.

Perché i colloidi flocculano/disperdono? Dipende dal bilanciamento tra forze di attrazione e forze di repulsione tra le particelle. Se predominano le prime si ha flocculazione se predominano le seconde si ha dispersione. Le forze di attrazione sono forze di van der Waals che aumentano proporzionalmente alla massa e in modo inversamente proporzionale alla distanza tra le particelle. Le forze di repulsione sono di natura elettrostatica e la loro entità dipende dalla natura delle particelle e dalla natura e concentrazione dell'elettrolita in soluzione.

Mobilità

I pori hanno superfici positive e negative e ci sono cationi; qui arriva la radice. Se il Ca^{2+} deve essere assorbito dalla pianta, allora deve essere vicino alla radice, perché i processi di trasferimento dentro e fuori la membrana radicale avvengono se c'è vicinanza. Ma non sempre sono vicini! Quali sono i meccanismi che regolano la mobilità da e verso la radice? Lo ione Ca legato sulla superficie della fase solida come fa a venire in contatto con le radici?

Perché la radice del vegetale venga a contatto con il Ca ci sono 2 sistemi: o è lo ione che va alla radice (diffusione o flusso di massa) o è la radice che va allo ione (interceffazione radicale).

INTERCETTAZIONE RADICALE: scambio diretto tra superfici del suolo e superficie delle radici.

FLUSSO DI MASSA -processo passivo: la fase liquida del suolo durante il suo movimento trasporta nutritivi alle radici.

DIFFUSIONE -processo attivo: i soluti si spostano verso le radici 'contro' un gradiente di concentrazione. L'acqua è ferma, ma ci sono zone a concentrazione maggiore e zone a concentrazione minore (calcolo per l'intercettazione radicale non lo chiede all'esame). Pianta e fase solida si incontrano (intercettazione radicale) se la superficie radicale è abbastanza estesa. La segale ha ad esempio un'architettura radicale complessa. Con l'irrigazione si può sviluppare la superficie delle radici in modo diverso. La densità di carica è simile per tutti i minerali argillosi. Il potassio mediamente in un suolo ben gestito rappresenta il 3% circa. Radici a fittone hanno superficie radicale più bassa. Il fabbisogno di potassio è diverso per ogni pianta. Moltiplica superficie radicale x piante per ettaro x contenuto di argilla x densità di carica dell'argilla x saturazione potassica e si confronta il risultato con il fabbisogno di potassio della pianta.

Il Ca è un mesonutritivo, quindi ne serve meno, perciò il fabbisogno di Ca è più basso. La saturazione calcica di un suolo normale è pari al 65-70%. Quindi è più probabile che l'intercettazione radicalica per il Ca conti molto.

La quantità di nutritivi (J) che viene trasportata alle radici per flusso di massa è: $J = V \cdot C$

Dove: V=velocità di flusso dell'acqua; C= concentrazione della soluzione del suolo.

Quanto fosforo arriva per flusso di massa al mais durante la stagione vegetativa? **ESEMPIO DI CALCOLO PER IL FLUSSO DI MASSA:**

Acqua traspirata dal vegetale : $2-4 \cdot 10^6 \text{ L/ha}$

Concentrazione della soluzione= $0,15 \text{ mg P/L}$

$J = 0,15 \text{ mg/L} \cdot 3 \cdot 10^6 \text{ L/ha} = 0,45 \text{ kg P/ha}$

Fabbisogno $\approx 30 \text{ kg P/ha}$

Quindi è troppo poco, meno dell'1%! Elementi che hanno elevata concentrazione nella soluzione e fabbisogno più basso contano di più per quanto riguarda il flusso di massa.

La quantità di acqua che una coltura traspira per produrre 1 kg di sostanza secca: rapporto di traspirazione (per il mais è di 500L). Se il flusso di massa è sufficiente la soluzione del suolo deve contenere esattamente le quantità giuste di Ca, Mg, K e P. Per produrre 1 kg di ss di mais serve che il mais traspiri 500 L di acqua; 1kg di ss di mais contiene 2200mgCa/kg. Se questa quantità è tutta presente nei 500L, arrivando acqua arriva anche il Ca necessario. Quale deve essere la concentrazione di acqua? 4,4ppm. Nel suolo considerato ci sono 33ppm di concentrazione della soluzione, quindi ce n'è

abbastanza: il flusso di massa dipende da quanto traspira il vegetale e da quanto è concentrata la concentrazione del suolo per quell'elemento. Poi si deve confrontare con il fabbisogno vegetale.

All'inizio il Ca è dissolto nella soluzione in modo omogeneo (concentrazione uguale in ogni punto), poi l'acqua assorbe acqua e Ca. Quindi c'è molto Ca vicino alle radici del vegetale e ce n'è meno nella concentrazione del suolo. La radice respira e butta fuori CO₂, si forma una guaina di carbonato di calcio, non è una bella cosa. Si accumula anche Mg, P e K arrivano in bassissime concentrazioni, quindi tutto quello che arriva viene assorbito dalle radici. Ce n'è poco vicino alle radici e tanto lontano (rarefazione). Si forma un gradiente di concentrazione vicino alle radici. Gli ioni quindi si muovono in modo da rendere le concentrazioni uguali. Il Ca e il Mg per DIFFUSIONE vanno spontaneamente da concentrazione più alta a più bassa (via dalla radice); K e P per DIFFUSIONE si muovono verso la radice.

Legge di Fick $F = -D \frac{dc}{dx}$

dove: F = quantità di ione diffusa per unità di sezione $g / (cm^2 \text{ sec})$

D = coefficiente di diffusione nel suolo cm^2/sec , dipende da quanto si muove facilmente lo ione; più è grande, meno si muove facilmente

dc/dx = gradiente di concentrazione nella direzione x

Più due zone vicine hanno concentrazione diversa più è grande la quantità di ioni che passa da una zona all'altra.

D nel suolo è più complesso da calcolare che in vitro:

$$D = D_w \theta f (1/BC) T^2$$

D_w = coefficiente di diffusione nell'acqua

θ = frazione d'acqua presente nel suolo

f = fattore di impedenza

BC = capacità tampone

$$d = \sqrt{(2Dt)}$$

d = distanza (cm) che lo ione può percorrere nel tempo t (sec).

Nel suolo non c'è solo acqua, ma anche fase solida e gassosa nelle quali gli ioni non si muovono; per questo si deve tenere conto di f . Meno acqua c'è, più i pori sono tortuosi, perciò si deve moltiplicare per il fattore di impedenza che ci dice quanto è tortuoso il percorso. La superficie del poro è fatta di minerali argillosi con carica negativa che esercita attrazioni e trattiene gli ioni di tanto in tanto.

Più la capacità tampone è elevata, meno tempo lo ione sta in soluzione, più tempo sta sulla fase solida, quindi ci mette tanto tempo ad arrivare alla radice. perciò si deve dividere per BC.

$$d = (\text{cm}^2/\text{sec} \cdot \text{sec})^{1/2} = \text{cm}$$

Si deve pianificare la fertilizzazione e l'investimento (quante piante mettere e a che distanza). Due piante troppo vicine competono per lo stesso nutritivo, se sono troppo distanti del nutritivo va sprecato perchè non va nè a una nè all'altra. 1 giorno = 86400 sec

L'intercettazione radicale conta molto per il Ca, un po' per il Mg, poco per N, P e K. Il flusso di massa invece conta molto per Ca, Mg, N, poco per P e K. La diffusione conta solo per P e K. La diffusione e il flusso di massa avvengono nello stesso modo anche per i gas.

MOBILIZZAZIONE IN FASE GASSOSA:

Flusso di massa:

- E' dovuto a differenze di temperatura o pressione totale oppure è causato da spostamento meccanico (vento, acqua che percola attraverso il suolo). Avviene in maniera discontinua.
- È importante solo nei primi centimetri del suolo.
- Tutti i gas si muovono alla stessa velocità e nella stessa direzione

Diffusione:

- Il movimento dei diversi gas può avvenire contemporaneamente anche in direzioni diverse.
- E' dovuto al moto termico casuale delle molecole gassose che tende ad annullare i gradienti di concentrazione (e quindi di pressione parziale, trattandosi di gas) avviene quindi in maniera continua, dato che i processi biologici mantengono costantemente per la CO_2 e l' O_2 un gradiente di concentrazione tra suolo ed atmosfera.
- E' un processo lento, ma è il principale meccanismo di ricambio dell'aria tellurica.

E' critico il ricambio

Flusso di massa: la massa d'aria del suolo si muove per effetto di un gradiente di pressione.

Diffusione: un singolo gas si muove per effetto di un gradiente di pressione.

Il suolo come sistema respiratorio: la composizione dell'aria tellurica è quindi diversa dalla composizione dell'atmosfera:

- È più variabile

- La concentrazione di biossido di carbonio è 10-100 volte maggiore
- La concentrazione di ossigeno è leggermente <
- L'umidità relativa è del 100%

L'atmosfera del suolo è quindi diversa da quella in cui viviamo noi. L'ossigeno è utilizzato:

- Dalla biomassa eterotrofa
- Dalle piante

La produzione di biossido di carbonio dipende da:

- Concentrazione di ossigeno
 - temperatura
 - Umidità del suolo
 - Massa di sostanze organiche a disposizione
- Attività microbica

La rizosfera

C'è un continuo scambio tra radice e suolo di sostanze di varia natura, la radice è in grado di emettere sostanze che entrano nel suolo stesso. Questa capacità della pianta di interagire col suolo è particolarmente importante nella rizosfera. E' la distanza dalla radice in cui l'influenza della radice si fa sentire. Per separare il suolo rizosferico dal suolo non influenzato dalle radici, si prende la pianta, la si scuote e quello che rimane attaccato alle radici è la rizosfera. Ha una composizione chimica diversa dal resto del suolo grazie agli essudati radicali (sostanze organiche che attraggono i microrganismi).

È la zona di suolo che subisce l'influenza delle radici. E' caratterizzata da composizione chimica variabile ed estensione non ben delimitata. Si estende dalle superfici radiali fino a dove le sostanze rilasciate dalle radici possono stimolare o inibire l'attività della microflora del suolo. E' organizzata in:

1. ectorizosfera : costituita dagli strati di suolo a contatto con le radici.
2. endorizosfera: costituita dagli strati di cellule colonizzati o potenzialmente colonizzabili dai microrganismi. cellule radicali a contatto con il suolo.

3. rizopiano : (la superficie delle radici) che separa le due aree.

La principale differenza tra rizosfera e bulk soil (suolo non influenzato dalle radici) è il fatto che nella rizosfera si accumulano le rizodeposizioni. Fino al 40% del C fotosintetizzato può essere scambiato dalle radici. La quantità di C organico immessa dalle radici nel suolo varia notevolmente e può raggiungere il 40% del C fotosintetizzato. Il costo energetico per questa operazione per la pianta è elevato, ma non è grave perché la radiazione solare è illimitata.

La loro entità dipende:

- ∴ dalla specie vegetale
- ∴ dall'età della pianta
- ∴ dallo stato nutrizionale(!)
- ∴ dalle condizioni ambientali (!)
- ∴ dal riassorbimento radicale

Influenzano:

- La concentrazione di sostanze nutritive in soluzione
- La crescita microbica
- La crescita delle piante
- L'adattamento a condizioni sfavorevoli

Nella rizosfera si addensano i microrganismi che possono essere presenti in quantità comprese tra 10^8 - 10^9 microrg/g di suolo e possono ricoprire fino al 10% delle giovani radici. I microrganismi si addensano nelle zone dove la produzione di rizodeposizione è maggiore. È una zona di competizione tra radice e microrganismi per gli elementi nutritivi. Di importante la flora microbica per la pianta, a parte la simbiosi e la competizione con gli antagonisti, fa la mineralizzazione della sostanza organica. Azoto e zolfo non sarebbero disponibili per la pianta se non ci fossero i microrganismi. Per la pianta è quindi utile emettere rizodeposizioni. Composizione delle rizodeposizioni:

- ❖ Lisati: autolisi di cellule
- ❖ Mucillagini
- ❖ Essudati radicali

Le mucillagini sono costituite da composti ad alto PM secrete dalla cuffia radicale o dalle cellule epidermiche oppure prodotte dalla degradazione della parete primaria delle cellule epidermiche.

L'insieme di mucillagini, microrganismi, e particelle colloidali organiche ed inorganiche del suolo forma un materiale gelatinoso: detto mucigel. La più importante delle sostanze ad alto PM è l'acido poligalatturonico (zucchero, dal galattosio), le cui catene (polimeri) formano le mucillagini. Hanno gruppi carbossilici più o meno indissociati. Il mucigel circonda e protegge la radice. Gli essudati radicali sono: composti organici a basso PM, gli enzimi e le sostanze inorganiche.

Composti a basso PM (ligandi): zuccheri, acidi organici poliacarbossilici o aromatici, amminoacidi, fenoli e fitosiderofori (tutti solubili). Attivano i processi di solubilizzazione dei nutrienti:

a) Reagendo con le superfici minerali

b) Rappresentando una fonte di energia per i microrganismi che con i prodotti del loro metabolismo attaccano le superfici minerali.

Estrudono fenolo però, un batteriostatico! La degradazione microbica è rallentata. Così si regola il rapporto tra cibo e fenoli a seconda che si voglia attivare la mineralizzazione o cibarsi. I fitosiderofori sono sostanze che portano ferro alla pianta, sono emesse dalla pianta stessa.

Enzimi (biomolecole): svolgono attività catalitica nella rizosfera e ne modificano la composizione chimica. Servono ad accelerare reazioni che nel suolo sarebbero lente. Sono molecole costose da produrre, in termini di energia e di azoto.

Sostanze inorganiche: protoni, ossidrili, ioni bicarbonato, potassio, elettroni e ossigeno. Modificano il pH ed il potenziale redox. Quindi con le rizodeposizioni si possono modificare proprietà chimiche e biologiche della rizosfera per rendere l'ambiente adatto alla vita della pianta.

Meccanismi coinvolti nei processi di rilascio delle rizodeposizioni:

I composti ad alto PM sono rilasciati per esocitosi. Per diffusione escono composti a basso PM. I canali anionici fanno uscire acidi organici in forma anionica. La pompa ATPasi estrude protoni e il canale di diffusione del potassio estrude potassio.

So a basso PM derivano dalla mineralizzazione. L- sono i ligandi. Gli enzimi non è detto che stiano in soluzione, possono subire diversi processi. Catalizzano una reazione, e sono fonte di cibo da parte dei microrganismi. Oppure questa proteina globulare solubile ha tanti gruppi polari all'esterno e quindi può anche adsorbirsi sui siti negativi del suolo. Il sito attivo viene inattivato e non funziona più.

La rizosfera con la sua notevole attività biologica, la presenza di leganti organici, di specie riducenti e di protoni costituisce un ambiente fortemente reattivo in cui le reazioni di ossido-riduzione e di complessazione trovano condizioni fortemente favorevoli. Queste reazioni possono modificare la solubilità delle fasi minerali del suolo aumentando la concentrazione dei nutrienti nella fase liquida e dunque la loro disponibilità per le piante.

Conseguenze della rizodeposizione: modificazione dell'ambiente di crescita della radice.

Le pareti cellulari in stretto contatto con le particelle del suolo (e dunque coinvolte nel primo stadio del trasferimento ionico dal suolo alla pianta) sono interfacciate con la rizosfera da un film mucillaginoso di origine radicale. L'interfaccia mucillaginosa è costituita da acidi poligatturonici, zuccheri, proteine e altri composti organici. È caratterizzata da strutture fibrillari che formano un corpo poroso con un sistema di spazi liberi intercomunicanti di fondamentale importanza per il movimento dei nutrienti. Le

strutture e la stabilità delle fibrille dipendono dallo ione reticolante. Lo ione Ca^{2+} , che forma complessi outer-sphere, è un ottimo agente reticolante. Fuori dal canale c'è la mucillagine in zone più o meno estese, che trattengono molta acqua perché ha tanti gruppi ossidrilici polari, che evitano che la radice secchi (funzione di idratazione della radice). Ha anche funzione gelatinosa, che fornisce resistenza meccanica contro le particelle taglienti, bloccando anche alcune sostanze tossiche.

→ **Modificazione della disponibilità dei nutrienti**

L'attività di assorbimento e rilascio da parte delle radici di specie organiche ed inorganiche determina nella rizosfera la formazione di gradienti di:

- pH,
- potenziale redox,
- Concentrazione di legandi organici

Ciò influenza il tipo e quantità di microrganismi proliferanti intorno alla radice, la disponibilità di nutrienti per le piante. Fattori da cui dipende l'entità della variazione del pH:

- ✓ Specifica di ciascuna specie
- ✓ Capacità di assorbire cationi/anioni
- ✓ Assimilazione dei nutrienti
- ✓ Presenza di simbiosi
- ✓ Stato nutrizionale

Conseguenze principali:

- ⊗ Non omogenea distribuzione delle zone di acidificazione o alcalinizzazione.
- ⊗ Influenza la nutrizione vegetale
- ⊗ Permette l'adattamento a condizioni sfavorevoli

micronutrienti: ferro, manganese, rame e zinco sono cationi. molibdeno è un anione. il boro è neutro.

mesonutrienti: calcio, magnesio (cationi), zolfo (anione)

macronutrienti: potassio (catione), fosforo (anione) azoto (catione NH_4^+ e anione NO_3^-)

L'AZOTO è l'unico in grado di entrare nella pianta sia come catione che come anione. Urea e ammonio in soluzione. Nel compost c'è ammonio. Se entra nitrato entra un anione, ma la parità elettrica permane. Insieme ad esso entrano dei protoni, quindi la concentrazione di protoni nella soluzione del suolo diminuisce. Entra lo ione ammonio, che viene ridotto ad ammoniaca, ma passando da nitrato ad ammonio consuma protoni, produce ossidrilici ed escono ossidrilici. Fertilizzando con nitrato di potassio (sale neutro), la rizosfera si basifica, si peggiorano i problemi di ferro perché il ferro precipita. Ogni

equilibrio che c'è nella soluzione del suolo viene modificato dall'ossidrile che esce. Se invece si mette ammonio entra un catione, quindi esce un catione. C'è produzione di acidi organici e i protoni vengono estrusi. Effetto delle forme di azoto sul pH del suolo non rizosferico e della rizosfera:

È stato fatto un esperimento in cui su un suolo è stato aggiunto su una parte ammonio e su una parte nitrato. Dopo il ciclo è stato prelevato bulk soil. Dove è stato messo ammonio il pH è sceso perché ho messo un sale acido, dove è stato messo nitrato avviene basificazione. Andando a vedere invece la rizosfera trovo che col nitrato il pH basifica, con l'ammonio il pH acidifica ancora di più che nel bulk soil.

