

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



INTERAZIONE ACIDO UMICO-METALLI PESANTI IN UN SUOLO BOSCHIVO⁽¹⁾

Guido ALBERTI⁽²⁾, Alessandro CRISTINI⁽³⁾, Aldo LOI⁽⁴⁾, Pietro MELIS⁽⁵⁾

RIASSUNTO

Vengono riportati i dati analitici relativi al contenuto di metalli pesanti dell'acido umico estratto da campioni superficiali di suolo proveniente da un'area boschiva della Sardegna meridionale e le correlazioni tra il contenuto metallico del suolo e quello dell'acido umico. Inoltre viene proposto un approccio basato sull'isoterma di Langmuir per la determinazione delle costanti di stabilità dei complessi acido umico-metalli pesanti.

Parole chiave: Acido umico, Suolo, Metalli pesanti

SUMMARY

Humic acid-heavy metal interaction in a wooded soil

Analytical data on the heavy metal content of humic acid extracted from the surface soil samples of a wooded area in southern Sardinia and correlations between soil and humic acid metal content are reported. A tentative approach to the determination of humic acid-heavy metal complex stability constants, based upon Langmuir's isotherm, is proposed.

Key words: Humic acid, Soil, Heavy metal

⁽¹⁾ Lavoro eseguito con il contributo finanziario MURST 40%/1991 - Progetto Nazionale "Chimica dell'Ambiente" - Responsabile locale Prof. Guido Alberti

⁽²⁾ Professore associato. Università di Cagliari - Dipartimento di Scienze Chimiche - Via Ospedale 72, 09124 Cagliari

⁽³⁾ Professore associato. Università di Cagliari - Dipartimento di Scienza della Terra - Via Trentino 51, 09127 Cagliari

⁽⁴⁾ Professore incaricato. Università di Cagliari - Dipartimento di Scienze Chimiche - Via Ospedale 72, 09124 Cagliari

⁽⁵⁾ Professore associato. Università di Sassari - Dipartimento di Scienze Ambientali Agrarie e Biotecnologie Agroalimentari - Sezione di Chimica Agraria e Ambientale - V.le Italia 39, 07100 Sassari

PREMESSA

Nell'ambito di uno studio (1) sull'interazione tra fattori ambientali e materia organica del suolo, da campioni di suolo (orizzonti O e A), raccolti in una zona boschiva a 700 m s.l.m. della Sardegna meridionale, è stato estratto l'acido umico con i metodi consueti (6).

MATERIALE E METODO

Sui campioni di suolo e sull'acido umico è stata condotta l'analisi del contenuto di metalli pesanti mediante A.A. senza fiamma per mezzo di uno spettrofotometro Perkin Elmer 3030 con effetto Zeeman dopo digestione con acqua regia e trattamento in muffola a 400 °C.

Tutta la vetreria usata è stata condizionata con acido nitrico per eliminare ogni traccia di metallo. Tutti i reagenti usati avevano grado di purezza analitica e sono stati forniti da BDH, Merck o Aldrich-Chemie.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Nella Tabella 1 sono riportati alcuni parametri analitici che caratterizzano l'acido umico e il suolo da cui è stato estratto. L'acidità del suolo è alta a causa della presenza di materia organica i cui gruppi acidi vengono accumulati nell'orizzonte sottostante. Quest'ultimo mostra una tendenza ad aumentare la propria acidità (pH 5.3), benché la vegetazione della zona non favorisca l'acidità del suolo.

I metalli, a causa delle loro proprietà (carica elettrica, forze di Van der Waals, densità elettronica), sono facilmente assorbiti dall'argilla del suolo, da ossidi di ferro e manganese e dal quarzo. La materia organica del suolo svolge un ruolo primario, ma con molti punti ancora da chiarire, nell'interazione tra metalli e vegetazione, in particolare l'acido umico è capace di complessare i metalli pesanti attraverso gruppi idrossilici, carbossilici e solfonici anche a pH basici o neutri (5).

Nella zona esaminata le precipitazioni hanno carattere acido (2) e ciò facilita la circolazione dei metalli attraverso gli strati del suolo. L'alto potere di assorbimento e di complessazione della materia organica e dell'argilla è raggiunto, in parte, grazie al basso valore di pH che, a sua volta, favorisce il legame tra sostanze umiche e minerali argillosi attraverso ponti costituiti da cationi polivalenti (argilla-metallo-acido umico) (3) (4). Come risultato si può dire che la quantità di metallo rinvenuta nel suolo è bassa rispetto a quella depositatasi originariamente.

