

ANNALI

DELLA FACOLTÀ DI AGRARIA DELL'UNIVERSITÀ

_____ SASSARI _____

DIRETTORE: P. BULLITTA

COMITATO DI REDAZIONE: P. BRANDANO - P. BULLITTA - P. DEIDDA
M. GREPPI - L. IDDA - F. MARRAS - G. PALMIERI - A. VODRET

S.I.T.E.

Società Italiana di Ecologia

S.I.S.S.

Società Italiana della Scienza del Suolo

ATTI DEL CONVEGNO DI STUDI SUL

CICLO BIOGEOCHIMICO DEI METALLI NEL SUOLO

SASSARI 1 - 2 Aprile 1993 • Aula Magna - Facoltà di Agraria

Comitato organizzativo:

P. MELIS - Università di Sassari
P. NANNIPERI - Università di Firenze
G. SANESI - Università di Firenze

Segreteria organizzativa:

G. PILO - Dipartimento di Scienze Ambientali
Agrarie e Biotecnologie Agroalimentari
Viale Italia, 39 - 07100 SASSARI

studi sassaresi

ORGANO UFFICIALE
DELLA SOCIETÀ SASSARESE DI SCIENZE MEDICHE E NATURALI



FATTORI DEL SUOLO CHE INFLUENZANO LA DISPONIBILITÀ DEI METALLI PER LE PIANTE

Pietro MELIS⁽¹⁾

RIASSUNTO

La conoscenza delle interazioni fra metallo e componenti del suolo risulta di fondamentale importanza per poter valutare la disponibilità di oligoelementi per le piante, la mobilità e la potenziale pericolosità dei metalli per il suolo e per le falde idriche. In questa relazione vengono discussi i principali fattori che influenzano l'equilibrio ed i meccanismi di interazione fra i metalli ed i costituenti del suolo più attivi nei processi di assorbimento.

Parole chiave: Metalli, Suolo.

SUMMARY

Soil factors affecting the availability of metals to plants

The knowledge of the interactions between metals and soil components is of great importance to evaluate the availability of the trace elements to plants as well as the potential danger of metals to soil and water beds. The main factors affecting the equilibrium and interaction mechanisms between metals and the most active soil constituents in the absorption processes are discussed in this paper.

Key words: Metals, Soil.

⁽¹⁾ Professore associato di Chimica del suolo, Dipartimento di Scienze Ambientali Agrarie e di Biotecnologie Agro-Alimentari, V.le Italia 39 07100 Sassari. Tel. 079/229212
Ricerca finanziata nell'ambito dell'intesa Università - Regione Sardegna.

INTRODUZIONE

Il tema assegnatomi è di tale vastità che non è possibile esaurirlo compiutamente, pertanto verranno delineati gli aspetti più importanti, focalizzando l'attenzione sui metalli pesanti. Inoltre la necessità di una esposizione semplice mi obbliga a trattare separatamente fattori e condizioni che nella realtà del suolo agiscono contemporaneamente.

Con il termine di metalli pesanti, ormai ampiamente usato nella letteratura tecnica e scientifica, si vuole indicare un insieme di metalli e metalloidi caratterizzati da una densità $>5 \text{ g/cm}^3$ che mostrano generalmente diversi stati di ossidazione ed elevata capacità a formare complessi. Alcuni di questi metalli vengono anche indicati come elementi in traccia per riferire il fatto che in natura sono presenti in concentrazioni molto basse.

Il significato biologico della maggior parte di questi elementi è stato riconosciuto in quest'ultimi decenni: diversi metalli presenti normalmente nell'ambiente sono micronutrienti per gli organismi animali e vegetali, quando però la loro concentrazione supera precisi valori limite caratteristici per ciascun elemento, possono diventare estremamente tossici (Tab. 1).

METALLI PESANTI

Le attività antropiche influiscono sul ciclo biogeochimico dei metalli alterandolo profondamente: l'iniziale concentrazione di metalli del suolo, derivante dai processi di pedogenesi, può, infatti, aumentare notevolmente in seguito all'immissione di metalli provenienti da sorgenti diverse quali industrie, traffico veicolare, pesticidi, fertilizzanti e ammendanti.

I metalli che arrivano al suolo, qualunque sia la loro origine, producono una modificazione del preesistente equilibrio con una ridistribuzione delle varie forme di metallo, regolata dalle condizioni del suolo.

Forme di metallo nel suolo

La conoscenza delle interazioni fra metallo e componenti del suolo risulta di fondamentale importanza per poter valutare la disponibilità di oligoelementi per le piante e la mobilità e la potenziale tossicità dei metalli: molte informazioni che abbiamo sull'argomento derivano da studi fatti su sistemi semplici, tuttavia, dalle conoscenze delle proprietà chimiche del metallo e delle componenti del suolo, è possibile trarre valide indicazioni per interpretare le interazioni nei sistemi più complessi.

Nel suolo i metalli sono distribuiti tra la fase solida: ossidi, argille, sostanza organica, biomassa vivente e la fase liquida; la loro mobilità e disponibilità per le piante varia a seconda della forma in cui si trovano (fig. 1).

La concentrazione dei metalli pesanti nella soluzione del suolo è generalmente molto bassa (10^{-8} mol/l). Su 24 diversi tipi di suolo è stato stimato che il rame, in soluzione come acquo-ione e sotto forma scambiabile, rappresenta solo 0,1-0,2% del rame totale (19). Frequentemente, in seguito all'interazione con molecole organiche semplici presenti nel suolo, i metalli formano complessi solubili, pertanto se si tiene conto anche di questa forma, il contenuto di metallo solubile in condizioni normali rappresenta 1-2 % del totale.

Tab. 1 - Classificazione degli elementi (Ep essenziali per le piante, Ea essenziali per gli animali, Tp tossici per le piante, Ta tossici per gli animali).