Una unità di pH in meno cambia di 10 volte la concentrazione di H^+ nel suolo. Si ha mille volte ferro in meno nella rizosfera, perché il ferro è presente come $Fe(OH)_3$. Gli elementi che hanno due gruppi ossidrilici invece di 3 diminuiscono invece di 100 volte la loro concentrazione. Conta molto la modificazione nella rizosfera perché è questo l'habitat che le piante si modificano.

L'assorbimento preferenziale di cationi o anioni determina un'acidificazione o un'alcalinizzazione della rizosfera. L'assorbimento e la successiva assimilazione di ammonio con produzione di acidi organici determinano la produzione di protoni che vengono rilasciati all'esterno con conseguente acidificazione della rizosfera. L'ingresso del nitrato all'interno delle cellule radicali, che avviene contro gradiente elettrochimico, richiede il contemporaneo ingresso (co-trasporto) di protoni con un conseguente aumento di pH del mezzo extra-radiale. Inoltre, l'assimilazione riduttiva dell'anione comporta un consumo di protoni che eccede la quantità di quelli necessari per il trasporto; ciò determina un accumulo di ioni ossidrile che vengono rilasciati nel mezzo esterno.

Le piante carenti in fosforo sono in grado di produrre:

- acidi carbossilici : citrico, ossalico, malico: scambio del metallo legato, solubilizzazione e competizione per i siti di adsorbimento.
- composti fenolici: proprietà antibiotiche: limitano la degradazione microbica degli acidi organici rilasciati dalla radice. Alcuni sono molecole segnale per la crescita delle micorrizze. Alcuni, quali l'acido p-idrossifenil-tartarico, mobilizzano il P dai fosfati di ferro perché chelanti del $Fe(III)$.
- enzimi: fosfatasi acida e fitasi che determina un'incrementata idrolisi degli esteri organici del fosforo.

Il fosforo subisce adsorbimento specifico (poco reversibile). Se la pianta emette acido ossalico esso si attacca al sito e il P non può più adsorbirsi. Il P viene così liberato. Liberando I^- , invece il ferro ferrico vi reagisce insieme e dà Fe_6^{3+} . Così il fosforo che era attaccato sopra al Fe^{3+} si libera perché con questa reazione il Fe va in soluzione (per il principio di Le Chatelier). I legandi sono anche detti chelanti. Quando il fosfato va in soluzione però si deve sorpassare la barriera di microrganismi che vogliono anch'essi il fosforo, quindi la pianta libera i composti fenolici che immobilizzano momentaneamente i batteri. Gli enzimi servono a catalizzare le reazioni di mineralizzazione della sostanza organica per idrolizzare il fosforo organico e renderlo assimilabile.

L'attività dell'enzima fosfatasi acida diminuisce al crescere della distanza dalla radice. Nel suolo tal quale, in cui non si ha fosfatasi acida, in più c'è una certa quantità di fosforo inorganico e organico in soluzione (la cui somma dà il fosforo totale). Dove c'è tanta fosfatasi acida (che idrolizza il fosforo organico) la concentrazione di fosforo organico diminuisce fortemente. La pianta comincia ad attrarre per flusso di massa e diffusione il fosforo inorganico. Il fosforo totale del sistema vicino alla radice diminuisce.

Piante ferrocarenti:

Nelle dicotiledoni e nelle monocotiledoni non graminacee (Strategia I):

1. acidificazione della rizosfera (acido caffeico e citrico),
2. complessazione con molecole organiche rilasciate dalle radici (chelanti)
3. riduzione del $Fe(III)$ complessato a $Fe(II)$

Se la pianta estrude chelanti, il ferro del suolo va in soluzione come Fe^{3+} , che viene legato dai chelanti. Arriva fino alla superficie radicale. Dentro la pianta c'è il NAD ridotto che si ossida, il ferro si riduce a Fe^{2+} che riesce quindi a passare nelle radici. Se la pianta estrude sostanze come acido caffeico (riducente) si riduce il Fe^{3+} e il Fe^{2+} entra direttamente nella pianta. Acidificare la rizosfera si può fare con pompa protonica, estrusione di un acido o estrusione di molecole complessanti o liganti. La pianta è in grado di assorbire solo Fe^{2+} . Agronomo può indurre acidificazione della rizosfera usando ione ammonio.

Nelle graminacee (Strategia II):

1. amminoacidi non proteinoagenici chiamati fitosiderofori (FS), (Kstabilità a pH 7,0 pari a 10^{17}).
2. Esiste una stretta relazione fra quantità di FS rilasciati e tolleranza alla carenza di Fe (forzo > grano > avena > segale > mais > sorgo > riso).

Estrudono fitosiderofori (aa non proteinoagenico), si creano i complessi stabili FeL_6^{3-} (stabili perché la reazione è spostata verso dx). Il complesso entra tutto nella pianta. All'interno viene dissociato e il fitosideroforo è pronto per uscire di nuovo.

Le piante Alluminio tolleranti (crescono bene in suoli acidi):

- rilasciano acidi carbossilici: malico, citrico, ossalico, malico: l'elemento tossico può entrare nella pianta e venire inattivato (come le foglie di tè). Si formano composti stabili che non riescono ad entrare nella pianta.
- Aumentano la produzione di mucillagini e polipeptidi: le cariche negative della mucillagine legano Al. Piante con mucillagini hanno migliore crescita radicale; le mucillagini fanno da filtro.

Per determinare il peso di argilla del suolo uso uno strumento (gattorta) in cui si mette una soluzione di acqua e particolato del terreno, si lascia 20 ore a sedimentare e quello che si è sedimentato è tutta

argilla. Granulometria apparente: non sono le particelle primarie, ma sono le particelle aggregate del suolo. Agrosistemi multispecie (consociazioni) spesso hanno produttività maggiore dei sistemi monocultura. Può essere spiegata tramite:

- **La complementarità: diminuzione di competizione: le due specie coltivate insieme possono utilizzare una risorsa diversamente nel tempo, nello spazio e nella forma.**
- **La facilitazione: una specie aumenta la crescita o la sopravvivenza di un'altra specie. Questo può avvenire attraverso:**
 - **meccanismi diretti: l'alterazione favorevole di luce, temperatura, umidità del suolo, disponibilità di nutrienti del suolo;**
 - **meccanismi indiretti: modificazioni indotte da micorrize, microrganismi o dalle piante stesse nella rizosfera. Una specie può modificare l'ambiente biotico/abiotico della rizosfera aumentando la disponibilità di nutrienti anche a favore dell'altra specie con la quale è coltivata.**

Ci sono parti di nutrimento disponibile e parti non disponibili. Un elemento può essere presente in questi due modi. Se 2 piante cercano lo stesso pool disponibile si ha competitività. Se 2 specie vegetali prendono da 2 pool disponibili diversi (es una solo ammonio e l'altra solo nitrato; non esiste) si parla di complementarità. Oppure le due piante possono prendere dallo stesso pool disponibile e una pianta delle due può agire sul pool indisponibile per trasformarne un po' in pool disponibile, mettendolo a disposizione anche dell'altra pianta, questo è il meccanismo della facilitazione.

Cereali e legumi competono per lo stesso pool di N nel terreno, ma solo il legume può accedere all'azoto atmosferico. Due specie consociate attendano a due pool distinti di P nel suolo: inorganico e organico. I ceci e il grano, in consociazione, usano pool diversi: i ceci capaci di usare il P organico.

P è poco mobile nel suolo perciò volume e geometria della rizosfera determinano in gran parte il pool di P accessibile per le piante. La complementarità territoriale si ha quando le due specie hanno diverse architetture delle radici, esplorando diversi orizzonti del suolo.

Specie diverse possono avere periodi di crescita diversi (ad esempio differenziate di semina), che possono richiedere esigenze in P in periodi diversi nel tempo. Le date di semina/raccolta contrastanti possono quindi ridurre la concorrenza e aumentare la disponibilità di N e P provenienti dalla mineralizzazione dei residui colturali.

Facilitazioni: nelle consociazioni cereal-legumi, i legumi assorbono ammonio e desudano grandi quantità di protoni, carbossilati e fosfatasi. Dunque il cereale beneficerà dell'acidificazione indotta dal legume e mobilizza il P dissolvendo minerali che lo contengono. Il rilascio di protoni dal fagiolo è maggiore quando è coltivato con il grano rispetto a quando è solo. Questo probabilmente è dovuto a maggiore fissazione di N da parte del legume per la minore concentrazione di nitrati nella rizosfera a causa della competizione con il cereale. In questo caso la competizione per una risorsa (N nitrico) può stimolare la facilitazione per l'acquisizione di un'altra risorsa (P acido solubile).

L'estrusione di carbossilati aumenta in carenza di P e varia da specie a specie; è minore nei cereali rispetto ad alcuni legumi. I ceci e il lupino bianco possono essudare malonato, malato e citrato che mobilizzano il P e facilitano l'acquisizione del P da parte del cereale co-coltivato.

Tutti i processi della rizosfera avvengono su scale spaziali piccole: protoni/ossidrilici possono diffondere ad alcuni mm dalla radice mentre carbossilati ed enzimi minore di 1 mm. Perciò la vicinanza della radice è necessaria per avere interazioni positive che coinvolgono il rilascio di essudati che mobilizzano il P. La presenza di leguminose può favorire l'assorbimento di P da parte dei cereali anche attraverso la loro miglior capacità di assorbire Calcio. La sottrazione di Calcio dalla soluzione del suolo porta ad un aumento della disponibilità di P a causa dell'accresciuta solubilizzazione di fosfati di Ca.

Pag30: ci sono i processi fisiologici che riguardano utilizzazione, mobilità e altro del P. Nelle radici, nel suolo ci sono processi per favorire disponibilità del fosforo. OA: organic acid. Saper spiegare questa figura (della rizosfera). Sotto, nel riquadro verde, c'è la struttura del corso di chimica agraria!

La glicolisi

Metabolismo: insieme delle reazioni della vita. Si divide in catabolismo (produce energia) e anabolismo (richiede energia). Nel catabolismo il glucosio produce CO_2 e energia (respirazione aerobica): ossigeno ossida e fa passare il C da stato di ossidazione 0 a +4, e si riduce da 0 a -2. Gli organismi fotosintetizzatori prendono CO_2 e usando energia solare danno origine al glucosio. Le singole reazioni che portano dal glucosio alla CO_2 sono 20.

LA RESPIRAZIONE:

La respirazione cellulare è un processo in più tappe in cui il glucosio viene ossidato attraverso una serie di reazioni:

1. la glicolisi: trasformazione del glucosio in piruvato (avviene nel citosol)
2. il ciclo degli acidi tricarbossilici (TCA) o ciclo dell'acido citrico o ciclo di Krebs (avviene nella matrice): il piruvato viene trasformato in CO_2 con produzione di ATP, NADH e FADH_2
3. la catena di trasporto degli elettroni (sulla membrana interna): NADH e FADH_2 vengono ossidati dall' O_2 e si forma ATP ed H_2O

SCOPO:

- Recupero di energia (da glucosio ad ATP)
- Fornire scheletri carboniosi per altri processi biosintetici (PEP, ac. Piruvico): molecole organiche attraverso la cui trasformazioni gli organismi possono produrre aa, grassi, zuccheri, DNA,

GLICOLISI:

Insieme di 10 reazioni che trasformano il glucosio in piruvato. La glicolisi è un processo catabolico in cui il glucosio è trasformato in due molecole di piruvato con produzione di energia (atp). La sequenza di reazioni è uguale in tutti gli organismi. Negli organismi aerobi la glicolisi è una via preparatoria al catabolismo aerobico dei carboidrati (respirazione) mentre negli anaerobi è l'unica via per il catabolismo dei carboidrati. Il glucosio è uno zucchero aldoso esoso; la trasformazione in piruvato prevede 2 stadi: deve avvenire una rottura della molecola di glucosio per separarla in 2 tronconi ciascuno da 3 atomi di C, si deve indebolire il legame C-C, che è forte. Ciascun C ha stato di ossidazione 0 nel glucosio e 2/3 nel piruvato. Ci deve essere qualcuno che si riduce quindi: il nad+ che dà origine al nadh. Tutti gli organismi fino a qui hanno la stessa sequenza di reazioni! Arrivati al piruvato si ha la grande separazione: organismi aerobi usano ossigeno e producono CO₂, acqua ed energia; organismi anaerobi danno altri prodotti di reazioni (alcol etilico, acido lattico) e non producono CO₂ e fanno meno energia. Il glucosio da piruvato, prendendo adp e pi inorganico (reazione molto positiva che spontaneamente non avverrebbe), con contemporanea riduzione di nad+ la reazione diventa spontanea (non veloce, ma termodinamicamente favorita). La glicolisi è un processo essenzialmente irreversibile, con netta diminuzione dell'energia libera (delta g negativo).

Le respirazioni coinvolgono 10 enzimi tutti solubili (proteine polari con gruppi r idrofobi verso l'esterno). Gli enzimi coinvolti sono solubili, non legati a membrane e solamente in un caso alcuni enzimi del processo glicolitico si associano a formare un complesso multienzimatico. I composti che partecipano al processo sono tutti fosforilati quindi, ai valori di ph citoplasmatico, hanno carica negativa. La presenza di una carica negativa potrebbe:

- consentire la minore diffusione attraverso membrane (mantenuti nel citosol);
- favorire, per la contemporanea presenza di una carica negativa dei composti fosforilati e di cariche positive dei residui degli aminoacidi, la forma più semplice ed efficiente di possibilità di formare il complesso enzima-substrato.

Gli enzimi della glicolisi hanno cofattori quali Mg²⁺ e K⁺: sono gli ioni nutritivi che la pianta deve assorbire dal suolo, rispettivamente macro e meso nutritivo. Devono arrivare alle radici in quantità sufficienti per la produzione vegetale.

REAZIONI DELLA GLICOLISI:

1. La prima reazione è la fosforilazione del glucosio (carboidrato esoso con gruppi funzionali alcolico e aldeidico) ad opera dell'enzima esochinasi per intervento di una molecola di ATP con formazione di glucosio 6-P e ADP (formazione di un estere fosforico da reazione di un alcol primario con un acido). ce un gruppo alcolico primario e un secondario; la differenza sta nel fatto che un gruppo alcolico primario può ossidarsi dando origine ad un aldeide, il secondario si può ossidare dando origine a un chetone; alcoli terziari non possono essere

ossidati. Si spostano tutti gli elettroni nella direzione del C 6 su cui si attacca un gruppo fosfato per indebolire il legame. Come prima cosa si consuma energia: prende una molecola di ATP e la trasforma in ADP + Pi. Alcoli + acidi danno esteri. Si forma il glucosio 6-fosfato. $\text{Glucosio} + \text{ATP} = \text{glucosio-6-fosfato} + \text{ADP}$. Il delta G è negativo (-33,9 kJ/mol) quindi la reazione è fortemente spontanea. La reazione sarebbe molto lenta se non ci fosse l'enzima che trasferisce un gruppo fosfato (chinasi). L'attività della esochinasi richiede Mg nel sito attivo come complessante dei gruppi P dell'atp. Regolazione: l'esochinasi è inibita dal suo prodotto glucosio 6-P sia per competizione sul sito attivo sia per inibizione allosterica, quindi su un altro sito dell'enzima. L'inibizione da prodotto della esochinasi assicura che le cellule non accumulino il glucosio 6-P se è già sufficiente. Quando la cellula ha ATP a sufficienza non è sensata consumare glucosio, non c'è bisogno di innescare glicolisi, quindi l'enzima esochinasi è inibito dal suo prodotto di reazione. Inibizione allosterica: si lega in un altro posto per modificare il sito attivo e bloccare la catalisi. Dopo questa reazione il legame C3-C4 è stato parzialmente indebolito. Quando si lega il gruppo fosfato, che contiene O fortemente elettronegativi, gli elettroni del legame C3-C4 si spostano verso questo gruppo. Per rompere definitivamente il legame ci vuole un altro gruppo fosfato che tiri la molecola nell'altra direzione.