Nella Figura 1 è rappresentato l'andamento della concentrazione dei metalli pesanti nell'acido umico e nel suolo relativo agli orizzonti O e A.

L'andamento della concentrazione metallica è abbastanza simile nei due substrati, mentre si ha un notevole impoverimento nell'acido umico. In particolare si osserva che tra i metalli esaminati il piombo è il metallo più concentrato nel suolo, mentre è fra i meno concentrati nell'acido umico. Questo andamento è confermato nella Figura 2 in cui è rappresentato la concentrazione dei metalli pesanti nell'acido umico e nel suolo dell'orizzonte A in funzione del rapporto fra le concentrazioni metalliche nelle suddette

Tab. 1 - Dati analitici del suolo e dell'acido umico.

	Suolo orizz. O	Suolo orizz. A	Acido Umico
pH (acqua)	5.50	5.34	
C %	10.00	4.60	39.80
N %	1.8	1.00	2.60
H %			4.90
M.O. %	18.0	7.90	
C/N	5.56	4.60	15.31
Ca (meq/100g)	8.28	4.65	
Mg (meq/100g)	5.30	2.84	
Na (meq/100g)	0.45	0.15	
K (meq/100g)	0.96	0.66	
Cr (meq/100g)	0.032	0.021	0.0013
Co (meq/100g)	0.015	0.019	0.00042
Cu (meq/100g)	0.014	0.017	0.00094
Cd (meq/100g)	0.00080	0.00048	0.00004
Pb (meq/100g)	0.097	0.081	0.00029
As (meq/100g)	0.0034	0.0019	
CEC (meq/100g)	11.20	17.50	

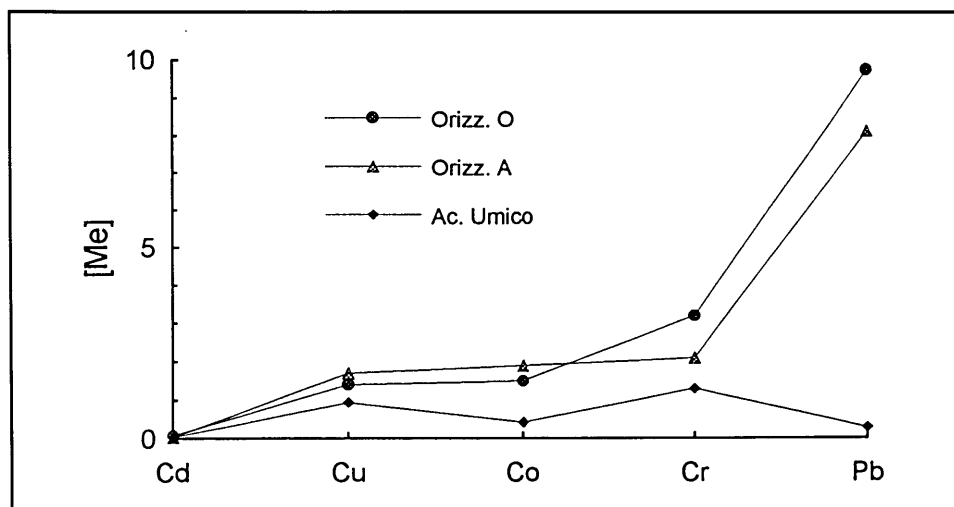


Figura 1 - Concentrazione metallica negli orizzonti O e A e nell'acido umico estratto. Le concentrazioni nei suoli sono espresse in (meq/100 g)x100, mentre nell'acido umico sono in (meq/100 g)x1000.

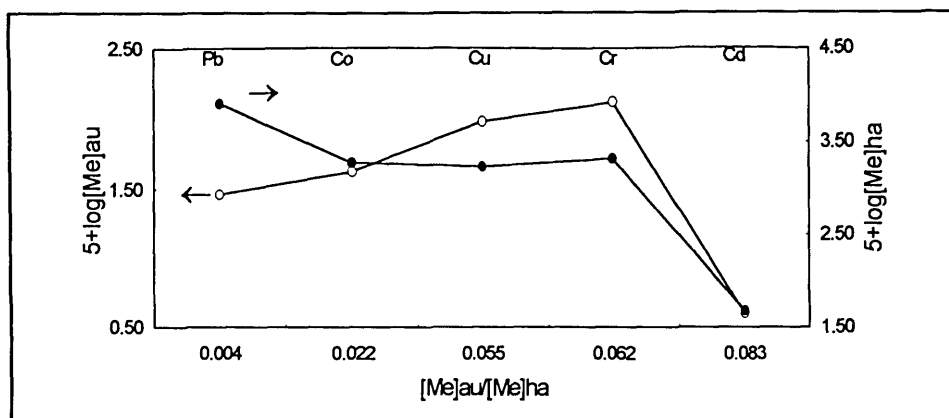


Figura 2 - Confronto fra le concentrazioni metalliche nel suolo dell'orizzonte A ([Me]ha) e nell'acido umico ([Me]au). Concentrazioni in meq/100g di suolo).