	E _p	E _a	T _p	T _a		E _p	E _a	T _p	T _a
Aluminium			*		Manganese	*	*	*	*
Antimony					Mercury			*	*
Arsenic			*	*	Molybdenum	*	*	*	*
Beryllium			*	*	Nickel		*	*	
Bismuth					Niobium				
Cadmium			*	*	Pt-metals			*	
Chromium		*			Selenium		*	*	*
Cobalt		*			Silver			*	
Copper	*	*	*	*	Tantalum				
Gallium				*	Tellurium				
Germanium					Thallium			*	*
Gold					Tin		*		*
Indium				*	Titanium				
Iron	*	*			Tungsten			*	*
Lanthanum					Uranium				*
Lead			*	*	Vanadium	*	*	*	*
Lithium				*	Zinc	*	*	*	*
Magnesium	*	*			Zirconium				*

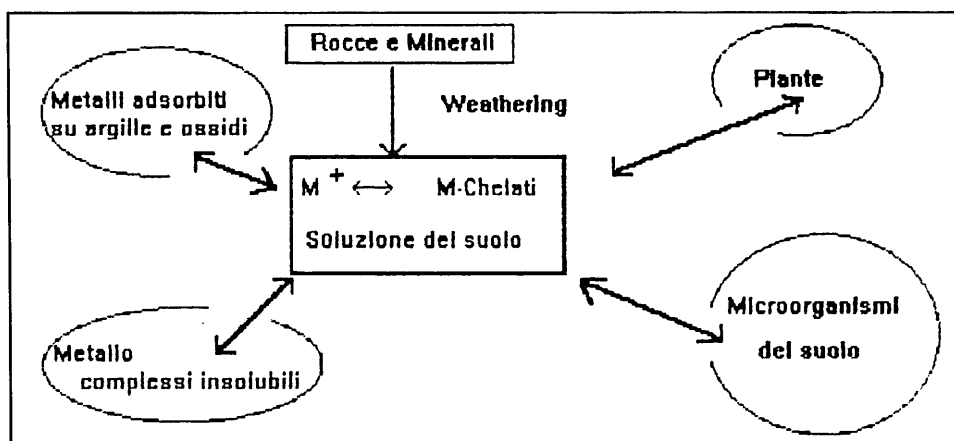


Fig. 1 - Equilibri dei metalli nel suolo.

La maggior parte del metallo si trova complessato con la sostanza organica o bloccato nel reticolo dei minerali. Poiché l'assorbimento da parte delle piante, così come la dinamica dei metalli lungo il profilo, dipende dalle frazioni più facilmente mobilizzabili, risulta particolarmente importante stabilire le condizioni ed i fattori del suolo che spostano l'equilibrio verso queste forme.

FATTORI CHE INFLUENZANO L'EQUILIBRIO

1 - Caratteristiche dei metalli

Dalla conoscenza della capacità del metallo a comportarsi come acido di Lewis, è possibile prevedere la formazione dei Metallo-complessi. Sotto questo punto di vista (Tab. 2) i metalli sono stati distinti in tre classi: a, Hard; b, Soft; c, Borderline:

- a) includono i metalli alcalino e alcalino-terrosi, lantanidi, attinidi e alluminio, sono forti accettori di elettroni e si legano a basi forti, su siti di ossigeno presenti in anioni inorganici o in gruppi funzionali delle molecole organiche. Poiché formano legami di tipo ionico, i metalli sono facilmente scambiabili e quindi mobili: la loro preferenza per i ligandi è nell'ordine $F > O > N$.
- b) metalli di transizione che legano preferenzialmente basi deboli, formano legami covalenti forti che impediscono la mobilità del metallo: l'ordine di preferenza per i ligandi è $S > N > O > F$.
- c) comprende i metalli di transizione della prima linea della tavola periodica, hanno la capacità di formare complessi stabili con numerosi ligandi, presentano grande variabilità di comportamento e risultano più simili ai metalli del gruppo b. Quando i metalli esistono in diversi stati di ionizzazione, ciascuna specie ionica si comporta distintamente.

Questa classificazione dei metalli è in accordo con la sequenza di fitotossicità: i metalli soft risultano più tossici per le piante dei borderline e degli hard.

Tab. 2 - Classificazione dei metalli in relazione al loro comportamento come Acidi di Lewis.

a	Li ⁺ , Be ²⁺ , Sc ³⁺ , Ac ⁴⁺	Na ⁺ , Mg ²⁺ , La ³⁺	K ⁺ , Ca ²⁺	Rb ⁺ , Sr ²⁺	Cs ⁺ , Ba ²⁺		
b	Ti ⁴⁺ , Cu ⁺ , Pd ²⁺	Zr ⁴⁺ , Ag ⁺ , Pt ²⁺	Hf ⁴⁺ , As ⁺	Cr ³⁺ , Cd ²⁺	Mn ²⁺ , Hg ⁺	Fe ³⁺ , Hg ²⁺	Co ⁴⁺ , Tl ⁺
Borderline	Fe ²⁺ , Rh ³⁺ , Sb ³⁺	Co ²⁺ , Ir ³⁺ , Bi ³⁺	Ni ²⁺ , Ru ³⁺ , Pb ⁴⁺	Cu ²⁺ , Os ²⁺	Zn ²⁺		

Una valutazione dell'affinità dei metalli per i ligandi viene espressa dalla costante di equilibrio che in questo caso assume il significato di costante di formazione del complesso: la sua misura consente una valutazione quantitativa dell'affinità del metallo per i ligandi e quindi è utile per predire il comportamento dei metalli pesanti nel suolo. Nel caso di equilibri multipli la costante di formazione totale sarà uguale al prodotto delle n costanti.