2. **Seconda reazione: isomerizzazione.** Il glucosio-6-P viene isomerizzato a fruttosio-6-P ad opera della fosfoglucoisomerasi anch'essa Mg-dipendente. È una conversione di uno zucchero aldoso in uno chetoso e si forma così un altro alcol primario. Il deltaG è di 1,7 kJ/mol (vicino a 0) e può andare in una direzione o nell'altra semplicemente modificando concentrazioni di reagenti e prodotti (reazione facilmente reversibile). Si esterifica poi successivamente il gruppo alcolico primario che si è venuto a formare per stirare ancor più il legame C3-C4.
3. **Terza reazione: fosforilazione.** Il fruttosio-6-P è convertito in fruttosio 1,6-bisfosfato (nuova formazione di un estere fosforico) dalla fosfofruttochinasi che impiega una molecola ATP. La fosfofruttochinasi è inibita allostericamente da ATP: a bassa [ATP], l'ATP si lega solamente al sito attivo dell'enzima, mentre ad elevata [ATP], si lega anche ad un sito regolatorio a più bassa affinità modificando la conformazione dell'enzima ed inattivandolo.
4. **A questo punto siamo pronti per rompere il legame C3-C4.** L'aldolasi catalizza la scissione del fruttosio-1,6-bisfosfato in diidrossiacetone fosfato e gliceraldeide-3-fosfato. Si forma il 96% di diidrossiacetone fosfato (C1, C2, C3) e solo il 4% di gliceraldeide-3-fosfato (C4, C5, C6). questa reazione ha deltaG intorno a 0 (facilmente reversibile). Diidrossiacetone fosfato e gliceraldeide-3-fosfato sono 2 isomeri e possono facilmente interconvertirsi uno nell'altro: le 2 molecole sono in equilibrio. È la rimozione rapida dei due triosi nelle reazioni successive che spinge la reazione nel senso della scissione del fruttosio 1-6-di-P.
5. **La gliceraldeide-3-P (4%) è la molecola che procede nel percorso metabolico della glicolisi:** il diidrossiacetone-P (96%) è convertito in gliceraldeide-3-P dall'enzima trioso-fosfato isomerasi. La conversione del diidrossiacetone-P procede velocemente per il rapido consumo della gliceraldeide-3-P.

6. La reazione 6 coinvolge la gliceraldeide e quindi si sottrae dell'equilibrio di reazione la gliceraldeide, e visto che si sottrae un prodotto l'equilibrio si sposta verso destra. Si sottrae gliceraldeide perchè ha aldeide, che può essere ossidata a gruppo carbossilico. Mentre il diidrossiacetone ha il chetone che non può essere trasformato in gruppo carbossilico. Ogni molecola di gliceraldeide-3-P viene contemporaneamente ossidata e fosfatata a 1,3-bifosfoglicerato dall'enzima gliceraldeide-3-P deidrogenasi. Si forma NADH che servirà nella catena di trasporto degli elettroni per produrre ATP. È l'unica fase condotta da un complesso multienzimatico (tanti enzimi vicini). È una reazione redox: (la gliceraldeide è ossidata sul gruppo aldeidico formando un acido mentre il NAD⁺ è ridotto a NADH) accompagnata poi da una fosforilazione. L'1,3-bifosfoglicerato è un composto ad altissima energia con un ΔG di idrolisi di -49.4 KJ/mole. Questa è l'unica reazione della glicolisi in cui si forma NADH. È l'unica fase che è condotta da un complesso multienzimatico chiamato gliceraldeide-3P deidrogenasi che comprende la gliceraldeide-3-P deidrogenasi e la fosfoglicerato chinasi. Vantaggi di un complesso multienzimatico: il prodotto della I reazione può essere immediatamente utilizzato come substrato della seconda.
7. Settima reazione: sfrutta l'energia del substrato per gli scopi utili della cellula. Il 1,3-bifosfoglicerato cede un gruppo fosfato ad una molecola di ADP per generare ATP. La reazione è catalizzata dalla fosfoglicerato chinasi che è il II enzima del complesso multienzimatico. Il substrato ha al suo interno un legame molto energetico; l'energia ivi contenuta è così alta da fornire l'energia necessaria per formare ATP (e il legame che si rompe, tra C in alto e O di gruppo fosfato). Il deltaG della reazione è molto vicino a 0. Il 3 fosfoglicerato ha nel C in mezzo un alcol secondario anziché il chetone, quindi questo C è ancora da ossidare per arrivare al piruvato.
8. Ottava reazione: mutasi. Isomerizzazione reversibile. Reazione di preparazione del composto alle reazioni successive. Il 3-P-glicerato viene convertito in 2-P-glicerato per intervento dell'enzima fosfoglicerato mutasi (cioè una isomerasi) in cui il gruppo fosfato presente sul C3 (che va a fosforilare un residuo amminoacidico durante il trasferimento favorito dall'enzima) è spostato sul C2.
9. Nona reazione: L'enzima enolasi (una deidratasi) catalizza la formazione di fosfoenolpiruvato: composto altamente instabile e 'ricco di energia'. I prodotti di idrolisi del fosfoenolpiruvato (PEP) sono molto più stabili.
10. Decima reazione: Il fosfoenolpiruvato è idrolizzato in enolpiruvato dall'enzima piruvato chinasi, ed il gruppo P ceduto ad una molecola ADP con formazione di ATP. L'attività dell'enzima richiede K⁺, Mn²⁺ o Mg²⁺. Il piruvato che si forma è un alfa cheto acido. La reazione avviene in due passaggi: fosfoenolpiruvato → enolpiruvato → piruvato.

Reazione complessiva:



Può essere suddivisa in due fasi:

I fase: il glucosio viene fosforilato e scisso in due molecole di gliceraldeide-3 P; in questa fase viene spesa energia (cioè 2 moli di ATP) per aumentare l'energia libera degli intermedi della via metabolica

II fase: le due molecole di gliceraldeide-3 P sono convertite in due molecole di piruvato con produzione di energia sotto forma di ATP e NADH.

La cellula ha bisogno di scheletri carboniosi. Le proteine sono fatte di aa e la cellula vegetale deve sintetizzarsele da sé. Il piruvato è molto simile ad un aa!! Ha il gruppo carbossilico, gli manca solo il gruppo amminico. Quando NH_4^+ arriva nella pianta si trova il piruvato, si sommano e si forma un aa!!! La sintesi proteica passa dall'assorbimento dal suolo di azoto che diventa ammonio, dall'assorbimento dall'atmosfera di CO_2 che diventa C... Organizzazione del C è fotosintesi. Organizzazione di azoto è il legame tra piruvato e ammonio.

Le reazioni 2, 4-9 hanno $\Delta G \cong 0$: dunque piccole variazioni nelle concentrazioni dei reagenti o dei prodotti possono 'spingere' queste reazioni in un verso o nell'altro (possono procedere nelle due direzioni a seconda delle concentrazioni dei reagenti e dei prodotti). Le reazioni 1, 3 e 10 hanno ΔG molto negativi e regolano la glicolisi. Quando i tre enzimi sono attivi il glucosio viene rapidamente metabolizzato a piruvato, l'inibizione dei tre enzimi determina il blocco della glicolisi. Per la biosintesi del glucosio dunque le reazioni 2, 4-9 avvengono in senso inverso con gli stessi enzimi mentre per le reazioni 1, 3 e 10 vengono usati tre enzimi diversi. Il deltaG dipende dal deltaG0 e dalla concentrazione di prodotti, quindi basta cambiare le concentrazioni dei reagenti o dei prodotti per cambiare la direzione della reazione (per le reazioni 2, 4-9). quando gli enzimi sono attivi la reazione va facilmente verso il piruvato. Se gli enzimi sono disattivati la reazione è ferma perchè la cellula non consuma inutilmente glucosio. Noi non conserviamo il glucosio come tale.

Il glucosio nelle cellule del vegetale non è presente di per sé come molecola di riserva; amido, glicogeno e saccarosio sono invece i serbatoi da cui le cellule attingono per innescare la glicolisi. Devono rompersi i legami per idrolisi per dare il glucosio.

- amiloso: glucosio + glucosio, 1,4- α -glicosidico; non ramificato
- Amilopectina: glucosio + glucosio, 1,4- α -glicosidico; ramificato (24-30)
- glicogeno: glucosio + glucosio, 1,4- α -glicosidico; ramificato (8-12)

DESTINO DEL PIRUVATO E DEL NADH. Il piruvato ed il NADH:

1. In aerobiosi prosegue la respirazione: il piruvato è ossidato a CO_2 , l'ossigeno è ridotto a acqua (Ciclo di Krebs e catena di trasporto degli e-)
2. In anaerobiosi il piruvato è ridotto a lattato o etanolo ed il NADH riossidato a NAD^+ .

Fermentazione omolattica: in anaerobiosi il piruvato viene ridotto a lattato e il NADH ossidato a NAD. La fermentazione alcolica, sempre in anaerobiosi, trasforma piruvato in etanolo e CO₂ con ossidazione di NADH a NAD.

NAD⁺:

- coenzima, non un composto di riserva (quindi quantità limitate nelle cellule);
- neosintesi veloce; non particolarmente
- quantità presente potrebbe essere tutta in forma ridotta per l'attività della glicolisi.

Fermentazione omolattica: in condizioni di insufficienza di ossigeno il NADH viene ossidato a NAD⁺ ed il piruvato ridotto ad acido lattico. Una sola tappa del processo catalizzata dalla lattico deidrogenasi. Questi processi fermentativi (alcolica e lattica) avvengono in organismi in cui l'O₂ non è l'accettore finale degli e- perché non ci sono gli enzimi deputati a farlo o perché manca l'O₂. Avviene nei microrganismi anaerobici e nel muscolo quando c'è una richiesta di energia immediata tale cioè da non consentire l'intervento dell'ossigeno. L'enzima è ossidoreduttasi. Il deltaG è fortemente negativo.

Fermentazione alcolica:

Tappa I: decarbossilazione con produzione di CO₂

Tappa II: ossidoriduzione con ossidazione del NADH

Nel caso della fermentazione alcolica si ha un bilancio finale produce 2 molecole di etanolo e 2 di ATP → Nessuna molecola di NADH + H⁺. Avviene nei lieviti.

La glicolisi quindi converte il glucosio in piruvato e per ogni molecola di glucosio convertita si formano due molecole di ATP che sono solo una piccola parte della energia potenziale disponibile nella molecola di glucosio. In condizioni anaerobiche il piruvato è ridotto a lattato negli animali ed ad alcol etilico nei lieviti e la maggior parte dell'energia potenziale del glucosio non viene sfruttata. In presenza di ossigeno invece si ha invece l'ossidazione completa del glucosio ad anidride carbonica con produzione di 30-38 molecole di ATP attraverso il ciclo di Krebs e la catena di trasporto degli elettroni.

Glucosio → 2 acido lattico ΔG = -47,0 kcal/mol

Glucosio + 6 O₂ → 6CO₂ + 6 H₂O ΔG = -686,0 kcal/mol (il glucosio se respirato produce un sacco di energia in più)

Ciclo di Krebs

Avviene sulle creste mitocondriali, fornisce energia sotto forma di ATP. Produce $FADH_2$, $NADH$, CO_2 e ATP. Nella glicolisi ossidazione avviene grazie a NAD^+ come accettore di elettroni. Nel ciclo di Krebs il piruvato dà origine a CO_2 , quindi il C del piruvato si ossida; si riducono il NAD^+ e il $FADH$. Nella catena di trasporto degli elettroni NAD e FAD si ossidano e l'ossigeno si riduce. Quindi il ciclo di Krebs serve a fornire energia e fornisce anche particelle che hanno accumulato elettroni, le quali andranno alla catena di trasporto e forniranno ATP. Il gruppo carbossilico del piruvato è facile da rompere e si forma CO_2 , un NAD si riduce a $NADH$. La molecola che rimane, a 2 atomi di C, acetil coenzima A, si lega ad un C_4 e si forma il citrato. Si perde un C sotto forma di CO_2 , ...si perdono 2 moli di CO_2 facendo avvenire una serie di ossidoriduzioni in cui C si ossida. Sono di nuovo 10 reazioni che ossidano il C. Il ciclo di Krebs è una via anfibolica (sia catabolica che anabolica) che avviene nei mitocondri.

- Catabolismo : il piruvato viene ossidato e fornisce energia (catabolismo).
- Anabolismo : molti intermedi vengono usati come precursori per la sintesi di nuovi composti.

Il piruvato deve attraversare la membrana mitocondriale x cominciare il ciclo. Produzione dell'acetil-CoA:

- Nella matrice mitocondriale, Un atomo di C del piruvato è ossidato da 3 a CO_2 e residua un gruppo acetile (o acile).
- Il gruppo acetile si lega al coenzima A per produrre l'acetil-CoA, che contiene un legame ad alta energia.

CoA = trasportatore di gruppi acilici (a 2 atomi di C)

Dunque la reazione complessiva consta di una decarbossilazione ossidativa (con produzione di CO_2), una riduzione (con produzione di $NADH$) e la formazione del legame ad alta energia Co-A-acetile. La piruvato deidrogenasi è un complesso multienzimatico formato da copie ripetute di tre enzimi E1, E2 ed E3 che interagiscono con 5 coenzimi (avviene un vero e proprio micro-ciclo). E' l'acetil-CoA ad entrare nel ciclo, si somma ad una molecola a 4 C e forma una molecola a 6 C. L'acetil-CoA è un composto centrale del metabolismo. Il legame tioestere consente all'acetile di essere trasferito ad altri composti; è un legame ad alta energia (tra acetile e CoA). L'acetil-CoA consente all'acetile proveniente dalla glicolisi di entrare nel ciclo degli acidi tri-carbossilici.

Per ossidare l'acetato direttamente a due molecole di anidride carbonica sarebbero necessarie condizioni drastiche di T e P, incompatibili con l'ambiente cellulare. Il ciclo di Krebs è una via di ossidazione dell'acido acetico: combinando l'acetile con l'ossalacetato si ottiene il citrato che è molto più facile da ossidare dell'acetato.

Reazione complessiva:



Due atomi di C sono ossidati a CO_2 , e parte dell'energia liberata durante la reazione è immagazzinata direttamente in ATP, contemporaneamente si formano NADH e FADH_2 . La quantità di ATP prodotta nel ciclo di Krebs è poca; questo quindi ci indica la caratteristica preparatoria di questa serie di reazioni ad un evento successivo ad esso strettamente legato che è la fosforilazione ossidativa. In questo ciclo da una mole di glucosio quindi si formano altre 2 moli di ATP (una per ogni piruvato). Il ciclo si compone di 10 reazioni totali.

1. Prima reazione: ossalacetato ha gruppo carbossilico e chetonico; sul legame chetonico si lega l'acetil-coa (per differenza di cariche parziali). O lega un H. Da una molecola a 4 C si produce una molecola a 6C. Ora bisogna ossidare il citrato che si è appena formato. Ciò che deve essere ossidato è sempre un gruppo alcolico. Il citrato non ha gruppi ossidabili perchè l'unico alcol che ha è terziario. Quindi le reazioni dopo spostano ossidrilici per trasformarlo in un alcol secondario (ossidabile). L'idrolisi del tioestere rende la reazione fortemente esoergonica.
2. Seconda reazione: si elimina una molecola di acqua, si forma un doppio legame e si aggiunge acqua al doppio legame. Si forma l'alcol secondario. Enzima che deidrata citrato e aconitasi. Si forma isocitrato, con alcol ossidabile. Il ΔG è vicino a 0, reazione reversibile.
 1. Deidratazione del citrato; 2. Addizione di una molecola d'acqua al doppio legame cis-aconitato. L'alcol terziario è trasformato in alcol secondario che potrà essere ossidato a chetone.
- 3-4. Terza e quarta reazione: prima decarbossilazione e produzione della prima molecola di NADH. Isocitrato deidrogenasi fa passare al ossalsuccinato, che per perdita di 1 CO_2 tramite enzima decarbossilasi forma alfa-chetoglutarato. Finora quindi sono stati ossidati 2 atomi di C. Il ΔG è negativo.
5. Quinta reazione: alfa-chetoglutarato ha 5C, un gruppo carbossilico facilmente ossidabile a CO_2 . Quindi avviene una reazione per cui si rompe il legame con questo gruppo carbossilico e si lega un altro coa. NAD^+ si riduce a NADH perchè si ha ossidazione di un C da 3 a 4. Enzima alfa-chetoglutarato deidrogenasi. Si forma il succinil-coa con 4 C e un legame fortemente energetico.
6. Sesta reazione: si sfrutta l'energia del legame C S, si libera ATP e si forma il succinato. I Fosforilazione a livello di substrato. Enzima succinil-coa sintetasi. ΔG fortemente negativo. Si ritorna alla molecola iniziale del ciclo: ossalacetato. Le reazioni successive servono a strappare 4 elettroni dell'atomo di C del CH_2 del succinato per farlo diventare +2 da -2 (molecola iniziale del ciclo: ossalacetato).
- 7-8-9. Reazioni 7 8 e 9: ossidazione del C a -1. Il FAD si riduce a FADH^+ , perchè la quantità di energia in gioco è troppo poca per riuscire a ridurre il NAD (ΔG non sarebbe negativo). Enzima

succinato deidrogenasi. Si ottiene il fumarato tramite enzima fumarasi. Avviene ora addizione di acqua che porta alla formazione del malato, si produce un alcol secondario che si può ossidare a chetone tramite riduzione di NAD. Tramite enzima malato deidrogenasi si forma ossalacetato.

10. La decima reazione consiste nella conversione in citrato iniziale tramite unione con acetile entrante.

il ciclo completo respira 2 CO_2 , produce 1 ATP, 4 NADH, 1 FADH_2 . Quindi prima che vengano ossidati i 2 C dell'acetile devono fare tutto il ciclo. Ciò che diventa CO_2 sono i due C che sono già +3. Per poter essere ossidato 1 C deve essere COO^- . E' sempre il COO^- che esce come CO_2 . ((saper scrivere tutte le formule: reagenti prodotti e classe di enzima)).

Nelle reazioni 1 3 e 4 c'è un ΔG fortemente negativo, infatti queste reazioni sono quelle che formano ATP e NAD e FADH . Possono infatti essere inibite, queste reazioni, da tali prodotti. La reazione si ferma laddove è inutile consumare reagenti se la cellula ha già ATP e NADH. I prodotti di reazioni intervengono come inibitori quando sono in quantità sufficienti. Quando si consumano si staccano dall'enzima ed esso torna operativo. I prodotti più importanti sono i cofattori ridotti 3 NADH ed 1 FADH_2 che trasportano e- alla catena respiratoria mitocondriale dove saranno riossidati cedendo gli e-, inoltre viene prodotta una molecola di ATP o GTP.

