

Conoscenza, conservazione e uso sostenibile del suolo: aspetti chimico-agrari

Paola Adamo^{*1}, Luisella Celi²

¹Dipartimento di Scienze del Suolo, della Pianta, dell'Ambiente e delle Produzioni Animali, Università di Napoli 'Federico II'

Via Università 100, 80055 Portici (NA)

²Dipartimento di Valorizzazione e Protezione delle Risorse Agroforestali, Università di Torino

Via Leonardo da Vinci 44, 10095 Grugliasco (TO)

Società Italiana di Chimica Agraria

Riassunto

Il suolo è una risorsa ambientale che svolge funzioni ecologiche, sociali ed economiche fondamentali per la vita, di cui è necessario garantire la disponibilità anche alle generazioni future. La gestione sostenibile di tale risorsa e la realizzazione di interventi per il suo recupero e riqualificazione ne richiedono una conoscenza approfondita. La Strategia tematica per la protezione del suolo proposta dalla Commissione delle Comunità Europee individua come principali processi di degradazione del suolo l'erosione, la diminuzione della sostanza organica, la contaminazione locale o diffusa, la salinizzazione, la compattazione, la diminuzione della biodiversità, l'impermeabilizzazione, le inondazioni e gli smottamenti. Con riferimento alla contaminazione del suolo da elementi potenzialmente tossici, è indispensabile identificare e quantificare le forme o i principali *pool-frazioni* (solubili, biodisponibili) in cui i contaminanti sono presenti nella pedosfera. Il tempo di residenza di un elemento nel suolo dipende, infatti, dalla mobilità delle sue forme predominanti. Gli studi di speciazione forniscono informazioni sulla mobilità e biodisponibilità dei contaminanti e rispondono al forte e crescente bisogno di accertare non solo il livello, ma anche il rischio/tossicità della contaminazione e gli effetti dell'applicazione di diverse tecniche di bonifica.

La degradazione del suolo è spesso associata ad una riduzione del contenuto di sostanza organica (SO), dovuta soprattutto al cambio d'uso del suolo e al riscaldamento globale. Favorire l'accumulo di sostanza organica nel suolo o contrastarne la diminuzione ha effetti positivi sulla qualità del suolo e delle acque, sulla resa delle colture, sulla biodiversità e sul clima riducendo le emissioni di gas serra dal suolo all'atmosfera. Perché vi sia un reale aumento di SO nel suolo non è sufficiente aumentarne temporaneamente il contenuto totale, ma è necessario conoscere i principali processi che provvedono alla stabilizzazione del pool organico e richiede sia un approccio a livello molecolare sia uno più multidisciplinare a livello di sistema. La riforestazione di suoli agricoli o fortemente degradati e pratiche agronomiche conservative, quali l'uso di ammendanti umificati caratterizzati da un'importante componente idrofobica, l'interramento dei residui colturali, le minime lavorazioni e le rotazioni colturali possono avere effetti benefici e aumentare i livelli di SO, grazie alla preservazione selettiva dei composti biochimici più resistenti alla degradazione, ad un più lento turnover della SO già presente nel suolo, alla protezione offerta dall'aggregazione e dall'interazione della sostanza organica con la fase minerale.

Parole chiave: contaminazione del suolo, elementi potenzialmente tossici, sequestro del carbonio, sostanze umiche, speciazione chimica, stabilizzazione del carbonio organico.

Summary

KNOWLEDGE, CONSERVATION AND SUSTAINABLE USE OF SOIL: AGRICULTURAL CHEMISTRY ASPECTS

Soil is an environmental resource and plays ecological, social and economic functions which are fundamental for the life. To guarantee its availability to future generations, soil resource needs sustainable management. The CEC Thematic Strategy for Soil Protection identifies a series of soil degradation processes or threats, which must be identified and combated. These include erosion, decline in organic matter, local and diffuse contamination, sealing, com-

* Autore corrispondente: tel.: +39 081 2539172; fax: +39 081 2539186. Indirizzo e-mail: adamo@unina.it

paction, decline in biodiversity, salinisation, floods and landslides. With respect to management of contamination with potentially toxic elements, an approach based on the identification and quantification of the various forms or, at least, the main pools, in which contaminants occur in soil, is envisaged. The residence time of an element in soil depends, indeed, by the mobility of its predominant forms. Speciation studies provide information on the mobility and biological availability of contaminants, and seek to assess not simply the contamination level, but rather the risk/toxicity of a polluted soil and to predict its reduction after application of remediation techniques.