2 - Reazione

L'abbassamento del pH del suolo, generalmente, determina un aumento della concentrazione dei metalli in soluzione, sia per la maggiore solubilità delle fasi precipitate che per la protonazione delle superfici assorbenti. Fanno eccezione gli elementi presenti come anioni (MoO_4^{2-}) che al contrario mostrano un incremento di solubilità all'aumentare del pH. In tali condizioni viene favorita la precipitazione dei metalli sotto forma di idrossidi, carbonati e fosfati meno disponibili per le piante. L'attività degli ioni metallici in soluzione viene inoltre condizionata dalle reazioni di idrolisi del metallo. Un complesso che contiene molecole di acqua può subire idrolisi secondo lo schema:



l'acidità dell'acquione aumenta con la diminuzione del raggio ionico e con l'incremento della carica dello ione; è stata inoltre osservata una buona correlazione tra la prima costante di idrolisi del metallo e il rapporto Z/d dove Z è la carica e d è la distanza Metallo-Ossigeno. Il logaritmo della costante di idrolisi tende a crescere con l'aumentare del rapporto Z/d (1).

3 - Potenziale Redox

Lo stato redox del suolo è determinato dal contenuto di acqua e di ossigeno. Elettroni provenienti dall'attività biologica, in condizioni di sfavorevole aerazione, possono produrre la riduzione di specie chimiche e di conseguenza modificare la solubilità dei composti presenti nel suolo.

Se si esprime il potenziale redox in termini di logaritmo negativo dell'attività degli elettroni liberi nella soluzione, è possibile trattare gli elettroni come una qualsiasi specie chimica e quindi esprimere, attraverso una costante, sia gli equilibri chimici che quelli elettrochimici (23).

La somma del potenziale elettronico e del pH, $\Delta p = pE + pH$, esprime un parametro redox di notevole interesse perché lega l'attività del protone con quella dell'elettrone ciò significa che a parità di condizioni, una variazione del pH si riflette sul pE. Nei sistemi acquosi tale somma Δp varia tra 0 e 20,78 mentre nella maggior parte dei suoli il valore di Δp è compreso fra 2 e 18. Valori positivi di pE favoriscono l'ossidazione, al contrario, valori negativi indicano un ambiente riducente. A pH 7 in condizioni ossidanti il pE del suolo è compreso fra +7 e +13 mentre in condizioni riducenti varia tra -2 e -6.

Lo stato redox del suolo influenzando la condizione di ossidazione del metallo o dell'atomo legato al metallo (es. C, N, O, S) condiziona la solubilità e quindi l'attività dei metalli pesanti nella fase liquida.

RUOLO DEI COSTITUENTI COLLOIDALI DEL SUOLO NELL'ASSORBIMENTO DI METALLI

La frazione colloidale del suolo, costituita da argilla, ossidi e sostanza organica, a causa della notevole estensione superficiale e della presenza di siti elettricamente carichi, è la principale responsabile dell'assorbimento di metalli. L'assorbimento può avvenire attraverso un meccanismo che porta alla formazione di complessi tipo outer-sphere o inner-sphere. Nel primo caso si tratta di un assorbimento non specifico e risulta indipendente dalle caratteristiche individuali dei metalli eccetto che per la loro carica ionica, pertanto il legame che si forma è di tipo fisico (complessi a sfera esterna, legame elettrostatico). Nel secondo caso si tratta di assorbimento specifico in cui le caratteristiche del metallo, quali l'abilità a formare legami covalenti, numero di coordinazione ecc, condizionano il processo (chemioassorbimento, complessi a sfera interna).

1 - Adsorbimento su argilla

I minerali argillosi caratterizzati da una carica permanente negativa concorrono all'assorbimento di metalli principalmente attraverso un meccanismo di scambio ionico, i metalli coinvolti nel processo vengono adsorbiti come acquo-ioni e come cationi idrolizzati. L'adsorbimento di metalli in eccesso alla CSC delle argille, trovato da alcuni ricercatori, può essere conseguenza della precipitazione del metallo come idrossido, infatti a più bassi valori di pH gli stessi autori hanno trovato che i metalli vengono adsorbiti in quantità equivalenti alla CSC (2).

Takahashi e Imai (26) spiegano l'adsorbimento Ni e Cu in eccesso alla CSC di una montmorillonite ipotizzando un meccanismo (Fig. 2) in cui parte dei metalli adsorbiti outer-sphere sulla superficie subiscono un'idrolisi che porta alla liberazione di nuovi siti disponibili.

Un'altra spiegazione possibile che giustifichi adsorbimenti in eccesso alla CSC è che reazioni specifiche avvengano tra metalli e ossidi depositati sulla superficie argillosa: l'argilla funzionerebbe, in tal caso, esclusivamente come supporto per gli ossidi (12).

I minerali argillosi mostrano una selettività anche per l'adsorbimento dei metalli pesanti, su suoli minerali a pH 5 è stata rilevata la seguente sequenza di selettività: $Pb > Cu > Zn > Cd$, (5), questo ordine corrisponde a quello con il quale incrementa il pK del primo prodotto di idrolisi.

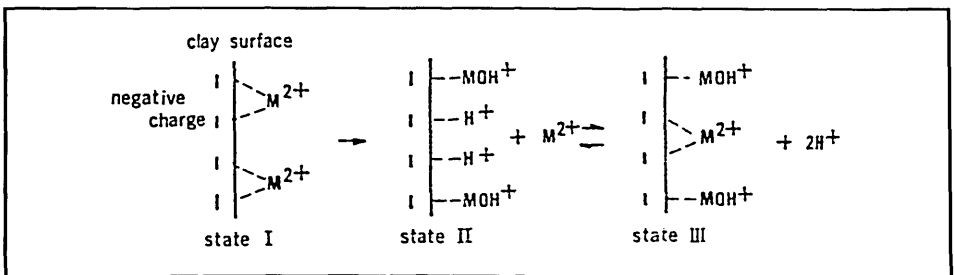


Fig. 2 - Rappresentazione schematica di meccanismi di adsorbimento.