Glicolisi e ciclo di Krebs come fornitori di precursori per l'anabolismo cellulare. Dal glucosio 6 fosfato la cellula si produce i nucleotidi. Dal fruttosio 6 fosfato si producono aa, zuccheri, lipidi e glicoproteine. A un certo punto della glicolisi, a metà dopo le prime 5 reazioni, si forma il diidrossiacetone 6 fosfato che può essere usato per produrre lipidi. Il 3 fosfoglicerato da origine ad un aa (serina).

Fosfoenolpiruvato da origine a aa e pirimidine. Il piruvato crea alanina. Entra nel ciclo dk Krebs; dal citrato si ottiene colesterolo e acidi grassi. Dall'alfachetoglutarato si ottiene glutammato e da questo gli altri aa. Da succinil-coa si ottiene gruppo eme e clorofilla. Da ossalacetato si sintetizza aspartato, altri aa, purina e pirimidina. Aspartato e glutammato possono legare un altro gruppo amminico dando asparagina e glutammina, buoni trasportatori di gruppi amminici. Alfachetoglutarato e glutammato sono molto simili, quindi da alfachetoglutarato si ottiene glutammato. Aspartato e ossalacetato sono molto simili, da aspartato si ottiene ossalacetato. Dal glutammato per reazione tipica degli acidi che reagiscono per dare ammidi si forma la glutammina, che ha caricato un gruppo amminico che può essere ceduto a un piruvato per fare alanina e un azoto organico che può essere ceduto per formare nuovi aa. Può proseguire la sintesi di aa. Asparagina si può formare dall'ossalacetato. Azoto dell'asparagina è organico e si può trasportare nell'organismo per formare altri aa.

Il piruvato tramite transaminasi ottiene alanina. Ossidando un C di alanina si ottiene valina e leucina. Tramite transaminasi alfachetoglutarato si forma acido glutamico, il quale forma glutammina e tramite altre reazioni, altri aa. Acido aspartico si forma tramite transaminasi da ossalacetato per formare asparagina e altri aa.

Molecole a 4, 5 e 6 atomi di carbonio dal ciclo di Krebs forniscono numerosi processi biosintetici: ad esempio:

- L' α -cheto glutarato con una reazione di transaminazione diviene α -glutammato che può dare glutammina, arginina e prolina;
- L'ossalacetato per transaminasi dà l'aspartato che è un precursore dei nucleotidi pirimidinici ed anche di asparagina, metionina, lisina, treonina ed isoleucina;
- L'ossalacetato può essere decarbonatato e produrre PEP, coinvolto nella sintesi di molti aminoacidi e del glucosio
- Il citrato può essere portato fuori dai mitocondri scisso in acetil-CoA ed ossalacetato ed usato per la biosintesi degli acidi grassi

Bisogna che ci siano altre vie che forniscono il ciclo di Krebs. Le reazioni anaplerotiche (anaplerotiche = di rifornimento):

Quando al ciclo sono sottratti intermedi per usarli come precursori per vie anaboliche le cellule forniscono il ciclo stesso con prodotti di altre reazioni. Nei lieviti, nei batteri e nelle piante superiori la reazione più importante è la trasformazione del PEP (fosfoenolpiruvato) in ossalacetato. Nei mammiferi la reazione più importante è la carbossilazione del piruvato a formare ossalacetato che avviene nel rene e nel fegato. L'enzima piruvato carbossilasi è praticamente inattivo in assenza di acetil-CoA, ed è attivato quando l'acetil-CoA è presente in eccesso. Il catabolismo degli aminoacidi produce piruvato, acetil-CoA, ossalacetato, fumarato, α -cheto glutarato e succinato che possono tutti essere ossidati nel ciclo di Krebs. Le proteine dunque possono servire anche come eccellenti fonti di energia.

Si possono usare proteine per avere energia. Le reazioni anaplerotiche forniscono il ciclo di Krebs quando ne ha bisogno. Nelle piante la CO_2 viene fissata, a un certo punto del ciclo di Calvin si forma il 3fosfoglicerato che può risalire lungo la via della glicolisi e sintetizzare il glucosio. Ultimo prodotto della fotosintesi è proprio il glucosio. Nella fase oscura a un certo punto si forma il 3fosfoglicerato: si arriva alla reazione 7 della glicolisi. Le reazioni più difficili da risalire sono quelle con ΔG fortemente negativo: non sempre la cellula riesce ad agire nella reversibilità solo modificando le concentrazioni e bisogna prendere vie diverse. Le piante usando meccanismi della fase oscura sintetizzano il glucosio e da questo disaccaridi, polisaccaridi. Si usano i polisaccaridi di riserva quando si ha bisogno di energia. Gli animali, invece, mangiano zuccheri e dal lattato possono risalire all'ossalacetato che somma acetil-coa e fa partire il ciclo di Krebs. Le reazioni che fanno andare il sistema nell'altro verso sono le reazioni di gluconeogenesi (che producono glucosio). Noi immagazziniamo energia sottoforma di grassi (triacilgliceroli: acidi grassi e trigliceridi). Da qui sintetizziamo glicogeno che si può trasformare in intermedio della glicolisi, tra gliceraldeide e piruvato. La gluconeogenesi porta quindi alla formazione di glucosio e di molti intermedi da cui l'organismo trae energia e scheletri carboniosi.

La glicolisi ed il ciclo di Krebs necessitano di glucosio. Perciò gli organismi devono avere a disposizione glucosio:

- 1) fotosintesi;
- 2) attraverso la dieta;
- 3) sintesi da composti precursori.

I precursori più semplici del glucosio sono i carboidrati (la trasformazione in glucosio avviene per idrolisi) ma molti organismi hanno una via metabolica che permette la sintesi del glucosio da precursori non saccaridici: questa via metabolica è chiamata 'gluconeogenesi'. La gluconeogenesi avviene in animali, piante, funghi e microrganismi attraverso reazioni identiche per gran parte della via metabolica ma che partono da precursori diversi che possono derivare da: carboidrati, proteine e acidi grassi. Negli animali superiori i precursori più importanti sono il piruvato e composti a tre atomi di carbonio (lattato, glicerolo) che possono facilmente essere trasformati in piruvato. La gluconeogenesi avviene principalmente nel fegato ed il glucosio sintetizzato passa poi nel sangue che lo trasporta ai vari tessuti.

DA PIRUVATO A GLUCOSIO: la trasformazione del piruvato in glucosio segue, in verso opposto, le dieci reazioni della glicolisi ma le tre reazioni che hanno un ΔG fortemente negativo necessitano, per avvenire in verso contrario, di un diverso sistema enzimatico ed il processo è energeticamente molto dispendioso. La prima reazione, cioè la trasformazione da piruvato a fosfoenolpiruvato ($\Delta G = -31$ KJ/mol), avviene in due stadi che coinvolgono la formazione di ossalacetato:

$\text{Piruvato} + \text{HCO}_3^- + \text{ATP} \leftrightarrow \text{Ossalacetato} + \text{ADP} + \text{Pi}$ (HCO_3^- è bicarbonato, ce n'è tanto in giro)

$\text{Ossalacetato} + \text{GTP} \leftrightarrow \text{Fosfoenolpiruvato} + \text{CO}_2 + \text{GDP}$

Dunque la gluconeogenesi può usare, per produrre glucosio, non solo il piruvato ma anche gli intermedi del ciclo di Krebs a 4, 5 o 6 atomi di carbonio: cioè possono essere utilizzati tutti gli aminoacidi in grado di dare piruvato o un intermedio del ciclo di Krebs. Per superare la barriera di ΔG molto negative; tra piruvato e PEP si passa prima dall'ossalacetato e poi si torna al PEP.

DA AA A GLUCOSIO: si idrolizzano le proteine. se la cellula ha un surplus di alanina, essa può essere ossidata, perdere ione ammonio e dare piruvato. Il piruvato può seguire 2 vie: se la cellula ha bisogno di ATP si fa il ciclo di Krebs, se invece la cellula ha bisogno di zuccheri il piruvato prende ione bicarbonato e ATP si trasforma in ossalacetato che diventa fosfoenolpiruvato e la reazione va avanti verso la produzione di glucosio.

DA ACIDI GRASSI A GLUCOSIO: gli acidi grassi nel loro catabolismo producono acetil-CoA che, nei mammiferi, non può essere trasformato in piruvato (la reazione è praticamente irreversibile) e le cellule dei mammiferi non posseggono vie metaboliche alternative. Nelle piante, nei lieviti ed in alcuni batteri ed alghe esiste una via metabolica, il Ciclo del gliossilato, che converte l'acetil-CoA in

ossalacetato e dunque questi organismi possono utilizzare gli acidi grassi per la gluconeogenesi. Questa via metabolica è particolarmente importante per i semi, che non possono effettuare la fotosintesi. I trigliceridi contenuti nei semi vengono trasformati in acetil-CoA. Quest'ultimo entra nel ciclo del glicolizzato e potrà produrre carboidrati.

Ciclo del glicolizzato: il ciclo del glicolizzato, avviene nei glicolizzati, inizia come il ciclo di Krebs ma si differenzia a livello dell'isocitrato

1) Isocitrato → glicolizzato + succinate L'enzima isocitrato liasi spezza l'isocitrato in succinato e glicolizzato (il succinato esce dai glicolizzati ed entra nei mitocondri e segue il ciclo di Krebs)

2) glicolizzato + acetil-CoA → malato che si trasforma poi in ossalacetato. L'ossalacetato può dare origine al fosfoenolpiruvato e da questo al glucosio.

(prova a fare l'esempio di esame che c'è nel baule anno 2015): nell'analisi di tabella controllare innanzitutto che la somma delle % della tessitura faccia 100%. Usa il tempo indicativo: il tempo della certezza. È un suolo sabbioso. Ha pH subalcalino, poco calcareo. Ha contenuto di SO elevato, contenuto di N totale medio, una CSC normale con un 33% di saturazione magnesiacca (molto alta). La saturazione potassica è intorno al 2% (bassa). La dotazione di P è molto elevata. Dopo questa analisi preliminare (3 punti su 6) si guarda fertilità fisica, chimica e biologica del suolo. Fertilità fisica: bisogna capire un po' com'è la struttura del suolo dai dati, anche lo scheletro, la porosità e la lavorabilità. Non sono qui fornite informazioni sullo scheletro; deduco che non ce ne sia. Da tessitura, SO, rapporto C/N, Ca, deduco che la struttura è ragionevole perché c'è abbastanza SO e molto Ca. Questa è una deduzione, quindi uso il congiuntivo. La struttura dovrebbe essere buona e avere un buon equilibrio tra micropori e macropori; ci si può entrare un po' prima sul campo con le macchine dopo la pioggia. Le radici in questo suolo non fanno fatica ad approfondirsi, senza problemi di resistenza meccanica.

Tatena respiratoria

<Fertilità biologica: il pH del suolo offre buone condizioni per lo sviluppo dei batteri, i quali hanno anche acqua e aria a disposizione perché il suolo è sabbioso e c'è buona porosità. I batteri hanno anche C org, N, P e K! Le condizioni di vita microbica di questo suolo dovrebbero essere adeguate per garantire una buona mineralizzazione della so.

Fertilità chimica: si parla di microelementi. La dotazione in N tot è media, la mineralizzazione della SO è adeguata. È probabile che ci siano problemi di lisciviazione perché la CSC è medio-bassa. Il P max per suolo sabbioso è elevato quando ne ha 11, quindi la fertilizzazione fosfatica probabilmente è eccessiva perché qui è 22! Comunque tenere conto nel piano di fertilizzazione che c'è molto fosforo disponibile. Il K è pochino e in più c'è tanto Mg. Questo suolo può avere problemi di potassio perché ha una competizione molto elevata col Mg. Ci può essere così tanto Mg perché il suolo può essere sviluppato

su dolomia (meglio prima aprire la carta dei suoli per vedere se è vero), non sembra che sia molto calcificato questo prato permanente. Questo tipo di suolo è ricco di SO quindi ha probabilmente struttura molto buona. Si può supporre che sia un prato stabile perché è in pendenza o perché l'azienda ci mette il letame che non sa dove mettere (infatti è arricchito di P!). È ben gestito questo suolo? Dipende dallo scopo. Il suolo è sabbioso, quindi ha potenzialmente problemi di lisciviazione, ma la buona dotazione di SO garantisce buona struttura (porosità, lavorabilità, freno alla lisciviazione). La presenza di probabile dolomia può portare a problemi sul K. Visto che il pH è 7,5 il problema può essere sui micronutritivi cationici (Fe, Cu, Mn, Zn): il suolo è calcareo. Idrossidi e carbonati sono spostati verso la precipitazione.

Esistono altri stili di commento alle analisi: fare assieme lettura e commento dei dati. Usa il metodo che preferisci.>

Respirazione:

Reazione complessiva della glicolisi: $\text{Glucosio} + 2\text{NAD}^+ + 2\text{ADP} + 2\text{P}_i \rightarrow 2\text{piruvato} + 2\text{NADH} + 2\text{ATP} + 2\text{H}_2\text{O}$

Ingresso nel Ciclo di Krebs: $2\text{piruvato} + 2\text{NAD}^+ + 2\text{HSCoA} \rightarrow 2\text{Acetil-CoA} + 2\text{NADH} + 2\text{CO}_2$

Ciclo di Krebs: $2\text{Acetil-CoA} + 6\text{NAD}^+ + 2\text{FAD} + 2\text{ADP} + 2\text{P}_i \rightarrow 2\text{HSCoA} + 6\text{NADH} + 2\text{FADH}_2 + 2\text{ATP} + 4\text{CO}_2$

La respirazione avviene attraverso 3 processi: glicolisi (nel citosol, che dà origine a piruvato e il C si ossida da 0 a 2/3), ciclo di Krebs (nei mitocondri, il piruvato si trasforma in CO_2).

Reazione complessiva:

$\text{Glucosio} + 10\text{NAD}^+ + 4\text{ADP} + 4\text{P}_i + 2\text{HSCoA} + 2\text{FAD} + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 10\text{NADH} + 2\text{FADH}_2 + 4\text{ATP} + 2\text{H}_2\text{O}$

Tutti i 6 atomi di C del glucosio si sono ossidati a CO_2 . Altra essenza della respirazione è la riduzione di ossigeno ad acqua.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Gli elettroni vengono accumulati su NAD e FAD ridotto e vanno dati all'ossigeno per ridurlo ad acqua.

La catena di trasporto degli elettroni (sulla membrana interna): NADH e FADH_2 vengono ossidati dall' O_2 , si forma ATP ed H_2O .

Catena di trasporto degli elettroni e fosforilazione ossidativa (Stadio 3 della respirazione):

La glicolisi ed il ciclo di Krebs producono 12 moli di coenzimi ridotti (10 moli di NADH e 2 moli di FADH_2) per ogni mole di glucosio ossidata. Nella membrana mitocondriale interna ha luogo un sistema

di reazioni di ossidoriduzione consecutive che trasferiscono gli elettroni dai coenzimi ridotti all' O_2 e convertono l'energia immagazzinata in ATP. Poiché gli elettroni non sono trasferiti direttamente all'ossigeno ma attraverso passaggi intermedi questa serie di reazioni è chiamata catena e poiché si consuma ossigeno è detta 'catena respiratoria'. Ciascun componente della catena può esistere in almeno due stati di ossidazione ed è ridotto e riossidato lungo la catena. L'ATP ottenuto nella glicolisi e nel ciclo di Krebs è il prodotto di una fosforilazione a livello di substrato, cioè è il substrato che fornisce l'energia, mentre la sintesi di ATP da NADH e $FADH_2$ è il prodotto della 'fosforilazione ossidativa'.

La fosforilazione ossidativa avviene nella membrana interna dei mitocondri ed i trasportatori di elettroni sono organizzati in quattro complessi. I quattro complessi sono degli aggregati di molte specie molecolari diverse, per lo più proteine, stabilizzato da interazioni fra le sub unità. I complessi sono immersi nella membrana mitocondriale interna e funzionano in modo indipendente l'uno dall'altro. Le principali molecole coinvolte nella catena respiratoria sono:

1. flavine (NAD, FAD),

a) La coppia $NAD^+/NADH$ (saper riconoscere formule). Carica uno ione idruro sull'anello della nicotinamide adenin dinucleotide. $E < 0$ dunque richiede energia. $NAD^+ + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NADH + H^+$
 $E^\circ = -0,320$ volt

b) Flavoproteine che contengono FAD (Flavin adenin dinucleotide) o FMN legati alle proteine come gruppi prostetici: $FAD^+ + 2H^+ + 2e^- \rightarrow FADH_2$ $E^\circ = -0,219$ volt

2. ubiquinone o coenzima Q (Q/QH_2) E' un benzochinone con una lunga catena isoprenoide. Può accettare uno o due elettroni trasformandosi nella forma semichinonica o nella forma ridotta. La catena isoprenoide dà una elevata solubilità nella membrana lipidica. E' di piccole dimensioni ed idrofobico quindi può diffondere nel doppio strato lipidico della membrana mitocondriale interna. $Q + 2H^+ + 2e^- \rightarrow QH_2$ $E^\circ = + 0,060$ volt

3. gruppi eme di citocromi: Sono proteine contenenti il gruppo prostetico eme. Esistono diversi tipi di citocromo (a, a3, b, c, c1) a seconda dei sostituenti legati all'anello tetrapirrolico della porfirina. Trasferiscono un solo elettrone convertendo reversibilmente Fe^{2+} in Fe^{3+} . Sono proteine integrali di membrana eccetto il citocromo c che è una proteina solubile. sono spesso legati al ferro. Citocromo c (Fe^{3+}) + $e^- \rightarrow$ citocromo (Fe^{2+}) $E^\circ = +0,254$ volt

4. Proteine Fe-S: Sono proteine nelle quali il Fe non è presente nel gruppo eme ma è associato con zolfo inorganico o legato alla cisteina. Anche in questo caso la reazione è $Fe(II)/Fe(III)$. $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$
 $E^\circ = +0,771$ volt

5. Cu legato a proteine $Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$

Tutte queste molecole hanno una forma ossidata e una ridotta e possono trasportare elettroni. I complessi I e II trasferiscono elettroni dal NADH e dal succinato all'ubichinone. Il complesso III trasporta gli elettroni dall'ubichinone al citocromo c ed il complesso IV trasferisce gli elettroni dal citocromo c all'ossigeno molecolare riducendolo ad acqua. Contemporaneamente il NADH è ossidato a NAD⁺ ed il succinato è ossidato a fumarato. Il citocromo è una molecola polare che può muoversi nell'acqua e stare fuori dalla membrana. Il Q sta dentro. La reazione del NADH a NAD⁺ è molto spontanea (ha potenziale di ossidazione molto elevato) ed è in grado di usare energia per pompare fuori elettroni e protoni. Gli elettroni vengono conservati, i protoni vengono gettati fuori. La cellula ha creato quindi una forte differenza di potenziale tra fuori e dentro, cioè la forza motrice che permette di creare ATP.