Soil degradation is often associated with a decrease in the organic matter content, mainly caused by soil use change and global warming. Improving the accumulation of organic matter in soil or contrasting its reduction has positive effects on soil and water quality, crop yields, biodiversity and climate leading to a reduction of green-house gas emissions from soil to the atmosphere. In order to obtain a real accumulation of organic matter in soil, it is not sufficient to temporarily increase its total content, but it is necessary to favour the main processes which govern organic matter stabilization. This requires an approach at both molecular and multidisciplinary level. The reforestation of agricultural and highly degraded soils or conservative agronomic practices, such as the use of humified compounds characterized by an important hydrophobic component, the incorporation of crop residues, no-tillage, and crop rotations may have beneficial effects and increase organic matter levels, through the selective preservation of biochemical compounds more resistant to degradation, the slowing down of the turnover of organic matter already present in soil, physical and chemical protection due to aggregation and interaction of organic matter with the mineral phase.

Key-words: carbon sequestration, organic carbon stabilization, organic matter, potentially toxic elements, soil contamination, speciation.

1. Introduzione

Il suolo è una risorsa naturale sostanzialmente non rinnovabile e spesso fragile. L'aumento della popolazione mondiale (6.5 miliardi nel 2007) e dell'industrializzazione ne hanno incrementato l'uso, non più solo finalizzato alla produzione di cibo, materie prime e biomassa, ma anche di colture bioenergetiche, prodotti chimici e farmaceutici. Nel suolo vengono stoccate, filtrate e trasformate molte sostanze, tra le quali i rifiuti, l'acqua e composti contenenti carbonio. Il suolo svolge un ruolo fondamentale come riserva di biodiversità; ha funzioni di sostegno allo svolgimento delle attività umane (3.3 miliardi di persone vivono in aree urbane); è un elemento del paesaggio e del patrimonio culturale geologico ed archeologico (Lal, 2007).

Il degrado del suolo è un problema serio in Europa e la Strategia tematica per la protezione del suolo proposta dalla Commissione delle Comunità Europee individua come principali processi di degradazione: l'erosione, la diminuzione della sostanza organica, la contaminazione locale o diffusa, la salinizzazione, la compattezza, la diminuzione della biodiversità, l'impermeabilizzazione, le inondazioni e gli smottamenti (CEC, 2006). I processi di degradazione impediscono al suolo di svolgere tutta la varietà di funzioni e di servizi che normalmente fornisce agli esseri umani e agli ecosistemi; uniti al-

l'aumento delle attività industriali, allo spopolamento delle campagne e alla costituzione di grandi centri abitati senza quasi più confini, hanno contribuito a modificare profondamente il paesaggio agrario. L'ampiezza ed intensità del degrado acuisce il problema della scarsità di terra coltivata pro-capite. La sicurezza alimentare è minacciata dai processi di degradazione del suolo, con particolare riferimento ai processi di contaminazione, desertificazione ed erosione (Lal, 2009).

La strategia tematica per la protezione del suolo propone misure destinate a proteggere il suolo e a preservarne la capacità a svolgere le sue funzioni ecologiche, economiche, sociali e culturali (CEC, 2006). Le attività di ricerca sia di base, sia applicate, finalizzate ad approfondire la conoscenza del suolo e dei suoi processi di degradazione, possono contribuire in modo determinante alla formulazione di interventi e normative destinati a prevenirne il degrado, a valutarne le ricadute sugli altri ecosistemi e sulla produzione primaria, a ripristinare i suoli inquinati o degradati, a conservare ed utilizzare la risorsa suolo in modo sostenibile.

2. La contaminazione del suolo da elementi potenzialmente tossici

Con riferimento alla contaminazione del suolo da elementi potenzialmente tossici (PTEs), un

contribuito alla conoscenza del problema è stato portato dalle ricerche finalizzate ad identificare e quantificare le forme (fisiche, chimiche, mineralogiche) o i principali *pool-frazioni* (solubili, biodisponibili) in cui i PTEs sono presenti nella pedosfera (*i.e.* studi di speciazione) (Adamo e Zampella, 2008; Krishnamurti e Naidu, 2008).