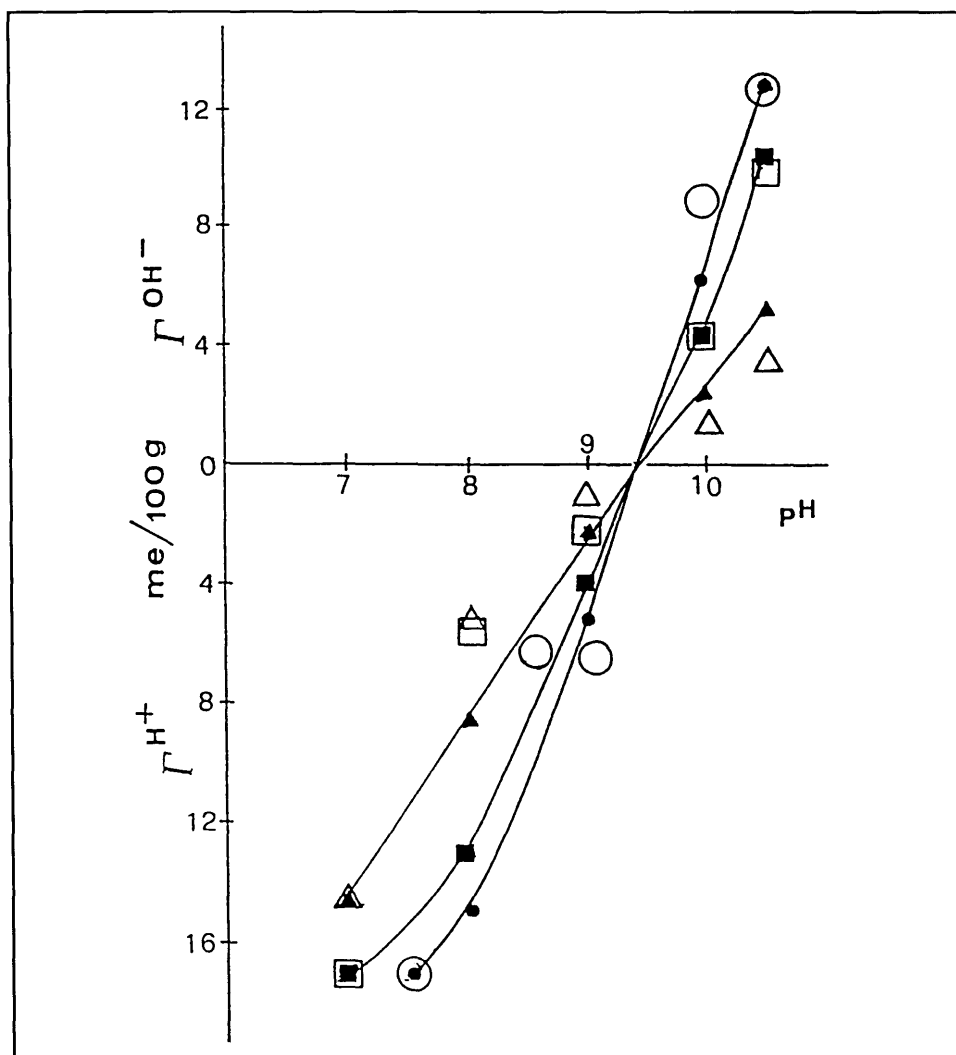


Fig. 3 - Curve di titolazione sperimentali e calcolate di Al a diversa concentrazione di KCl:
 Sperimentali: ● 1N; ■ 0.1 N; ▲ 0.01 N.
 Calcolati: ○ 1N; □ 0.1 N; △ 0.01 N.

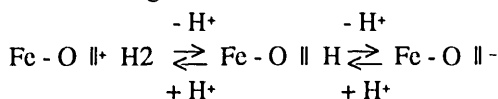
2 - Assorbimento su ossidi

Al contrario dei minerali argillosi, che mostrano sempre una carica negativa, gli ossidi presentano una carica netta variabile con il pH del mezzo. La curva riportata in fig. 3

Tab. 3 - Selettività nell'ambito dei metalli pesanti su ossidi (a) e su acidi Fulvici e Umici (b).

<i>(a)</i>			
Goethite		Cu>Pb>Zn>Cd≈Co	Forbes et al. (1974, 1976)
Goethite		Cu>Zn>Co>Mn	Grimme (1968)
Fe oxide gel		Pb>Cu>Zn>Ni>Cd>Co>Ca>Mg	Kinniburgh (1974)
Al oxide gel		Cu>Pb>Zn>Ni>Co>Cd>Mg>Ca	Kinniburgh (1974)
Silica gel		Cu>Co>Zn>Ni≈Cd≈Ca>Mg	Dugger et al. (1964)
Silica gel		Cu>Co>Zn>Ca>Mg	Wakatsuki et al. (1974)
α-Quartz		Co>Ca	James and Healy (1972)
Hydrous Mn Oxides		Cu>Co>Zn>Ni>Mg	Kozawa (1959)
Hydrous Mn Oxides		Co>Zn>Ca	Loganathan and Burau (1973)
Hydrous Mn Oxides		Mn>Zn>Ca	Morgan and Stumm (1964)
Hydrous Mn Oxides		Co≥Mn>Zn>Ni>Ca>Mg	Murray (1975)
Various Mn oxides		Cu>Co≈Zn>Ni (fast reactions)	McKenzie (1970, 1972)
Various Mn oxides		Co>Cu>Zn>Ni (slow reactions)	McKenzie (1970, 1972)
<i>(b)</i>			
<i>Humic substances</i>	<i>pH or pH range</i>	<i>Selectivity series</i>	<i>Reference</i>
Fulvic acid	3-5	Hg>Cu>Cd	Cheam and Gamble (1974)
Fulvic acid	3-4	Cu>Ni>Co>Pb>Ca>Zn>Mn	Schnitzer and Hansen (1970)
Fulvic acid	3.5	Cu>Fe>Ni>Pb>Co>Ca>Zn>Mn	Schnitzer and Hansen (1970)
Fulvic acid	5.0	Cu>Pb>Fe>Ni>Mn>Co>Ca>Zn	Schnitzer and Hansen (1970)
Humic acid	3-5	Cu>Ni>Co>Mn≥Ca	Beckwith (1955)
Humic acid	acid elution	Cu>Zn>Ca	Islam et al. (1970)
Humic acid	3-7	Cu>Zn>Ni>Co>Mn	Khan (1969)
Humic acid	4-7	Cu>Zn>Ni>Co>Mn	Khanna and Stevenson (1962)
Humic acid	≈7	Cu>Zn>Mn	Stepanova (1974)
Humic acid	3-7	Cu>Pb>Zn>Fe>Ni>Co>Mn≥Ca	Van Dijk (1971)