Nel complesso I (NADH-coenzima Q riduttasi) gli e-sono trasferiti da NADH al coenzima Q. Il complesso I contiene più di 42 catene polipeptidiche, una flavoproteina contenente FMN e 7 proteine Fe-S. Il primo passaggio trasferisce elettroni dal NADH al FMN: $\text{NADH} + \text{FMN} + \text{H}^+ \rightarrow \text{FMNH}_2 + \text{NAD}^+$. Gli elettroni sono poi trasferiti da FMNH₂ a una serie di proteine Fe-S ed infine queste trasferiscono gli elettroni all'ubichinone che è un trasportatore di elettroni mobile. Il processo complessivo rilascia molta energia ed è spontaneo ($E^{\circ'} = + 0,380$ volt): $\text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{NAD}^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
 $E^{\circ'} = + 0,320$ volt

$\text{Q} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{QH}_2$ $E^{\circ'} = + 0,060$ volt e provoca il trasporto netto di protoni dalla matrice allo spazio intermembrana ($4\text{H}^+/2\text{e}^-$).

Complesso II: succinato-coenzima Q riduttasi (o succinato deidrogenasi) Trasferisce gli elettroni dal succinato (che si ossida a fumarato) all'ubichinone.

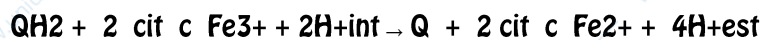
$\text{Succinato} \rightarrow \text{fumarato} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $E^{\circ'} = -0,031$ volt $\text{FADH}_2 \rightarrow \text{FAD} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
 $\text{UQ} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{UQH}_2$ $E^{\circ'} = -0,219$ volt $\text{UQ} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{UQH}_2$ $E^{\circ'} = + 0,060$ volt

La variazione di energia libera globale è bassa e dunque non è sufficiente per il trasporto di protoni attraverso la membrana.

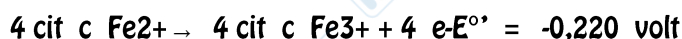
Contiene FAD, proteine Fe-S e il citocromo b.

Entrambi i complessi I e II convogliano gli e-per ridurre il coenzima Q (Q) a QH₂ che è un trasportatore idrofobico mobile all'interno della membrana mitocondriale. QH₂ trasferisce gli e-alla citocromo b ossidoriduttasi (complesso III).

Complesso III: Coenzima Q-citocromo b ossidoriduttasi: contiene tre diversi citocromi ed una proteina Fe-S. Il passaggio di elettroni dall'QH₂ al citocromo c è accompagnato da trasporto di protoni ($4\text{H}^+/2\text{e}^-$). Il citocromo c è il solo citocromo della catena respiratoria che sia idrosolubile: è quindi un trasportatore di elettroni mobile e può migrare, allo stato ridotto, lungo la superficie della membrana per trasferire gli elettroni al IV complesso.

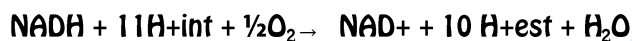


Complesso IV: citocromo c ossidasi: trasferisce gli elettroni dal citocromo c all'O₂.



L'ubichinone Q è la molecola che connette i complessi I e II col III. Il citocromo c connette i complessi III e IV.

- I quattro complessi di trasportatori transmembrana orientati asimmetricamente determinano il trasferimento di H⁺ al di fuori della matrice.
- Sono trasferiti 4 H⁺ nel complesso I, 4 H⁺ nel complesso III e 2 H⁺ nel complesso IV.



Dunque nella matrice la [H⁺] diminuisce, il pH aumenta (di circa 1 unità) e la matrice acquista un potenziale negativo (0,150-0,200 volt) rispetto allo spazio intermembrana come conseguenza dell'uscita dei protoni. Entrambe le condizioni contribuiscono ad attrarre nuovamente i protoni nella matrice. Il flusso di protoni lungo questo gradiente elettrochimico è un processo favorito energeticamente e può quindi promuovere la sintesi di ATP.

Per capire quanta energia è immagazzinata nel gradiente elettrochimico si può scrivere: $H^{+int} \rightarrow H^{+est}$

La differenza di energia libera comprende un termine che tiene conto della differenza di concentrazione ed uno che tiene conto della differenza di potenziale elettrico:

$$\Delta G = RT \ln \frac{[H^{+est}]}{[H^{+int}]} + zF \Delta E \quad (\text{dove } z = \text{carica del protoni})$$

$$\Delta G = -2,303RT (\text{pH}_{est} - \text{pH}_{int}) + F \Delta E \quad (\text{dove } z = \text{carica del protoni})$$

$$\text{Sostituendo } \text{pH} = 1; \Delta E = 0,180 \text{ volt}; F = 96,485 \text{ kJ}/(\text{volt} \cdot \text{mole}); \Delta G = 5,9 + 17,4 = 23,3 \text{ kJ/mole}$$

Dunque il ΔG per il flusso di protoni verso l'interno vale -23,3 kJ/mole che è l'energia che promuove la sintesi dell'ATP.

- La sintesi di ATP avviene durante il passaggio dei H⁺ che ritornano nella matrice mitocondriale attraverso il canale del complesso ATP sintetasi secondo il modello chemiosmotico di Mitchell.

Fosforilazione ossidativa:

Il complesso mitocondriale che svolge la sintesi dell'ATP è chiamato Fo-F1 ATP-sintasi. E' costituito dall'unità F₀, canale dei protoni, e dall'unità F₁, che catalizza la sintesi di ATP. F₀ è un canale idrofobico che attraversa la membrana mitocondriale interna ed è costituito da 3 catene polipeptidiche (a, b, c) F₁ è costituita da 5 diverse catene polipeptidiche (α , β , γ , δ , ϵ). Sono presenti 3 sub-unità α e 3 sub-unità β e ciascuna di esse lega un adenin nucleotide. Le sub-unità β contengono i siti catalitici per la sintesi dell'ATP mentre le sub-unità α non sembrano coinvolte nella reazione.

- Il flusso di protoni, attraverso F₀ è incanalato da F₁ dove promuove il rilascio di ATP legato all'enzima.
- La funzione del gradiente protonico non è di formare ATP, ma di favorirne il distacco dall'enzima. Infatti, l'ATP si forma anche in assenza di gradiente protonico ma resta legato all'enzima.
- In F₁ le tre sub-unità β assumono tre conformazioni diverse. Si può così verificare il cosiddetto meccanismo di cambiamento di legame.
- La sub-unità γ può ruotare rispetto al complesso $\alpha\beta$. Il flusso di protoni causa questa rotazione tramite il legame tra i protoni e la carica negativa di un residuo di aspartato che si forma e si rompe causando il moto rotatorio.

Modello del cambiamento conformazionale (di legame) per la sintesi di ATP. I tre siti distinti di legame per i nucleotidi su F₁ possono esistere in tre stati conformazionali: L, nucleotidi debolmente legati; T, nucleotidi saldamente legati; O nucleotidi per niente legati (cioè liberi). In ciascun istante, tutti tre gli stati sono presenti nel complesso F₁. L'energia rilasciata dal passaggio dei H⁺ attraverso il canale F₀, provoca la rotazione di γ che a sua volta cambia la conformazione dei tre siti di legame simultaneamente. Così: ATP formato non è più trattenuto; ADP + Pi, debolmente legati diventano strettamente legati e trasformati in ATP; il sito vuoto lega debolmente ADP + Pi.

La reazione complessiva che avviene a livello della ATP-sintasi è:



Meccanismo dell'accoppiamento chemiosmotico di Mitchell: In sintesi l'energia fornita dal trasporto di elettroni crea un gradiente protonico che provoca cambiamenti conformazionali all'ATP-sintasi che portano al legame dei substrati, alla sintesi di ATP ed al rilascio di protoni.

Disaccoppianti: Sono composti che per la loro struttura molecolare, sono in grado di esplicare un disaccoppiamento tra il flusso di e-e la formazione di ATP. Sono composti di natura fenolica facenti capo alla classe dei dinitrofenoli (dinoseb, dinoterb e DNOC) e degli idrossibenzoneitrili (ioxynil e bromoxynil). Sono erbicidi e diserbanti ad avere queste basi chimiche.

Basta diminuire la differenza di concentrazione degli H^+ per far finire la formazione di ATP. gli OH^- dei gruppi fenolici legamo gli H^+ fuori ed eliminando la differenza di concentrazione. Questi composti sono caratterizzati:

- da una debole acidità (pK_a compreso tra 4.0 e 4.4) che permette loro di scambiare protoni ai pH fisiologici;
- da una struttura idrofobica poco polare che consente loro di attraversare le membrane. Per queste proprietà, sono composti in grado di partecipare a cicli di protonazione/deprotonazione attraverso membrane cellulari che separano zone a diversi valori di pH: perciò sono detti composti protonofori.

Ciclo di protonazione deprotonazione attraverso una membrana biologica POH : poco polare (attraversa la membrana)

- PO^- : carica -molto delocalizzata (ne aumenta di poco la polarità) → caratteristica che non ostacola l'attraversamento della membrana
- Il Δ conc. delle due specie tra i due compartimenti sono alla base del loro movimento da una parte all'altra della membrana.

Questi erbicidi possono quindi trasportare H^+ attraverso la membrana mitocondriale interna nella matrice. Si ha quindi dissipazione del gradiente H^+ che si forma in concomitanza del flusso respiratorio degli e- vanificando l'attività della F_0F_1 -ATPasi. Dunque nei mitocondri, in presenza di disaccoppianti, il trasporto di elettroni continua ed i protoni sono estrusi attraverso la membrana interna. Tuttavia i protoni rientrano nella matrice per mezzo dei disaccoppianti e la sintesi dell'ATP non può avvenire. L'energia rilasciata dal trasporto degli elettroni viene dissipata come calore. La carenza di ATP provocata dall'azione degli erbicidi dinitrofenoli e idrossibenzonitrili è la causa principale della loro tossicità.

La respirazione cellulare in sintesi:

La glicolisi (come l'ossidazione degli acidi grassi e degli aminoacidi) avviene nel citoplasma. Il piruvato è trasferito nei mitocondri. La formazione di acetil CoA avviene nella matrice dei mitocondri. L'acetil-CoA entra nel ciclo di Krebs i cui enzimi operano nella matrice dei mitocondri. I coenzimi ridotti nel ciclo di Krebs sono ri-ossidati nella catena di trasporto degli elettroni localizzata nella membrana interna dei mitocondri a livello della quale avviene la sintesi di ATP.

Ci sono pezzi della respirazione che sono noti con certezza, ma l'attraversamento della membrana del mitocondrio, per entrare nel ciclo di Krebs, richiede spesa di ATP, non si sa bene quanto. Il massimo ottenibile è 38 ATP.

Energetica complessiva della respirazione cellulare:

L'ossidazione completa a CO_2 e H_2O del glucosio porta alla sintesi di 38 ATP:



Per generare una mole di ATP da ADP e Pi servono 30,5 kJ/mol quindi l'efficienza globale del processo $((38 \cdot 30,5) / 2866) (100) = 40\%$.

Il 40% dell'energia possibile viene immagazzinata in ATP. Il restante 60% è un po' nella CO_2 , un po' nell'acqua, un po' in calore.

La fotosintesi

È il processo con il quale le piante sintetizzano composti a partire da materiali inorganici sfruttando la luce solare. ossidazione di acqua a ossigeno e contemporanea riduzione di biossido di C a glucosio: inverso alla respirazione.



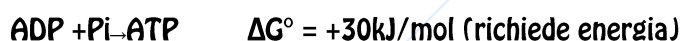
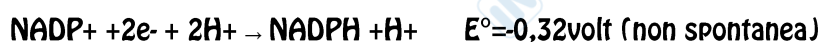
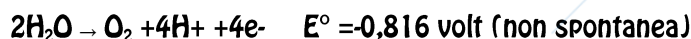
Il processo fotosintetico avviene in due fasi:

1. La fase luminosa provoca la trasformazione dell'energia elettromagnetica in legami ad alta energia (ATP) e nella riduzione di NADP^+ a NADPH.H^+ . Questa fase comporta la formazione di O_2 .
2. Nella, cosiddetta, fase oscura, ATP e NADPH.H^+ forniscono l'energia e il potere riducente necessari per la riduzione di CO_2 a glucosio. Vengono usati come reagenti sostanze semplici e diffuse come H_2O e CO_2 .

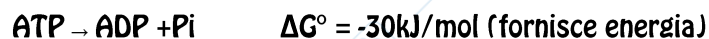
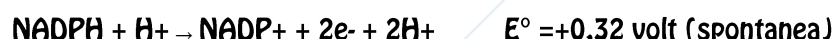
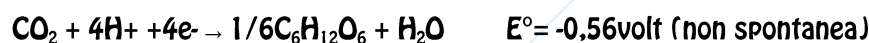
La stechiometria della fissazione dell'anidride carbonica è:



Tutte le semireazioni coinvolte nella fase luminosa non sono energeticamente favorite dunque è necessario un input di energia non chimica. fase luminosa:



fase oscura (ciclo di Calvin):



La fotosintesi è un processo redox nel quale l'energia elettromagnetica è trasformata in energia chimica, e l'anidride carbonica in composti organici.

Dove avviene la fotosintesi: La reazione fotosintetica viene mediata dal pigmento clorofilla, di colore verde, e da altri pigmenti accessori (carotenoidi e ficobiline). Le molecole di pigmento si trovano sempre associate a MEMBRANE (membranefotosintetiche) che • nel caso dei BATTERI FOTOSINTETICI, sono inflessioni della membrana che riveste la cellula, mentre • nei CIANOBATTERI e negli EUCARIOTI sono presenti all'interno di organuli detti cloroplasti. I cloroplasti presentano membrane interne dette membrane tilacoidali che sono organizzate in lamelle che danno origine alle 'vescicole tilacoidali' che si trovano in pile dette grana. La parte solubile del cloroplasto è detta stroma.

Le reazioni dipendenti dalla luce sono associate alle membrane interne del cloroplasto, mentre quelle della fase al buio avvengono nello stroma. La membrana dei tilacoidi Presenta diverse peculiarità, in particolare tre gruppi di molecole importantissime:

1. I "fotosistemi" (complessi proteine-pigmenti)
2. La catena di trasporto elettronico
3. I complessi proteici dell'ATP-sintetasi.

La luce (forma di energia elettromagnetica) si muove attraverso lo spazio come onde di diversa lunghezza d'onda. Le radiazioni luminose che raggiungono la terra sono per la maggior parte nella zona del visibile o del vicino IR. Durante la fotosintesi delle onde del campo della luce visibile sono assorbite dalla clorofilla a e da altri pigmenti (attivi nella fotosintesi) presenti negli apparati fotosintetici.

Pigmenti fotosintetici:

I pigmenti sono molecole che assorbono radiazioni luminose in virtù della interazione tra radiazioni e molecole dovuta alla presenza di una serie di doppi legami coniugati (in generale, quanto maggiore è il numero di legami doppi coniugati in una molecola, tanto maggiore è la lunghezza d'onda assorbita). Ogni pigmento ha un suo spettro di assorbimento che è l'intervallo delle lunghezze d'onda assorbite dalla molecola (i picchi di assorbimento dei pigmenti fotosintetici sono forti nella regione del visibile). I pigmenti principali delle piante superiori sono le clorofille e i carotenoidi. Nei cloroplasti non sono liberi in soluzione ma ancorati a membrane e organizzati in complessi di pigmenti.

Quando gli elettroni saltano all'orbitale successivo (stato eccitato) e torna indietro può fornire luce o calore. Con energia luminosa gli elettroni possono saltare anche molto lontano; con tanta energia un elettrone può saltare tanto lontano da essere strappato dall'atomo (non viene più attirato dal nucleo perché troppo distante). La vita è iniziata quando un organismo è riuscito a far fare questo salto all'elettrone. È il meccanismo alla base dell'organizzazione.

- **Clorofille:**

Le clorofille si presentano in forme leggermente differenti: le principali sono la clorofilla a, di colore verde-azzurro, la clorofilla b, di colore verde-giallo. Sono formate da una catena idrofobica (l'alcol fitolo a 20 atomi di C) ed un anello porfirinico idrofilo (parte attiva nell'assorbimento della luce per la presenza di doppi legami coniugati). L'anello porfirinico è costituito da 4 anelli eterociclici contenenti atomi di N che, rivolti verso l'interno, coordinano un atomo di Mg. Al trasporto di e-partecipano anche gli atomi di N. Lo spettro di assorbimento delle clorofille (a in rosso, b in verde) presenta due picchi diversi nel rosso e nell'azzurro, separati da un intervallo (500-600 nm) in cui l'assorbimento è basso. Nell'intervallo mediano assorbono i pigmenti accessori.