matrici. Anche in questo caso si nota che la concentrazione del piombo è la maggiore nel suolo ma non nell'acido umico.

Non si può escludere che l'alta concentrazione di piombo nel suolo possa essere dovuta a cause antropiche, mentre la sua bassa concentrazione nell'acido umico potrebbe indicare che questo metallo non viene legato preferenzialmente dalla materia organica del suolo.

L'andamento delle concentrazioni metalliche negli orizzonti O e A in funzione delle stesse nell'acido umico (Figura 3) mostra con chiarezza i rapporti che intercorrono fra il suolo e l'acido umico per quanto riguarda il contenuto metallico. Il cadmio è presente in bassa concentrazione sia nel suolo che nell'acido umico, il piombo si accumula nel suolo, il cromo sembra preferire il substrato organico, mentre rame e cobalto occupano le posizioni centrali sia nel suolo che nell'acido umico.

In Figura 4 sono riportate le concentrazioni metalliche in funzione del contenuto di carbonio nei tre substrati.

Adattando l'isoterma di Langmuir, che descrive l'equilibrio di assorbimento, ai fenomeni di complessazione di un metallo da parte dell'acido umico, stiamo mettendo a punto una metodica per determinare la costante di stabilità dei complessi acido umico-metallo pesante.

La concentrazione del metallo complessato viene determinata mediante AA flameless dopo dialisi della soluzione di acido umico e metallo.

I primissimi risultati sembrano incoraggianti come indicano i grafici che descrivono l'isoterma di assorbimento del manganese e del cadmio da parte dell'acido umico riportati in Figura 5.

CONCLUSIONI

Le interazioni tra la materia organica e i metalli del suolo sono estremamente complesse e occorrerà il lavoro di molti ricercatori per chiarirle; il metodo delle isoterme di

Lamguir sembra promettente per quanto riguarda la determinazioni delle costanti di complessazione.

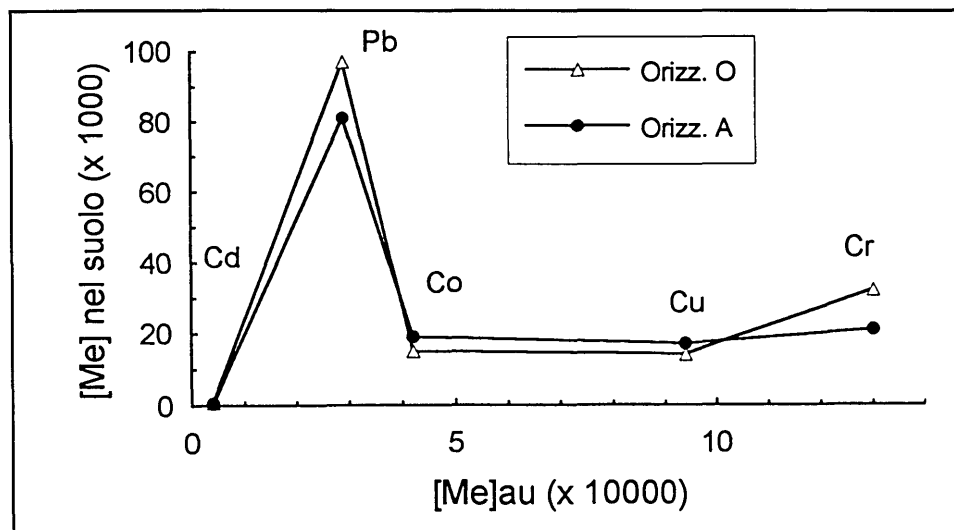


Figura 3 - Concentrazione dei metalli negli orizzonti O e A ([Me]) in funzione del contenuto metallico dell'acido umico ([Me]au). Le concentrazioni sono espresse in meq/100 g di suolo.