mostra chiaramente la natura variabile della carica superficiale degli ossidi e la sua dipendenza dalla concentrazione dell'elettrolita. La carica superficiale di questi colloidali si origina dalla associazione e dissociazione di protoni dai gruppi idrossilici superficiali secondo il seguente schema:



pertanto, in relazione al tipo di carica superficiale, i cationi possono venire attratti o respinti dalle forze coulombiane e la distribuzione degli ioni può essere descritta, per i metalli alcalini, con il modello del doppio strato elettrico (16). L'assorbimento dei metalli pesanti avviene con formazioni di complessi di tipo inner-sphere.

Numerosi studi (6) (14), infatti, hanno dimostrato l'assorbimento di metalli su ossidi a valori di pH inferiori al punto di carica zero e cioè in opposizione alle forze Coulombiane superficiali. Nella fig. 4 vengono riportati i risultati del classico lavoro di

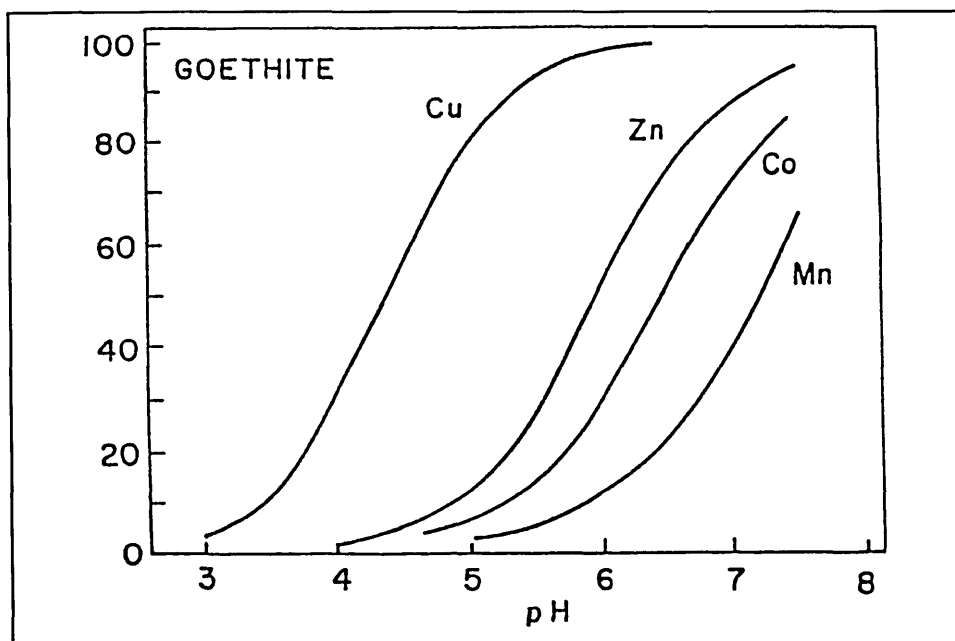


Fig. 4 - Adsorbimento di Cu, Zn, Co e Mn da parte della goethite in funzione del pH. In ciascun esperimento la concentrazione totale del metallo era 10 μ M (10).

Grimme (10) sull'assorbimento di Cu, Zn, Co e Mn su goethite con $pzc > 7$.

L'assorbimento specifico viene favorito dall'aumento della forza ionica e del pH. L'assorbimento dipende inoltre dalla specie anionica presente in soluzione (9) (17). L'assorbimento di metallo è accompagnata da un rilascio di protoni: per cationi divalenti il rapporto fra protoni rilasciati e metallo assorbito varia in relazione al metallo, all'ossido ed al metodo impiegato per la misura. L'affinità di rame, zinco, cobalto e cadmio per le superfici di goethite risulta ben correlata con il pK della prima costante di idrolisi del metallo (7), altri risultati ottenuti su idrossidi di ferro e di alluminio (15) mostrano una buona correlazione fra il pH in cui si realizza l'assorbimento del 50% di diversi metalli pesanti (Cu, Pb, Zn, Co, Cd) e il valore di pK delle costanti di idrolisi e del prodotto di solubilità dei metalli. A parità di pH di idrolisi, l'assorbimento incrementa con l'aumentare del raggio ionico del metallo (27).

Questi risultati danno indicazioni che l'assorbimento viene favorito dalla formazione di specie idrolizzate, tali specie presentano minore carica e quindi minore energia di solvatazione, pertanto, possono approssimarsi maggiormente alla superficie assorbente formando corti legami.

Le sequenze di selettività dei metalli divalenti assorbiti su ossidi di Fe, Al, Mn e Si, sono abbastanza simili: le piccole differenze trovate possono venire ragionevolmente attribuite alle caratteristiche superficiali e di carica degli ossidi, pertanto l'ordine di selettività è in questo caso largamente determinato dalle proprietà dei metalli piuttosto che dalle caratteristiche delle superfici (Tab. 3a).