- **Carotenoidi: caroteni e xantofille**

Sono pigmenti di colore giallo o arancione la cui molecola ha due anelli esagonali collegati fra loro da una catena isoprenica con doppi legami coniugati. Sono idrofobici (i caroteni sono costituiti esclusivamente da C ed H; le xantofille contengono anche O nell'esagono terminale) ed il loro spettro di assorbimento ha un massimo sull'azzurro. I loro spettri di assorbimento coprono tutto lo spettro del visibile. Altra funzione dei carotenoidi è quella di proteggere la clorofilla dalla fotoossidazione, una reazione, attivata dalla luce, tra clorofilla e ossigeno atmosferico.

Un fotone assorbito da un pigmento fotosintetico va incontro a quattro possibili destini:

1. torna allo stato fondamentale e l'energia viene dispersa come calore
2. torna allo stato fondamentale emettendo energia luminosa (fluorescenza)
3. trasferisce l'energia per risonanza ad una molecola vicina. Cioè l'energia trasferita eccita un elettrone della molecola ricevente e l'elettrone eccitato della molecola assorbente originale torna allo stato fondamentale. In questo modo i quanti di luce che cadono in un qualsiasi punto sono trasferiti ai siti fotochimicamente reattivi.
4. Trasduzione dell'energia: l'eccitazione dell'elettrone cambia drasticamente l' E° di riduzione del pigmento che dunque perde elettroni (si ossida) molto più facilmente riducendo un accettore di elettroni. La trasduzione di energia luminosa in energia chimica è 'l'evento fotochimico' ed è la base della fotosintesi.

Assorbimento ed emissione della luce da parte dei pigmenti fotosintetici:

L'assorbimento di energia luminosa avviene sbalzando un e ad un livello di energia più alto. Se questo elettrone fotoeccitato passa ad un accettore si ha una reazione redox con trasformazione della energia luminosa in energia chimica.

FOTOSINTESI: FASE LUMINOSA

In questa fase si possono distinguere essenzialmente tre tipi di processi

1. Eccitazione dei pigmenti fotosintetici
2. Trasporto degli elettroni fotosintetici
3. Fotofosforilazione

La clorofilla svolge due ruoli nella fotosintesi:

1. è coinvolta nell'assorbimento e nel trasferimento dell'energia luminosa ai centri foto reattivi attraverso il trasferimento di energia per risonanza
2. partecipa agli eventi fotochimici di trasformazione dell'energia luminosa in energia chimica.

Unità fotosintetica:

I pigmenti fotosintetici sono ancorati con le code idrofobiche allo strato lipidico delle membrane. Una unità fotosintetica è formata da un'antenna di centinaia di molecole di clorofilla che assorbono la luce più una coppia di molecole di clorofilla a fotochimicamente attiva: il centro di reazione. Tutte le cellule fotosintetiche posseggono un tipo di fotosistema. I batteri fotosintetici ne posseggono uno mentre i cianobatteri e gli eucarioti hanno due fotosistemi: il fotosistema I (PSI) ed il fotosistema II (PSII). Il PSI ha clorofille che assorbono a 700 nm (P700) ed il PSII ha clorofille che assorbono a 680 nm (P680). Entrambi sono dimeri della clorofilla a. La clorofilla è organizzata nelle membrane tilacoidali in tre complessi:

- 1) complessi che catturano la luce : le antenne;
- 2) PSII: che ossida l'acqua producendo O₂ e trasferisce gli elettroni ad una catena di trasporto che: a) accoppia PSII e PSI; b) pompa protoni attraverso la membrana
- 3) PSI: riduce il NADP⁺ a NADPH

Trasformazione di E luminosa in E chimica:

Le clorof. nei complessi che raccolgono la luce hanno proprietà diverse dalle clorof. libere
Clorof. isolata, quando eccitata, E ass. viene rilasciata sotto forma di fluorescenza o calore

Clorof. nei complessi, quando eccitata,

- E perduta quasi nulla;

- si verifica trasferimento di E ad una molecola vicina che a sua volta diventa eccitata, mentre la prima ritorna allo stato basale.

Trasf. di E per risonanza: Quando l'E raggiunge la clorof.a del centro di reazione:

1. un e- viene portato dall'eccitazione in un orbitale a più alta E;
2. quindi passa ad un accettore di e- vicino (che fa parte della catena di trasporto degli e- dei cloroplasti);
3. la clorof. senza un e- acquista carica +, l'accettore con un e- in più acquista una carica -;
4. l'e- perso dal centro di reazione viene rimpiazzato da un donatore di e- che diventa carico positivamente. L'eccitazione prodotta dalla luce causa separazione di carica e dà inizio a una serie di reazioni di ossido-riduzione.

Nella membrana tilacoidale sono presenti i due complessi fotosensibili (PSII) e (PSI) e due complessi multiproteici: il citocromo cyt (bf6) ed l'ATP sintetasi che catalizza la sintesi dell'ATP



Schema Z:

"schema Z" riassume i passaggi fondamentali della fase luminosa della fotosintesi. Lo schema è diviso in due segmenti, uno per ogni fotosistema:

- il primo segmento (quello alimentato dal fotosistema II) e comprendente il PSII ed il Cytbf6 riguarda la fotolisi dell'acqua e la produzione di ATP (e viene perciò detto "segmento ATP"),
- il secondo (alimentato dal fotosistema I) riguarda il destino finale degli elettroni e la produzione di NADPH.

Il fotosistema II è il primo anello della catena di eventi della fotosintesi:

- P680: indica il dimerico di clorofilla che assorbe nel rosso a 680 nm
- D1 e D2 sono le subunità del centro di reazione. Plastochinolo mobile
- Gli e- sono trasferiti dal P680 alla feofitina e successivamente a due molecole di plastochinone QA e QB.

- P680+ è ridotto da Z, un residuo di tirosina, nella subunità D1.
- L'ossidazione dell'acqua da parte del complesso MSP.
- CP43 e CP47: proteine leganti clorofilla a.

Scissione dell'H₂O:

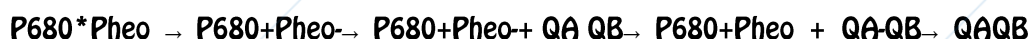
Dopo il trasferimento dell'e-, per eccitazione da parte della luce, il centro di reazione del PSII (il P680) manca di un e- (cioè è diventato positivo). La riduzione delle molecole d'acqua nello spazio interno dei tilacoidi serve a rimpiazzare gli elettroni persi dal PSII.



Il PSII usa perciò l'H₂O come donatore di e-: il cuore del sistema per l'ossidazione dell'H₂O è un costituente del fotosistema II, un complesso contenente ioni Mn nel suo sito catalitico, ossidato dal P680+ in una reazione a 4 stadi di ossidazione diversi.

P680 è diventato positivo, quindi tende a prendere l'elettrone e a tornare indietro. Questo elettrone viene dalla ionizzazione del manganese, il quale a sua volta è poco stabile e tende a prendere un elettrone dalla scissione di acqua. Il manganese però è manganese 4+, quindi cede al P680 4 elettroni. Infatti l'ossigeno passa da stato di ossidazione -2 (acqua) a 0 (O₂). È la luce che strappa un elettrone al P680, facendolo diventare positivo. Per questo il manganese è un micronutriente essenziale per le piante. In suoli basici infatti, dove il manganese precipita, ci sono problemi nella nutrizione delle piante.

Trasferimento di un elettrone dal centro di reazione al plastochinone:



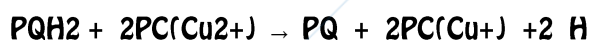
Formazione del plastochinolo: $\text{QA}^- \text{QB}^- \rightarrow \text{QAQB}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{QAQBH}_2$ (Molecola riducente, cioè 'carica' di elettroni)

Ossidazione del manganese: $\text{P680}^+ + \text{Z} \rightarrow \text{P680} + \text{Z}^+ \rightarrow \text{P680} + \text{Z}^{++} \text{Mn} \rightarrow \text{Z}^+ \text{Mn}^+ \rightarrow \text{Z}^{++} \text{Mn}^{++}$

Riduzione dell'acqua: $\text{Mn}^{++} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

Sistema di trasporto degli e- tra PSII e PSI:

Questo passaggio rimpiazza l'e- perduto dal PSI. Un fotone colpendo il PSII spinge un edal centro di reazione del PSII a un livello più alto di energia. Questo e- è trasferito all'altra parte attraverso un sistema di trasporto elettronico, dove è rilasciato al PSI, rimpiazzandolo lo spazio vuoto lasciato dal suo precedente e- perso.



Questi processi producono un gradiente protonico attraverso la membrana e la riduzione della PC (che trasporta poi elettroni al fotosistema I). L'energia chimica che si accumula in queste fasi è usata per la sintesi di ATP (fotofosforilazione non ciclica).

Un fotone colpendo il PSI spinge l'edella clorofilla P700 ad un livello energetico più alto. L'e- viene successivamente accettato dal segmento-NADPH del sistema di trasporto elettronico, il quale usa una parte della sua energia per ridurre il NADP+ dello stroma a NADPH. Ferridossina: proteina con atomi di Fe e S legati in una complessa struttura a gabbia.

Riassumendo : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NADP}^+ + 10\text{H}^+\text{stroma} \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{NADPH} + 12\text{lume}$

La reazione completa richiede l'assorbimento di 4 fotoni, uno per ciascun elettrone ceduto dall'acqua.

Formazione di ATP grazie al gradiente elettrochimico transmembrana.

Sintesi chemiosmotica dell'ATP:

Con il procedere del trasporto degli e-, la (H+) nel lume interno dei tilacoidi va aumentando, mentre nello stroma rimane bassa. Si crea un gradiente di concentrazione (la (H+) all'interno dei tilacoidi diventa anche mille volte > a quella dello stroma) associato ad un'energia potenziale che è in grado di compiere un lavoro. La membrana dei tilacoidi è impenetrabile per questi ioni, tranne che in corrispondenza della ATP-sintetasi: la rapida diffusione di H+ nello stroma cede l'energia potenziale associata al gradiente di concentrazione all'ATP-sintetasi, che la utilizza immediatamente per formare nuove molecole di ATP. Il meccanismo con il quale la fosforilazione di ATP è accoppiata alla diffusione di ioni idrogeno secondo il gradiente di concentrazione è detto "chemiosmosi". N.B. Perché il sistema funzioni, è necessario che l'acqua venga scissa nello spazio interno dei tilacoidi.

Riassumendo, il flusso degli elettroni nelle membrane dei tilacoidi ha convertito l'energia luminosa in due forme:

- Poter riducente (NADPH) che sarà successivamente usato nella fissazione del carbonio.
- Gradiente di H+ attraverso la membrana dei tilacoidi.

La generazione di questa riserva di H+ e la sua utilizzazione per alimentare la sintesi chemiosmotica di ATP, insieme vengono chiamate fosforilazione fotosintetica (o fotofosforilazione). Una parte dell'energia fotonica è immagazzinata in legami fosfato ad alta energia presenti nella molecola dell'ATP, tramite l'azione della ATP-sintetasi conosciuto con il nome di fattore accoppiante (ATP-sintetasi CF0-CF1). Viene attuato un trasporto di elettroni non ciclico in grado di ossidare l'H₂O ad O₂ e di ridurre il NADP+ a NADPH. I pigmenti fotosintetici antenna assorbono la luce e trasferiscono l'energia a complessi clorofilla-proteina specializzati (=centri di reazione).

FASE OSCURA

Nella fase oscura della fotosintesi ATP e NADPH. H^+ forniscono l'energia e il potere riducente necessari per la riduzione di CO_2 a glucosio. Negli organismi fotosintetici avviene la riduzione della CO_2 a carboidrati con consumo di NADPH e ATP. La sintesi dei carboidrati negli organismi non fotosintetici richiede un precursore con almeno tre atomi di C a st. di ox. < della CO_2 (es piruvato nella gluconeogenesi).

Le reazioni della fase oscura: ciclo di Calvin

Ciclo di Calvin (o ciclo C3) si compie in tre tappe: Carbossilazione o fissazione, riduzione e rigenerazione. Avviene nello stroma nel quale sono presenti in forma solubile gli enzimi che partecipano alle 13 reazioni. Si fissa il CO_2 al doppio legame C=O (si passa da C5 a C6); C6 si rompe in 2 e da 2 molecole di fosfoglicerato. Ora si ha una trasformazione che porta alla gliceraldeide 3-fosfato da cui o si sintetizza il glucosio o si riforma la molecola di partenza della fotosintesi. Per formare una molecola di glucosio (C6) si deve far girare il ciclo 6 volte, per fissare 6 CO_2 .

1. Carbossilazione: Avviene la condensazione di CO_2 con il ribuloso 1,5-bisfosfato (RUBP) per formare due molecole di 3-fosfoglicerato (3-PG); la reazione è catalizzata dall'enzima RUBPc (Rubisco). (saper scrivere intermedio)

$CO_2 + \text{ribuloso 1,5-bisfosfato} \rightarrow \text{intermedio a 6 atomi di carbonio} \rightarrow 2 \text{ (3-fosfoglicerato)}$

RuBisCO: Ribuloso 1,5 bisfosfato, carbossilasi/ossigenasi

- Enzima a struttura quaternaria (L8S8) formata da 8 subunità grandi (55kDa) e 8 subunità piccole (14kDa)
- L'aminoacido basico nel sito attivo dell'enzima è la LYS. Le piante producono quantità enormi di questo enzima: rappresenta circa il 25% del materiale enzimatico presente nei cloroplasti e circa il 50% di quello presente nello stroma. È la proteina più abbondante sulla terra, che permette la vita.

La RuBisCo è necessaria in grandi quantità perché ha una bassa attività specifica. È l'anello di congiunzione quantitativo tra i pool del carbonio organico ed inorganico della biosfera.

2. Riduzione: Il 3-fosfoglicerato viene prima fosforilato ad acido 1,3-bisfosfoglicerato tramite l'ATP prodotto dalle reazioni luminose, e poi ridotto a gliceraldeide 3-fosfato utilizzando il NADPH generato durante le reazioni luminose. Sono le reazioni inverse della glicolisi: entrambe reazioni reversibili con $\Delta G \cong 0 \text{ kJ/mol}$. Il carbonio fissato, come gruppo carbossile, è ridotto alla forma aldeidica che poi permetterà la condensazione aldolica e la sintesi di carboidrati a più elevato numero di atomi di carbonio. I triosi possono essere convertiti in amido nei cloroplasti e conservati per successivi usi o esportati nel citosol e convertiti in saccarosio. Il CO_2 è diventato il COOH in alto alla molecola, cui si lega il P.

3. Rigenerazione del ribuloso 1,5 bisfosfato (reazioni 4-13). Parte della gliceraldeide 3-fosfato è convertita a diidrossiacetone fosfato (vedi glicolisi). Attraverso la catalisi di una aldolasi la gliceraldeide 3-fosfato ed il diidrossiacetone fosfato formano fruttosio-1,6-bisfosfato (vedi glicolisi). Il fruttosio 1,6-bisfosfato è convertito in fruttosio-6-P dalla fruttosio bisfosfatasi che libera un Pi facilmente (vedi glicolisi). La transchetolasi trasferisce un gruppo a due atomi di C, contenente il carbonio chetonico, prima al gruppo prostetico dell'enzima e poi a un aldoso accettore. Si forma così il primo carboidrato a 5 atomi di C (lo xilulosio 5-fosfato).

La gliceraldeide 3 fosfato viene prodotta 12 volte (2 per ogni giro): 2 molecole vengono usate per formare il glucosio, le altre 10 si usano per riformare il composto iniziale. Il fruttosio 6fosfato ha 6C, ma noi vogliamo ricreare il ribuloso (5C), tramite un enzima si stacca quindi il gruppo a 2C che viene attaccato al gruppo chetonico della gliceraldeide3fosfato. Si forma la prima molecola di uno zucchero a 5C (xilulosio5fosfato). Poi eritroso (4C) si lega alla quarta molecola (diidrossiacetone fosfato) e forma una molecola a 7C che si spezza e forma altre 2 molecole a 5C. Infine si torna al ribuloso 5fosfato, ossidando: si trasferiscono 2C del 7C a un 3C: si ottengono 2 molecole di 5C.

Si vuole ottenere il gruppo chetonico sul secondo C, ci arriva per risonanza: si invertono chetone e ossidrile. Tramite spesa di atp, 1 P si attacca anche al primo C e si forma ribuloso1,5bifosfato (molecola di partenza). Le attività degli enzimi chiave del ciclo di calvin sono coordinate dai prodotti della fotosintesi. Questi enzimi rispondono direttamente all'attivazione luminosa. Quando l'energia luminosa è disponibile per generare atp e nadph per la fissazione della CO₂ il ciclo di calvin va avanti. Al buio quando l'atp ed il nadph non possono essere prodotti la fotosintesi si ferma.

Per sintetizzare: l'equivalente di una molecola di zucchero esoso vengono fissate 6 molecole di CO₂ utilizzando 18 ATP e 12 NADPH -> 3 di ATP e 2 molecole di NADPH per ogni molecola di CO₂ fissata.

Reazione netta: $6 \text{ CO}_2 + 12 \text{ H}^+ + 18 \text{ ATP} + 12 \text{ NADPH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 12 \text{ NADP}^+ + 18 \text{ ADP} + 18 \text{ Pi}$

Il ciclo di Calvin consuma 3 ATP e 2 NADPH per ogni molecola di CO₂ fissata e converte tre molecole di CO₂ ed una di fosfato in un trioso fosfato

ΔG oss NADPH = 217.4 kJmol⁻¹

ΔG idrolisi ATP = 29.3 kJmol⁻¹

Per organizzare 6 CO₂ servono 12 NADPH e 18 ATP (12 x 217.4) + (18 x 29.3) = 3136 kJmol⁻¹. Energia liberata dall'ossidazione di 1 mole di Fruttosio (glucosio) = 2813 kJmol⁻¹. Resa energetica dell'organizzazione mediante ATP e NADPH = 2813/3136 = 90 %. Il 90% di energia contenuta in nadp e atp è immagazzinata nel glucosio (o nel fruttosio). Questa energia serve alla pianta per crescere e riprodursi.