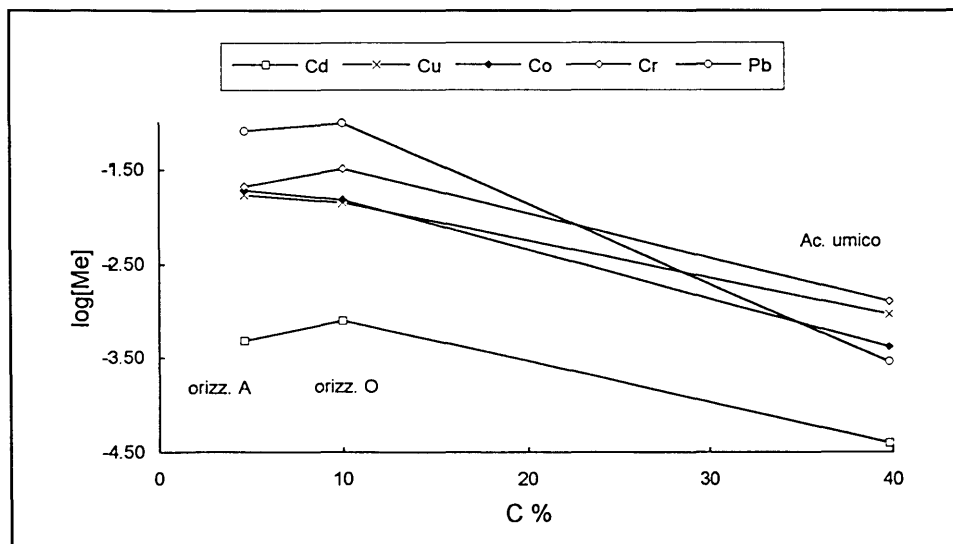


Figura 4 - Concentrazione metallica nel suolo e nell'acido umico in funzione della percentuale di carbonio (C %). Concentrazioni in meq/100 g di suolo.

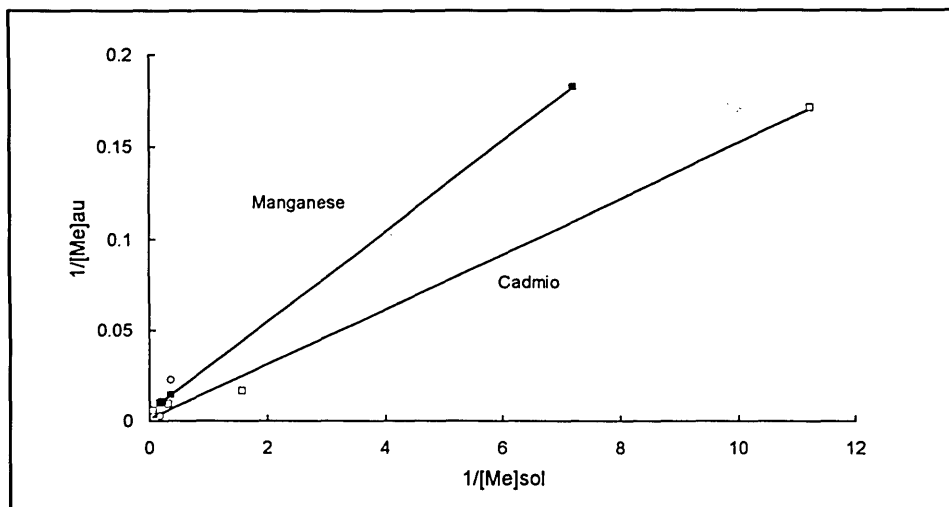


Figura 5 - Isotherme di Langmuir relative all'assorbimento di manganese e cadmio.

BIBLIOGRAFIA

- 1) ALBERTI G., CABIDDU S., CRISTINI A., LOI A., SOTGIU F. (1993) - Proceedings of HISS6, Elsevier, Amsterdam, 000.
- 2) CABOI R., CIDU R., CRISTINI A., FANFANI L., ZUDDAS P. (1992) - 7th Intern. Symp. on Water-rock Interaction, Park City, Utah, atti p. 469.
- 3) CHURCHMAN G.J., NEWMAN R.H., THENG B.K.G. (1986) - Soil Sci., 142, 262.
- 4) HAWORTH R.D. (1971) Soil Sci., 111 71.
- 5) RASHID M.A. (1985) - Geochemistry of Humic Substances, Spriger-Verlag, New York.
- 6) STEVENSON F.J. (1982) - Humus Chemistry, Wiley, New York.