Il cobalto è l'elemento che manifesta a questo proposito il comportamento più originale, infatti viene scarsamente assorbito su idrossidi di Fe e di Al e molto sugli ossidi di manganese, questo comportamento è stato spiegato da McKenzie (18) ipotizzando una ossidazione del Co^{2+} a Co^{3+} e successiva inclusione nel reticolo dell'ossido attraverso sostituzione di Mn strutturale.

Infine bisogna tenere presente che le concentrazioni di metallo usate nelle sperimentazioni sono molto più alte di quelle presenti nei suoli e in particolare sono spesso maggiori del prodotto di solubilità di idrossidi e carbonati, pertanto il processo di precipitazione, anche nel caso degli ossidi, può falsare il risultato dell'assorbimento.

3 - Assorbimento su sostanza organica

La formazione di metallo-organo complessi rappresenta il più importante meccanismo che condiziona i processi di mobilità e di accumulo dei metalli nel suolo e, di conseguenza, la distribuzione di questi metalli nelle acque profonde.

Mentre i metalli monovalenti, es Na, K, sono principalmente interessati a reazioni di scambio ionico con formazione dei corrispondenti sali (RCOOME), i cationi multivalenti hanno la capacità di formare complessi di differenti caratteristiche e grado di stabilità.

Molti ioni metallici possono accettare più di un paio di elettroni e, quindi, un corrispondente numero di atomi donatori possono venire coordinati simultaneamente, costituendo così complessi polidentati. La formazione di più di un legame impartisce al complesso una maggiore stabilità. Gli agenti chelanti maggiormente studiati, sono stati i composti ben definiti e riproducibili per sintesi, mentre nella realtà del suolo si incontrano generalmente situazioni più complesse.

Semplici molecole quali, acidi organici (A. gluconico, gallaturonico), zuccheri, polisac-

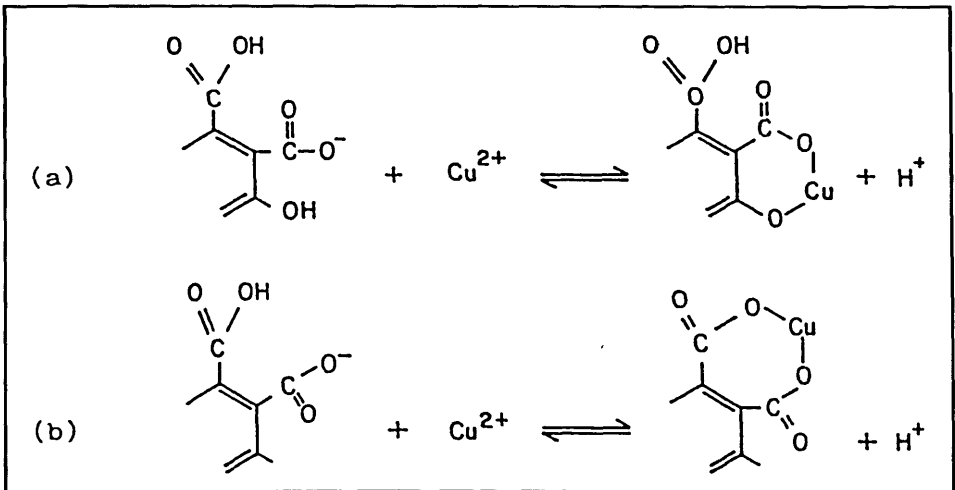


Fig. 5 - Interazione Metallo-Organica con legame tipo salicilato (a) e ftalato (b).

caridi, aminoacidi e fenoli, hanno capacità complessante e vengono prodotte nel suolo dall'attività dei microrganismi e delle piante. Alte concentrazioni si possono trovare in prossimità della rizosfera e di residui in decomposizione dove maggiore è la attività biotica. Pertanto, i metalli, che nelle ordinarie condizioni di reazione dei suoli agricoli vengono convertiti in precipitati insolubili, possono, interagendo con tali molecole semplici, formare complessi solubili e quindi disponibili per le piante: la loro formazione costituisce però anche il momento iniziale del loro trasporto verso le falde idriche.

Reazioni di chelazione

La capacità legante dei composti umici è dovuta alla presenza di ossigeno nei gruppi funzionali. Diversi ricercatori hanno suggerito due tipi principali di chelati: uno che coinvolge gruppi carbossilici e fenoli legati ad atomi adiacenti per formare un legame tipo salicilato ed un altro che prevede il coinvolgimento di due gruppi COOH per formare un legame tipo ftalato, reazioni di minore importanza coinvolgono esclusivamente il gruppo carbossilico (Fig. 5).

Durante le reazioni di complessazione si verifica generalmente una riduzione del pH dovuto allo spostamento di protoni con i metalli, (24): il numero di protoni rilasciati è variabile e dipende dal grado di ionizzazione e dal numero di siti di legame ancora disponibili per l'assorbimento.

In presenza di eccesso di ioni metallo reagenti con siti largamente protonati, per ogni ione bivalente vengono rilasciati due protoni (28). Generalmente queste reazioni sono condotte sotto condizioni di acidità modesta, in tal caso molti siti sono già ionizzati ed il rapporto H/Me (in equivalenti) si riduce a 1/2 (8) (13). I protoni liberati possono derivare da gruppi a differente acidità e da siti che non deprotonano facilmente se non in seguito alla formazione di legami metallici molto forti, es. gruppi OH fenoli (22) (24), altri protoni possono essere rilasciati a pH alcalini probabilmente per idrolisi dell'acqua coordinata rilasciata dallo ione metallo che viene complessato (25) (28).