Elementi nutritive**MACROELEMENTI • AZOTO • FOSFORO • POTASSIO;****MESOELEMENTI • CALCIO • MAGNESIO • ZOLFO;****MICROELEMENTI • FERRO • MANGANESE • ZINCO • RAME • COBALTO • MOLIBDENO • BORO • SELENIO • CLORO...**

Di ogni elemento ci sono frazioni solubili, frazioni labili, riserve non disponibili o disponibili molto lentamente. La frazione labile può essere quella scambiabile, adsorbita, organicata; a seconda dell'elemento. Tutti i processi che partono dal solubile e vanno verso la riserva non disponibile sono i processi di immobilizzazione; i processi inversi sono quelli di mobilizzazione. Quando si fanno aggiunte al suolo, si aggiungono nutritivi tramite residui vegetali, animali, pioggia, falda, vento, fertilizzazioni. Perdite avvengono per: assorbimento, lisciviazione, erosione e denitrificazione.

Le reazioni che avvengono tra fase solida e soluzione sono:

Solubilizzazione -> precipitazione; adsorbimento -> desorbimento. (fillosilicati, ossidi di Fe e Al, sostanze umiche). K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, P.

Mineralizzazione \Leftrightarrow organicazione (Sostanza organica) N, S, P.

La concentrazione della soluzione del suolo è regolata da: natura della fase solida, capacità di scambio cationico, quantità di sostanze umiche, pH, contenuto di acqua/ O_2 (Eh), attività microbica, attività antropica.

Variazione della disponibilità di elementi nutritivi al variare del pH del suolo. La disponibilità può diminuire:

- a causa di variazioni nella solubilità;
- a causa di fattori costituzionali, dovuti cioè al tipo di substrato ed ai processi pedogenetici che hanno portato all'alcalinizzazione od all'acidificazione del suolo.

Azoto

È un ciclo legato alla vita, alla produzione vegetale e animale. N_2 può essere fissato da azotofissatori, convertito in ammoniaca che si trasformerà in ione ammonio che può essere assimilato da piante per fare forme organiche dell'azoto (alfachetoglitarato+ammonio per dare nitrato.) Si può ora ossidare a nitrito e nitrato, o in condizioni aerobiche può tornare ad essere N_2 . I residui animali e vegetali vengono mineralizzati da batteri e funghi per ridare ammonio che ricomincia il ciclo. L'azoto è essenziale per tutti gli organismi viventi per la sintesi di amminoacidi, nucleotidi ed acidi nucleici. N_2 ha s.o.= 0, ammonio=-3, nitrato e nitrito = +3, amminoacidi = -3. Quindi è una catena di ossidoriduzione. Azoto è molto presente in atmosfera e in idrosfera; una quantità limitata sta nelle piante, negli animali e nel suolo (so). Azoto utile alla vite sta nella so del suolo e le riserve stanno in acqua e atmosfera.

- N dopo C, O e H è l'elemento contenuto in maggiore quantità nei vegetali che lo assumono dal suolo essenzialmente in forma ammoniacale e/o nitrica.
- Il contenuto totale di N del suolo è $\approx 0,1-0,3\%$, la concentrazione di NH_4^+ e NO_3^- è bassa, la maggior parte dell'azoto è presente nel suolo in forma organica. La più importante è quella amminica che si ritrova in amminoacidi, peptidi, proteine, amminozuccheri...
- Le piante convertono l'azoto assorbito in numerosi composti organici, prevalentemente proteine, che vengono successivamente utilizzati dagli animali. Piante ed animali con la loro morte restituiscono N organico al suolo dove viene mineralizzato e rimesso in circolo.

Azoto del suolo è essenzialmente in forma organica (>95%). Meno del 5% è presente come ammonio o nitrato. Ione ammonio è maggiore dove è maggiore la CSC del suolo.

PROCESSI BIOLOGICI CHE REGOLANO IL CICLO DELL'AZOTO NEL SUOLO

- 1) Fissazione biologica: L'azoto molecolare (N_2) atmosferico è trasformato in NH_4^+ e poi organicato.
- 2) Mineralizzazione: L'azoto organico, compreso quello umico, viene lentamente idrolizzato ad NH_4^+ da microrganismi eterotrofi. il tasso di mineralizzazione della SO nel suolo dipende da tempo di dimezzamento del materiale, da quanto O si ha a disposizione, dalla vita microbica. è elevato se c'è tanto ossigeno (suolo ben aerato), la temperatura media è ragionevole, se il pH è subalcalino, se la SO è ben umificata (C/N =10). un tasso di mineralizzazione normale è del 2-4%.

FISSAZIONE BIOLOGICA

- Fissazione libera (1-50 kg/ha* ν): riduzione fotosintetica dell'azoto (batteri fotosintetici, o batteri eterotrofi come Azospirillum);

•Fissazione di tipo associativo (10-200 kg/ha* ν): necessitano di carboidrati e di composti fortemente riducenti (tipici della rizosfera: Azotobacter e Clostridium), forniscono azoto alle piante solo alla loro morte;

•Fissazione simbiotica (50-400 kg/ha* ν): Rhizobium: ottengono i carboidrati dalla pianta e rendono disponibile per la pianta circa il 90% dell'azoto che fissano.

Fissazione industriale (inventata dai tedeschi nella prima guerra mondiale per scopi bellici e poi usata per scopi agronomici): $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ • H_2 : riducente •200-500 °C •150-200 atm

•Catalizzatore a base di ox-Fe

Fissazione biologica: $N_2 + 8 Fd(Fe-S)_{rid} + 10H^+ + 16 ATP \rightarrow 2NH_4^+ + 8 Fd(Fe-S)_{ox} + 16 ADP + 16 Pi + H_2$

$\Delta G^\circ = -33,5 \text{ kJ/mol}$

•Sostanza riducente \rightarrow ferredossina Fd(Fe-S) o flavodossina •Sorgente di energia \rightarrow (ATP)
•un enzima \rightarrow la nitrogenasi.

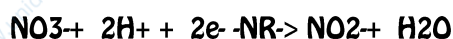
L'entità della fissazione è legata alle condizioni nutrizionali della pianta:

- Regime idrico
- Disponibilità di ossigeno
- Disponibilità di carbonio organico
- Disponibilità di P e K
- pH.

Destino dell'azoto assimilato: L'azoto è, in genere, assimilato dalle piante e dai microrganismi come NO_3^- o NH_4^+ . ammonio ad alte concentrazioni è tossico e quindi viene immediatamente assimilato (trasformato in aa e proteine). Il nitrato è spesso la principale forma di N assorbita. Può essere trasportato tal quale nello xilema. Viene poi ridotto ad ammonio nei tessuti per essere assimilato.

L'ammonio è assorbito dalle cellule radicali secondo gradiente elettrochimico, che deve essere ripristinato con estrusione di protoni: acidificazione del mezzo. L'ammonio ad alte concentrazioni è tossico: è immediatamente assimilato a livello radicale e trasportato sotto forma di amminoacidi o ammidi. Ciò provoca un maggior richiamo di fotosintati alle radici.

Riduzione del nitrato: Il nitrato come tale non viene introdotto nei composti organici, ma deve essere prima ridotto ad NH_4^+ attraverso un processo a due fasi. Nel citosol il NO_3^- viene ridotto per via enzimatica (Nitrato Riduttasi: NR) a NO_2^- che successivamente nei plastidi viene ulteriormente ridotto ad NH_4^+ .



Il primo passaggio nella via di assimilazione del nitrato è la sua riduzione a nitrito, il NADH o il NADPH (riduzione fotochimica del nitrato) servono come agenti riducenti nella reazione con consumo di un protone.

Assimilazione dell'ammonio: L'ammonio prodotto dalla nitrato riduttasi è poi fissato su scheletri carboniosi. L'assimilazione dell'ammonio, nelle piante superiori, avviene a opera della o della glutammato deidrogenasi e della glutammina sintetasi. La glutammina e il glutammato così formati fungono da donatori di gruppi amminici in numerose reazioni biochimiche, come le sintesi di aminoacidi, acidi nucleici, clorofille e altri metaboliti azotati. (vedi reazione slide pag 10)

Reazioni di transaminazione: L'Asparagina sintetasi è un dimero con due subunità identiche da 160 kDa e si trova nel citosol di foglie e radici e nei noduli azoto fissatori. L'asparagina è un composto chiave per il trasporto e l'accumulo di azoto a causa della sua stabilità e rapporto N/C (2/4).

Le piante assimilano l'azoto inorganico in aminoacidi di trasporto dell'azoto: glutammato, glutammina, aspartato e asparagina. Questi a.a. sono usati per trasferire l'azoto dagli organi di origine ai tessuti di deposito e per costituire le riserve. L'azoto assimilato nel glutammato e nella glutammina è efficientemente distribuito nel metabolismo della pianta, in quanto questi a.a. forniscono l'azoto per la biosintesi di altri a.a., di acidi nucleici e altri composti azotati. Alternativamente, l'azoto assimilato nel glutammato e nella glutammina può essere incorporato nell'aspartato e nell'asparagina. L'aspartato è un a.a. metabolicamente reattivo che serve come donatore di azoto in numerose reazioni catalizzate da aminotransferasi; l'asparagina è metabolicamente inerte e serve soprattutto come trasportatore di azoto e composto di riserva. Glutammato, glutammina, aspartato e asparagina sono i principali a.a. traslocati nel floema di moltissime specie vegetali. Analogamente, vengono sintetizzati tutti gli aminoacidi costituenti le proteine.

INTERFERENZE NELLA SINTESI DELLA GLUTAMMINA (meccanismo chiave per erbicidi): La glutammina sintetasi è un enzima che svolge un ruolo chiave nel metabolismo azotato: permette l'assimilazione dell'azoto ammoniacale proveniente dalla nitrito riduttasi o da altri processi quali, ad esempio, le reazioni di deaminazione. Vari composti, per la loro somiglianza strutturale all'acido glutammico, possono inibire competitivamente la glutammina sintetasi: si legano al sito attivo di questo enzima in modo irreversibile. L'inibizione della glutammina sintetasi ad opera del glufosinate avviene con un meccanismo che comporta la formazione di un complesso irreversibile enzima-glufosinate-fosfato al quale l'ammoniaca non può più legarsi. La tossicità è dovuta:

- mancanza di un composto quale la glutammina, essenziale per la transaminazione di α-chetoacidi;

•accumulo di ammoniaca che determina il blocco della fotosintesi.

Mineralizzazione: L'azoto organico, compreso quello umico, viene lentamente idrolizzato ad ammoniaca da microrganismi eterotrofi. •Proteolisi •Ammonificazione •Nitrificazione •Denitrificazione.

PROTEOLISI: L'azoto presente nelle proteine e negli acidi nucleici viene rilasciato sotto forma di R-NH₂

Sost.org ----> R-NH₂ + CO₂ + energia

AMMONIFICAZIONE: Idrolisi dei gruppi R-NH₂. R-NH₂ + H₂O ----> NH₃ + R-OH + energia

L'ammonio prodotto dalla mineralizzazione o apportato al suolo con la fertilizzazione, se non è utilizzato dai vegetali, può essere:

1. adsorbito dalle superfici colloidali del suolo:

NH₄⁺ (fissato) ⇌ NH₄⁺ (scambiabile) ⇌ NH₄⁺ (in soluzione)

La quantità di ammonio fissato dipende dalla presenza di illite e vermiculite

2. utilizzato dai microrganismi eterotrofi per la decomposizione di altra sostanza organica.

3. convertito biologicamente in nitriti e nitrati.

NITRIFICAZIONE : Ossidazione dell'ammoniaca a nitrato ad opera di batteri aerobi obbligati (Nitrosomonas, Nitrobacter):

$2\text{NH}_4^+ + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$

$2\text{HNO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$

DENITRIFICAZIONE: Riduzione del nitrato ad azoto o ammoniaca ad opera di batteri anaerobi (Bacillus denitrificans)

$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- (\leftarrow \text{NH}_3) \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$

Fissazione degli ioni ammonio:

- Nei suoli coltivati, 5 -10% dell'azoto totale è presente si accerta come ammonio fissato.
- Lo ione NH₄⁺, può essere fortemente adsorbito dai minerali argillosi 2:1 e ceduto solo lentamente a piante e microrganismi.
- A questo processo, denominato fissazione dell'ammonio, sono anche riconducibili le minori quantità di ioni NH₄⁺ presenti nelle acque di drenaggio rispetto al contenuto di nitrati.

- La natura della matrice litologica, la tessitura, il contenuto di argilla, il tipo di minerali argillosi, la saturazione in potassio definiscono la capacità di suoli diversi di fissare l'ammonio.

Fosforo

P è una risorsa limitata: Riserve di P Totali $\approx 10^{18}$ ton; Econ. sfruttabili $\approx 20 \cdot 10^9$ ton.

Dal 1920 al 2000 il consumo di ton/anno di P è aumentato moltissimo. Il 60% delle riserve di P stanno in Marocco. Si sono aperte miniere di P in Egitto. Le esportazioni di P sono più basse dell'efficienza del fertilizzante fosfatico. Si è tolto P dalle miniere per arricchire i suoli dei Paesi ricchi. La pressione per il P è elevatissima nel mondo. Il genere umano ha P per 70-80 anni. Dura così poco perché i Paesi del terzo e del quarto mondo si stanno sviluppando. Alcune miniere non attualmente sfruttabili diverranno economicamente sfruttabile. Non è pensabile di non fare nulla e avere ancora P nei prossimi secoli. Infatti una forte pressione sulla ricerca per usare meglio il P che c'è già in circolo. Gli umani consumano ed espellono lo stesso quantitativo di P, quindi sarebbe utile recuperare P dai reflui urbani. Anche gli animali funzionano in questo modo, quindi si deve recuperare anche il P dei reflui zootecnici. In alcuni Paesi separano la parte liquida da quella solida, perché è più facile separare P da parte liquida. Gli olandesi sono molto avanti in questo, riescono a sintetizzare fosfato di magnesio dai reflui x venderlo come fertilizzante. È meglio usare ciò che non è estratto dai giacimenti.

P Totale nel suolo = 100-3000 mg/kg; P in soluzione 0.3-100 $\mu\text{mol L}$; Fabbisogno per il vegetale = 20-40 kg/ha.

La solubilità del fosforo dipende da proprietà e gestione del suolo. Il P viene sottratto alla vita, ma se viene trasferito di suoli alle acque x lisciviazione o erosione è il principale responsabile dei problemi di eutrofizzazione delle acque. Si formano tante alghe e un lago può "morire", visto che le alghe usano tutto o e non ne resta a disposizione per i pesci. Pessimo impatto sulla possibilità di alimentazione della zone o sul turismo e le attività ricreative. È un danno alla catena alimentare. Per lisciviazione il fosforo si muove in forma solubile (H_2PO_4^- o HPO_4^{2-}), per erosione si muove come particella di argilla con su assorbito il fosfato trasferita superficialmente (aspetto limaccioso dei corsi d'acqua).

Il Fosforo è un macro elemento ma il suo contenuto nelle piante è < di quello di N, K e Ca. Al contrario dell'N, che ha diversi stati di ox e può essere perduto per volatilizzazione e dilavamento, il P nel suolo ha solo st.ox = +5 ed è poco mobile nel suolo. La sua facilità a formare composti poco solubili e l'elevata capacità di adsorbirsi sulla fase solida sono la causa principale della sua scarsa mobilità e della sua scarsa disponibilità del P per le piante. Nel sistema suolo-pianta-animale il P è presente nel suolo per più del 90%. Il P è indispensabile per tutte le forme di vita: è costituente di RNA e DNA, trasferisce

energia sotto forma di ATP (o UTP, CTP, GTP) e ha funzione strutturale (fosfolipidi nelle biomembrane).

Per la nutrizione della pianta il P può essere suddiviso in:

P in soluzione: frazione piccola, molto variabile, costituita da fosfati solubili

P in forma labile: P associato alla fase solida o trattenuto sui colloidi in equilibrio con il P in soluzione (è legato alla fase solida, ma può andare in soluzione)

P in forma non labile: P insolubile, che è rilasciato molto lentamente nella forma labile

Inoltre la sostanza organica del suolo contiene P: quando è mineralizzata rilascia P in soluzione che a sua volta è coinvolto nell'equilibrio fra P solubile e trattenuto.

La pianta è in grado di assorbire solo il fosforo in soluzione. (vedi figura pag 6) Il fosforo può essere presente nel suolo per origine naturale o perché viene aggiunto dall'uomo sotto forma di fertilizzanti o di scorie industriali e civili; viene perduto dal suolo per effetto di processi di ruscellamento ed erosione. Un suolo con pH superiore a 7 ha in soluzione ca e mg, in un suolo con pH basico il fosfato di Ca ha prodotto di solubilità basso e il fosforo precipita. In suolo acido sono dominanti al e fe: i fosfati di al e fe (variscite e strengite e apatite) che precipitano. L'ideale è intorno a pH 6,5 (subacidi: sufficientemente bassi da non avere carbonati).

Forme di P coinvolte nei processi di solubilizzazione/precipitazione: I fosfati inorganici che si trovano nel suolo sono sali poco solubili di Ca (suoli neutri ed alcalini), Al e Fe (suoli acidi). i composti più rappresentativi contenenti sono: idrossiapatite, variscite e strengite. Dunque il suoli acidi il P con il Fe o l'Al ed in suoli basici con il Ca.

Natura chimica del P organico: glucosio esafosfato che si lega facilmente ai minerali del suolo (IHP). al posto dei gruppi ossidrilici ha gruppi fosfato, 4 di questi, si legano agli ossidrilici di superficie dei minerali argillosi, saturandoli. inoltre il fosforo è presente in queste forme: Monoesteri (inositol fosfati) >50%, Acidi nucleici ≈ 2%, Fosfolipidi ≈ 5%, Fosfoproteine, Polimeri ad elevato peso molecolare, Acidi teicoici (polimeri glicerolfosfato aventi catene laterali costituite da amminoacidi o carboidrati), ATP. Circa il 40% del P è in forma non identificata!

Si accumula come monoestere, in particolare IHP perché gli altri composti sono rapidamente degradati. Nel suolo c'è 2% di acidi nucleici, fosfolipidi 5% e monoesteri più del 50% (grande differenza rispetto a batteri piante e funghi perché l'acido nucleico viene "mangiato dai microrganismi", IHP invece si accumula nel suolo, gli altri composti sono rapidamente degradati). IHP è detto anche fitina ed è la molecola che viene accumulata nei semi e ingerita per l'alimentazione degli animali. Se non hanno fitasi nell'organismo IHP esce dai reflui, arriva sul suolo, dove si adsorbe sulla fase solida. Questo fosforo così formato non è disponibile per le piante.

Adsorbimento/desorbimento: inner sphere: lo ione si lega direttamente alla superficie della fase solida ($H_2PO_4^-$ ossidi di Fe: si forma un legame diretto O-P e un altro legame diretto O-P con ossidrilile dall'altra parte, può avvenire anche con ossidi di Al); può essere Legame bidentato per scambio di ligandi con due gruppi OH contigui (mononucleare o binucleare). Legame monodentato per scambio di ligandi con un gruppo OH. i monodentati sono più reversibili dei bidentati.

Tutte le molecole che hanno il gruppo PO_4^- possono adsorbirsi sulla superficie solida del suolo nello stesso modo. Se ne adsorbe poco o tanto in funzione della % di superfici ossidrilate (fessitura, più sui minerali argillosi). L'entità dell'adsorbimento dipende dalla tessitura: più il suolo è argilloso più l'adsorbimento è importante. In un esperimento a suoli diversi sono state addizionate quantità identiche di P inorganico, calcolandone l'adsorbimento. Se il suolo è sabbioso ci sono pochissimi siti OH- in cui legarsi. Se il suolo è argilloso ce n'è pochissimo in soluzione. suoli a tessitura diversa hanno risposta alla fertilizzazione molto diversa. Facendo lo stesso esperimento aggiungendo IHP, onvece di P inorganico: il rapporto tra i risultati è simile, ma IHP si spalma completamente sull'argilla. Ogni 4 fosfori adsorbiti 2 sono più esterni, ma sempre legati. Stesso esperimento aggiungendo DNA: situazione intermedia tra P inorganico e organico.

L'entità dell'adsorbimento dipende dal pH perché al variare del pH cambia sia la carica della fase solida (superfici a carica variabile) sia la carica dell'anione (dissociazione di protoni). adsorbono di più i fillosilicati 1:1. una goethite di sintesi in equilibrio con dose di fosforo a pH diversi, si aggiunge il fosfato in diversa dose: aumentando il pH si hanno ossidrilili in più e gli equilibri si spostano verso HPO_4^{2-} e poi verso PO_4^{3-} (sempre più cariche negative su P). abbassando il pH gli equilibri si spostano verso H_3PO_4 . a pH intorno a 4 si ha il max dell'adsorbimento. a pH 10 per formare il legame si deve superare la barriera elettrostatica repulsiva. in suolo a pH acido si hanno precipitazione e adsorbimento molto favorito su superfici ossidrilate del suolo. a pH basici conta di più la precipitazione. per fare adsorbimento con legame covalente si espelle una molecola di acqua.

Nel suolo non avviene mai un processo alla volta: Fosfato, IHP, citrato, ossalato, carbonato... competono per gli stessi siti di adsorbimento. Si cerca di capire se conta l'ordine degli addendi o no. Su goethite è stato messo IHP o IHP e P inorganico contemporaneamente o prima uno poi l'altro. In quest'ultimo caso qualcosa si modifica sui siti: fosforo inorganico, citrato e carbonato colmano i siti di adsorbimento. Se invece arrivano insieme il IHP satura tutto per primo. Quindi quando si fertilizza il suolo con il P bisogna capire la capacità di adsorbimento nel mio suolo (curva di adsorbimento, difficile e costosa da realizzare). Sono stati fatti diversi lavori per i suoli dei diversi Paesi, per avere valori cui riferirsi nelle analisi di routine. Dove c'è molta SO, ossidi di Fe e Al rimangono poco cristallizzati. La quantità massima di P adsorbito è stimabile determinando Fe estraibile in ossalato, Al estraibile in ossalato, e facendone la media.

Il P si accumula nella frazione argillosa che è la frazione di suolo più soggetta fenomeni di ruscellamento e/o erosione. suoli trattati in modo diverso adsorbono P in modo diverso. se durante pioggia o irrigazione viene trasferito particolato superficiale si trasferisce particolato fine che si

deposita sul fondo del corso di acqua, in situazioni anossiche, e ossido di Fe si riducono a Fe²⁺ e ciò rende solubile il P.

Conseguenze delle reazioni a carico del P sul ciclo biogeochimico, sulla disponibilità per i vegetali e sull'ambiente. Il P oggi è meno disponibile perché ne è andato molto nelle acque. Nel corso delle migliaia di anni i suoli da apatitici diventano suoli in cui il P è legato al Fe in forma occlusa.

Al di sopra di 18 ppm la produzione agricola non cambia in seguito ad aggiunte. All'aumentare del P Olsen aumenta il P adsorbito e aumenta la quantità di P in soluzione. Fino a quando la concentrazione di P Olsen non supera i 60 ppm, la concentrazione di P in soluzione è bassa; sopra i 60 ppm si ha un aumento repentino in suolo argilloso (change point). Il punto del change point cambia a seconda della tessitura. Oltre il change point la produzione è alta, ma si accumula P nelle falde. Nei suoli argillosi è facile azzeccare il punto giusto, per suoli sabbiosi non è così facile. Bisogna tendere al minimo del danno ambientale. In tanti suoli piemontesi ci sono più di 20 ppm di P Olsen, ma la proporzione sta diminuendo. Le risaie hanno P Olsen nel rango tra 20 e 80 ppm, che a seconda della sommersione sta in un modo o nell'altro.

Suoli anomali

4. Suoli acidi:

Cause di formazione:

- Naturali:
 1. Lisciviazione delle basi
 2. Mineralizzazione della Sostanza organica
 3. Attività delle radici: respirazione, essudati radicali, assorbimento di cationi
 4. Ossidazione di minerali (es: pirite)
- Antropiche:
 1. Concimazione (NH₄⁺, urea, KH₂PO₄)
 2. Asportazione del raccolto

Problemi nutrizionali:

- Scarsa presenza di: Ca, Mg, K
- Insufficiente disponibilità di P e Mo e minore rendimento dei fertilizzanti fosfatici
- Eccesso di Al, Mn e metalli pesanti

- Minore attività dei batteri azoto-fissatori
- Scarsa attività micorrizica
- Aumento dei parassiti vegetali fungini
- Accumulo di acidi organici non degradati dai microrganismi

5. Suoli Salini :

I suoli salini sono presenti nelle zone aride e semiaride (10%):

- le scarse precipitazioni non riescono ad allontanare i sali formati durante la pedogenesi
 - si accumulano negli orizzonti superficiali notevoli quantità di sali solubili per risalita capillare da falde poco profonde Vengono definiti sali solubili tutti i composti chimici con solubilità più elevata di quella del gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pari, a 0°C , a 2.41 g/L . La maggior parte dei sali solubili sono costituiti da:
 - Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} (K^+ , NH_4^+) • Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- (NO_3^- , CO_3^{2-})
- CaSO_4 ha il 20,9% di solubilità in acqua a 20°C .

I suoli salini sono caratterizzati da:

- L'elevata concentrazione in sali mantiene i colloidi flocculati: il suolo è in genere ben strutturato
- Nella stagione secca si formano efflorescenze bianche in superficie (Sali precipitati)
- Ridotta crescita vegetale: le radici assumono acqua con difficoltà
- Tossicità da B (meno facilmente da Na o Cl)
- Sbilanciamento nutrizionale: carenza di Ca e Mg

I suoli sodici e salino-sodici sono caratterizzati:

in presenza di acqua:

- dispersione della frazione colloidale,
- scarsa organizzazione strutturale,
- alterato rapporto tra fase solida e fase liquida e gassosa

in condizioni di aridità:

- formazione di crosta superficiale molto resistente che può inibire la germinazione dei semi
- carenza, per insolubilizzazione, di Fe, Cu, Mn,
- inibizione dell'assorbimento radicale del calcio,
- grave inibizione dell'attività microbica.

Le piante tollerano in modo diverso valori elevati di ESP.

I suoli anomali hanno particolari problemi di fertilità. I suoli acidi hanno pH inferiore a 5.5, quindi sono più acidi del normale. Si possono formare per cause naturali o antropiche; per cause naturali può capitare che le basi liscivino verso il basso, l'alluminio va a ricoprire i siti di scambio e a basificare. La mineralizzazione della SO è un processo acidificante. L'attività delle radici, dovuta alla respirazione,

emette CO_2 e asporta cationi, calcio, magnesio e potassio, quindi acidifica il suolo. Gli essudati radicali tendono ad acidificare (acido citrico, acido malico,...). Si ha acidificazione quando si ha ossidazione; l'ossidazione del solfuro a solfato, ad esempio, forma dei protoni per bilanciare e quindi dà origine ad acido solforico, acidificando il suolo. Anche le pratiche antropiche possono essere acidificanti: asportazione del raccolto (si asportano basi e sui siti di scambio vanno a mettersi H e Al, se non si restituiscono basi). L'uso di letame, sovescio e uso di composti biologici sono pratiche acidificanti: si favorisce la mineralizzazione della SO. Si ha una tendenza naturale, antropicamente, all'acidificazione dei suoli e bisogna tenerne conto. I suoli a pH acido hanno problemi nutrizionali: saturazione acida elevata e conseguente saturazione basica bassa (poco calcio, magnesio e potassio). Il fosfato è poco disponibile nei suoli acidi perché tende a precipitare come fosfato di Fe e Al e viene adsorbito sui ossidi di Fe e Al; il massimo desorbimento del fosfato è a pH 4 o 5. La SO non viene mineralizzata bene a pH acidi e il fosforo organico non viene mineralizzato rapidamente. Il molibdeno dà un anione molibdato (MoO_4^{2-}); nei suoli acidi si hanno problemi di disponibilità di molibdato. Il ciclo dell'azoto a un certo punto comprende un enzima che ha bisogno di molibdeno. C'è tanto Al nei suoli acidi perché gli idrossidi di Al sono più solubili a pH acidi; è analogo il discorso per il biossido di manganese. (Reazione che dimostra scarsa disponibilità di P nei suoli acidi? Reazione che dimostra eccesso di Al nei suoli acidi? Questa reazione nei suoli acidi è spostata verso dx). Ci sono altri problemi nutrizionali: gli azotofissatori sono meno efficienti e quindi si ha una minor fissazione di azoto, si hanno più parassiti fungini, perché i funghi stanno meglio in acidità. Si hanno quindi in soluzione possibili accumuli di acidi che possono causare tossicità. I funghi spesso danno origine a problemi patologici. Ci sono parecchie patologie fungine specifiche delle situazioni di suoli acidi.

I suoli acidi sono un problema, ma un altro problema molto diffuso nel mondo, in altre zone climatiche è la salinità. I suoli acidi sono tipici di zone dove piove poco. I suoli salini si formano dove il clima è arido e dove l'acqua tende a risalire dalla falda verso la superficie, per flusso di massa si muove quindi la soluzione del suolo nella sua interezza. Tendono a risalire quindi anche i Sali che si accumulano in superficie. Il 10% dei terreni del mondo hanno problemi di salinità e questo numero tende a salire a causa dei cambiamenti climatici. Le scarse precipitazioni non riescono ad allontanare i Sali. I Sali si possono allontanare solo con la pedogenesi; se non succede si accumulano negli orizzonti superficiali. 360g di NaCl si sciolgono in un L di acqua. I Sali come il solfuro di mercurio hanno solubilità dell'ordine di 10^{-27}M , quasi niente. I Sali solubili sono quelli che si sciolgono più del gesso e danno origine a suoli salini. La maggior parte dei Sali solubili hanno sodio, potassio, ammonio, calcio e magnesio; questi ultimi 2 devono essere legati a nitrati, bicarbonati e cloruri. Sodio e cloruro che sono bivalenti rendono Sali meno solubili. I monovalenti danno Sali più solubili. Il cloruro di calcio è il sale che viene messo sulle strade per evitare che si formi il ghiaccio, perché è solubile. I suoli salini hanno un'elevata concentrazione nella soluzione, il doppio strato è molto compresso e i colloidi flocculano. Le particelle di argilla si attaccano e quindi si perde la struttura nella stagione secca, nella quale si formano florescenze bianche in superficie, cioè cristalli compattati. Le radici assumono acqua con difficoltà: l'osmosi funziona a rovescio. Solo le piante grasse hanno concentrazione saline cellulari più elevate quindi si salvano un po'. Si ha anche tossicità da boro, un acido debole. la soluzione di acido bórico viene usata per lavare gli occhi o il sedere dei neonati. Laddove c'è tanto NaCl c'è tanto boro, che è necessario per le piante. Ma la soglia tra necessità e tossicità è molto stretta. C'è molto sodio e potassio e quindi si hanno squilibri. I suoli salini possono essere peggiori se sono salino-sodici. I suoli salini hanno tanti Sali solubili; se questi sono Sali di sodio (monovalente defloculante) il doppio strato si espande e si ha scarsa struttura e bassa microporosità. I pori si intasano e le piante soffrono di problemi dovuti ad una scarsa struttura del suolo. I suoli salino-sodici hanno pH basico, ma superiore a

8.6. Quando il sodio domina si forma carbonato di sodio, perchè c'è tanta CO_2 in giro. In questi casi si ha formazione di crosta superficiale, carenza per solubilizzazione di Fe, Cu e Mn. Si diminuisce l'assorbimento radicale del Ca ed è anche inibita l'attività microbica. Le piante tollerano in modo diverso valori elevati di Esp (saturazione sodica %). Quando il sodio entra nel doppio strato I colloidi deflocculano. In Piemonte non si hanno suoli salini o salino-sodici, ma nel resto del mondo è un problema grave. Si devono avere indicatori per capire la salinità del suolo. Le misurazioni fatte sono semplici: del pH ad esempio. Un suolo non salino ha pH minore di 8.5 e ha una % di saturazione sodica inferiore al 15%. Un suolo non salino ha una conducibilità elettrica minore di 4 dS/m e una soluzione con pochi Sali, che quindi conduce poco la corrente elettrica. Per sapere se un suolo è salino, in modo semplice, si può fare la pasta satura: aggiungere acqua al suolo finchè non diventa una papetta lavorabile, ci si infila dentro un elettrodo; se la conducibilità è minore di 4 decismens per metro non è salino. Se il suolo è salino, ma non sodico, la conducibilità elettrica è maggiore di 4, il pH è minore di 8.5, la ESP è minore del 15%! L'unica differenza è che conduce molto. Un suolo sodico ma non salino ha ds/M minore di 4, ESP maggiore del 15% e pH maggiore di 8.5; conduce molto, ha pH alto e saturazione sodica alta. Il pH è sopra a 8.5 quando si ha carbonato di sodio. La saturazione sodica è elevata dove c'è sodio. Sodio sui siti di scambio/numero di siti di scambio= saturazione sodica. Il rapporto tra la concentrazione di ione monovalente e la concentrazione di ione bivalente è uguale a una costante del monovalente in soluzione/concentrazione del bivalente in soluzione (equazione di capon). Quando i suoli sono salino-sodici o lo stanno diventando, se li si vuole coltivare, bisogna irrigare per far lisciviare i Sali; così si fa in Israele. Normalmente dove c'è questa tendenza è estremamente importante la qualità delle acque irrigue. Esp è quindi un indice della qualità delle acque; non si possono usare acque con salinità elevata per irrigare! Esistono trasformazioni matematiche che rendono possibile passare dall'equazione di Capon alla relazione tra Esp e sabbia. È quindi possibile sapere che se il suolo ha saturazione sodica, ad esempio del 16%, la concentrazione della soluzione in suolo del sodio è di 14. Ci sono manuali che riportano i dati di saturazione sodica in rapporto alla Esp. Quando si trova sopra il 15% di saturazione sodica ci si deve preoccupare. Il 15% in un suolo privo di calcare e con pH 6.8 non è possibile, dovrebbe avere pH superiore a 8.5! I due fatti sono legati, sarebbe un'anomalia. In clima piovoso è impossibile avere una risalita capillare che porti alla formazione di suoli sodici. Sulla costa invece ce lo possiamo aspettare un suolo sodico, in climi aridi o semiaridi. Il sodio può arrivare dai minerali del suolo, ma è poco probabile. Altrimenti derivano da addizioni; non si usano fertilizzanti sodici, quindi possono arrivare dall'acqua.

<Elisabetta Barberis: Elisabetta.barberis@unito.it

Due libri sono consigliati per integrare i due aspetti della rizosfera: "Fondamenti di chimica del suolo" è molto approfondito (Paolo Segui; ce ne sono molte copie in biblioteca). "Nuovo biochimica agraria patron" e "introduzione alla biochimica di leninger".

(Devi sapere azoto fosforo potassio 138utrit magnesio e gli altri 138utritive. Sapere la composizione dell'atmosfera: azoto, ossigeno, composizioni percentuale. Sapere come passare dalla ppm al %. Sapere le leggi dell'equilibrio chimico. Nello scritto c'è una domanda sulle biomolecole. Proporzioni, logaritmi. Comprensione del significato di un'equazione e utilizzo dei grafici. Capacità di leggere una tabella. All'esame ci saranno problemi da fare. In aula si fanno tutti gli esercizi tipo che ci saranno all'esame. Ci sarà anche una tabella da commentare. In aula sarà già stato fatto. Prima domanda dell'orale a nostra scelta. Prepararsi un argomento e renderlo interessante.)>