L'incremento di assorbimento di metallo che si registra con l'aumentare del pH è quindi presumibilmente dovuto alla riduzione della competizione con gli ioni H⁺ (21). Gli studi sul grado di ionicità del legame Metallo- Carbossile nelle sostanze umiche, valutato attraverso analisi I.R., hanno evidenziato la formazione di legami covalenti: a bassi livelli di metallo assorbito, il legame diventa progressivamente più ionico come il materiale viene saturato dal metallo (20). All'aumentare della quantità di ione legato si riduce il valore della costante di stabilità, il maggiore valore di K si registra quando la concentrazione di metalli in soluzione è bassa e quindi vi è un eccesso di siti disponibili. Conseguenza di tale comportamento è che il metallo diventa progressivamente indisponibile per le piante man mano che si riduce la sua concentrazione nel suolo. Ennis e Brogan (5) confermarono tale comportamento attraverso prove di coltivazione di piante di Avena in presenza di Rame sotto forma di complesso umico: il metallo diventava progressivamente indisponibile per le piante man mano che veniva parzialmente rimosso dal complesso con estraenti chimici. Questo risultato, confermato da altri studi, suggerisce che i micronutrienti nei suoli organici possono trovarsi fortemente complessati e poco utilizzabili dalle piante. Per gli stessi motivi nei suoli acidi, ricchi di sostanza organica, gli effetti fitotossici dell'alluminio risultano molto attenuati, infatti tale elemento forma

con HF e HU complessi insolubili, non disponibili per le piante.

La stabilità dei complessi umici dipende fortemente dalla forza ionica: i mono-complessi con metalli bivalenti risultano più stabili quando la forza ionica decresce (8) (25), tale comportamento è probabilmente dovuto all'influenza che la forza ionica esercita sul grado di ionizzazione e sulla struttura colloidale della sostanza umica.

Selettività

La serie di selettività dei metalli per la sostanza umica è analoga a quella trovata da Irving e Williams (11) per i metalli di transizione nella formazione di complessi con ligandi organici diversi. La differente successione, trovata da diversi autori per ferro e manganese con Acido Fulvico (Tab. 3b), potrebbe essere dovuta al diverso stato di ossidazione del metallo. L'acido umico mostra una preferenza per lo zinco, mentre nell'acido fulvico l'analoga posizione è occupata da Ni e Fe. In generale, il differente ordine di selettività, trovato dai ricercatori, può essere causato dalle differenti condizioni sperimentali: pH, forza ionica, quantità e qualità di ligandi e tipo di metodologie usate per la valutazione della costante di equilibrio.

Gli acidi umici hanno l'abilità di ridurre le forme ossidate di certi ioni metallici, il caso più tipico è la riduzione di Fe^{3+} a Fe^{2+} ; altro interessante caso è la riduzione degli anioni MoO_4^{2-} e VO_3^- che vengono ridotti nelle forme cationiche Mo^{5+} e VO^{2+} suscettibili di essere complessate dagli acidi umici.

Solubilità

Gli acidi umici e fulvici formano con i metalli complessi a solubilità differente in relazione al grado di saturazione. Quando HF e HU sono disciolti in acqua la repulsione che si genera tra i gruppi funzionali acidi adiacenti consente una definita configurazione delle molecole, l'aggiunta di metalli e la successiva formazione di legami riduce la repulsione e provoca un collassamento delle strutture e quindi una riduzione della solubilità.

VALUTAZIONE DELLA DISPONIBILITÀ DI METALLI PER LE PIANTE.

La disponibilità di metalli per le piante viene attualmente stimata attraverso metodi basati sull'analisi delle piante o del suolo. Il primo metodo trova limitate applicazioni a causa delle difficoltà di interpretazione delle analisi; infatti, il contenuto di metalli nelle piante dipende da fattori quali specie vegetale, stadio vegetativo, tipo di organo e tessuto, condizioni pedoclimatiche e fitosanitarie, che influenzano in maniera complessa il processo di accumulo di metallo nelle piante.

La valutazione del metallo estratto dal suolo con opportune soluzioni che simulano il potere estraente delle radici, ha incontrato molto successo tra i chimici del suolo ma, purtroppo, anche in questo caso, la variabilità dei suoli e delle colture, la differente sensibilità delle specie vegetali, rendono difficile l'individuazione di valori di riferimento per le soglie di carenza e di tossicità dei metalli presenti nel suolo. Un'altra complicazione è dovuta al fatto che la fitotossicità dipende anche dalla forma chimica in cui il metallo è

presente nel suolo, sono infatti documentati i casi del mercurio, più tossico sotto forma organica e del cromo VI più tossico del cromo III.

Nonostante queste limitazioni e la necessità di usare tests chimici differenti per descrivere la condizione dei metalli in suoli di tipo diverso (es. suoli acidi e suoli calcarei), questo metodo ha incontrato ampia diffusione per la semplicità e rapidità di esecuzione.

CONCLUSIONI

Molti aspetti della problematica di ricerca sull'interazione metallo-suolo-pianta non sono stati sufficientemente studiati. Lo sviluppo di metodi attendibili di identificazione e quantificazione delle differenti forme di metallo nel suolo è un requisito essenziale per capire il destino dei metalli provenienti da sorgenti naturali o antropiche. Un altro aspetto da approfondire riguarda i tempi di persistenza delle forme di metallo nel suolo: i pochi dati presenti in letteratura riguardano esperimenti di laboratorio dove vengono utilizzate concentrazioni da 10 a 100 volte maggiori di quelle presenti nei suoli, pertanto tali risultati sono scarsamente utilizzabili per prevedere, nelle situazioni reali del suolo, l'evoluzione dei metalli nel tempo.

Un'altra area di studio da considerare riguarda l'influenza sulla dinamica dei metalli esercitata dalle interazioni fra i diversi metalli pesanti e fra questi e gli elementi maggiori. Infine è da notare che sino ad oggi è stata rivolta scarsa attenzione ruolo che le interazioni metallo-biomassa vivente del suolo (batteri, funghi, alghe, mesofauna) esercitano sulla condizione dei metalli. È auspicabile pertanto che occasioni come questo convegno odierno, favoriscano non solo lo scambio di informazioni scientifiche ma una più attiva collaborazione fra chimici e biologi del suolo per capire e definire in maniera completa i processi che controllano il comportamento dei metalli pesanti nel suolo e stabilire in quale misura l'accumulo del metallo nel suolo può costituire preoccupazione per gli ecosistemi. Si potrà così raggiungere il background necessario per elaborare linee guida utile ad evitare o contenere l'inquinamento ambientale da metalli pesanti.

BIBLIOGRAFIA

- 1) BAES C.F., MESMER R.F. (1976). *The Hydrolysis of cations*. Wiley- Interscience. New York
- 2) BINGHAM F.T., PAGE A.L., SIMS J.R. (1964). Retention of Cu and Zn by H- montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 28, 351-354.
- 3) BRUMMER G.W. (1986). *The importance of chemical speciation in environmental processes*. Dahlem Konferenzen. 169-192 Springer Verlag.
- 4) ELLIOTT H.A., LIBERATI M.R. and HUANG C.P. (1986). Competitive Adsorption of Heavy Metals by Soils. *J. Environ. Qual.* 15, 214-219.
- 5) ENNIS M.T. and BROGAN J.C. (1961). The availability of copper from copper-humic acid complexes. *Irish J. Agr. Res.*, 1, 35.
- 6) FORBES E., POSNER A.M. and QUIRK J.P. (1974). *J. Colloid Interface Sci.* 49,403.
- 7) FORBES E.A., POSNER A.M., QUIRK J.P. (1976). The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. *J. Soil Sci.* 27, 154-166.
- 8) GAMBLE D.S., SCHNITZER M., HOFFMAN I. (1970). Cu²⁺ fulvic acid chelation equilibrium in 0.1 M KCl at 25.0C. *Can. J. Chem.* 48, 3197-3204.
- 9) GESSA C., MANUNZA B., MELIS P., MICERA G. and DALLOCCHIO R. (1991). Anion dependence of Zinc Adsorption Onto Aluminum Hydroxide. *Current Perspectives in Environmental Biochemistry*, 249-256.
- 10) GRIMME H. (1968). Die Adsorption von Mn, Co, Cu und Zn durch Goethit aus verdünnter Lösungen. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 121, 58-65.
- 11) IRVING H., WILLIAMS R.J.P. (1953). The stability of transition-metal complexes. *J. Chem. Soc.* 3192-3210.
- 12) JENNE E.A. (1968). Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in Soils and water: The significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In: *Tracee Inorganics in Water*. Adv. Chem. Series No. 73. Am. chem. Soc. 337-287.
- 13) KHANNA S.S., STEVENSON F.J. (1962). Metallo-organic complexes in soil. I. Potentiometric titration of some soil organic matter isolates in the presence of transition metals. *Soil Sci.* 93, 298-305.
- 14) KINNIBURG D.G., SYERS J.K. and JACKSON M.L. (1975). Specific adsorption of trace amount of calcium and strontium by hydrous oxides of iron and aluminium. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 39, 464-470.
- 15) KINNIBURG D.G. (1974). Cation Adsorption by hydrous metal oxides. Ph.D. thesis; University of Wisconsin.
- 16) MELIS P., DIXIT S., PREMOLI A., GESSA C. (1983). Describing the adsorption of potential determining on variable charge mineral surface. *Studi Sassaresi Sez. III* 137-148.
- 17) MICERA G., GESSA C., MELIS P., PREMOLI A., DALLOCCHIO R. and DEIANA S. (1986). Zinc (II) Adsorption on Aluminium Hydroxide. *Colloids and Surfaces*, 17 389-394.
- 18) MCKENZIE R.M. (1970). The reactin of cobalt with manganese dioxide minerals. *Aust. J. Soil Res.* 8, 97-106.
- 19) MCLAREN R.G. and CRAWFORD D.V. (1973). Studies on soil Copper I. Fractionation of Copper in Soils. *J. Soil Sci.* 24, 172-182.
- 20) PICCOLO A. and STEVENSON F.J. (1982). Infrared spectra of Cu²⁺, Pb²⁺ and Ca²⁺ complexes of soil humic substance. *Geoderma*, 27, 195-208.
- 21) SCHNITZER M. and HANSEN E.H. (1970). Organo-metallic Interactions in Soils: 8. An Evaluation of Methods for the Determination of Stability Costants of Metal-Fulvic Acid Complexes. *Soil Sci.* 109, 333-340.
- 22) SCHNITZER M., KAHN S.U. (1972). *Humic substances in the environment*. Marcel Dekker, New York.
- 23) SPOSITO G. (1981). *The thermodynamics of Soil Solution*. Oxford University Press, Oxford-New York.
- 24) STEVENSON F.J., ARDAKANI M.S. (1972). Organic matter reactions involving micronutrients in soils. In: *Micronutrients in Agriculture*. Mortvedt, J.J. (ed.). Soil Sci. Soc. of America. Madison, WI, 79-114.
- 25) STEVENSON F.J. (1976). Stability costants of Cu²⁺, Pb²⁺, and Cd²⁺ Complexes with humic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40, 665-672.
- 26) TAKAHASCHI Y., IMAI H. (1983). Adsorption of Heavy Metal Cations in Monmorillonite. *Soil Sci. Plant Neutr.*, 29, 111-122.
- 27) TILLER K.G., GERTH J. and BRUMMER G. (1984a). The Sorption of Cd, Zn and Ni by Soil Clay Fractions: Procedure for Partition of Bound Forms and their Interpretation. *Geoderma* 34, 1-16.
- 28) VAN DIJK H. (1971). Cation binding of humic acids. *Geoderma* 5, 53-67.