Il termine PTEs comprende elementi che a basse concentrazioni sono essenziali o benefici (e.g., Cu, Mn, Mo, Se, Zn, Co, Cr, Ni, etc.) per il funzionamento e la riproduzione di microrganismi, piante e animali (incluso l'uomo). Tuttavia, ad elevate concentrazioni questi stessi elementi possono risultare tossici. Alcuni sono non essenziali (e.g., Hg, Cd, Pb) e anche basse concentrazioni di tali elementi nell'ambiente possono risultare tossiche per piante ed animali (Bolan e Duraisamy, 2003). Gli effetti negativi della presenza di tali elementi nell'ambiente suolo non si manifestano solo quando essi hanno un'origine antropica. Anche concentrazioni naturalmente elevate possono risultare tossiche (e.g. suoli su serpentino) e portare ad un adattamento delle entità biotiche a tali concentrazioni.

Nonostante il progresso tecnologico e l'introduzione di più severe normative, il problema della contaminazione del suolo da PTEs persiste e pone seri rischi alla salute degli organismi viventi e dell'uomo (Wong et al., 2006). In Europa, numerosi siti e suoli urbani, industriali ed agricoli necessitano di essere oggetto di studi finalizzati a definirne il pericolo per l'ambiente, ad individuare gli adeguati interventi di bonifica e recupero, a proporre l'uso più opportuno. L'accertamento della contaminazione e la gestione del rischio basata sulla valutazione della concentrazione totale o "pseudototale" dei contaminanti nel suolo costituisce un criterio valido per minimizzare gli effetti potenziali dei singoli inquinanti sull'ecosistema, ma non fornisce alcuna informazione sulla reale mobilità e biodisponibilità dei contaminanti. La stessa legislazione italiana attualmente vigente (Italian Ministry of Environment, 1999; D.L. 152, 2006), che definisce i limiti accettabili di contaminazione, i criteri, le procedure e le modalità di messa in sicurezza, bonifica e ripristino dei siti inquinati, tiene conto solo del contenuto totale. Tuttavia, è ampiamente sentito un forte e crescente bisogno di accertare non solo il livello, ma anche

l'impatto della contaminazione sull'ecosistema suolo (ad esempio la tossicità dei contaminanti per i microrganismi del suolo) e sugli ecosistemi limitrofi quali le acque, l'aria, le piante, gli animali e l'uomo (Gupta et al., 1996). Per la rigorosa valutazione del rischio/tossicità dell'inquinamento del suolo da PTEs e per prevederne la riduzione in seguito all'applicazione di tecniche di bonifica, è indispensabile, pertanto, identificare e quantificare le forme sotto le quali i contaminanti sono presenti nella pedosfera.

I PTEs, di origine naturale ed antropica, sono, infatti, presenti nel suolo in forme diverse che ne condizionano il comportamento e la disponibilità biologica. Nel suolo essi si accertano: (a) liberi in soluzione, (b) adsorbiti sulle superfici degli scambiatori, (c) combinati nei costituenti solidi minerali ed organici. Tra le diverse forme si stabilisce un equilibrio dinamico. In generale, il contenuto totale di ciascun PTE presente si accerta distribuito tra le differenti forme in proporzioni che variano con la natura e le quantità totali degli elementi chimici coinvolti, le proprietà e le modalità di gestione del suolo, il tipo di vegetazione, le condizioni climatiche ed il tempo.

Nella fase liquida, di frequente indicata con il termine di soluzione del suolo, i PTEs possono trovarsi come ioni semplici o complessi solubili. Essi sono prevalentemente presenti come cationi [Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Hg, Cr(III) e Co], ma non poche sono le forme anioniche [As, Se, Cr(VI), Mo e B]. Le reazioni redox, sia biotiche sia abiotiche, condizionano lo stato di ossidazione e, con questo, la mobilità, fitodisponibilità e tossicità di molti PTEs, quali Cr, Se, Co, Pb, As, Ni, e Cu (Huang e Germida, 2002; Sparks, 2003).

I PTEs liberi in soluzione rivestono nel suolo un notevole significato ecologico in quanto mobili e (bio)disponibili. Una buona "stima" di tale mobilità e (bio)disponibilità può essere ottenuta misurando la loro concentrazione nell'acqua del suolo (*soil pore water*). Tuttavia tale concentrazione dipende fortemente non solo dal livello di contaminazione del suolo e dalle proprietà del suolo, ma anche dalle tecniche utilizzate per allontanare l'acqua dal suolo ed analizzarla (Di Bonito et al., 2008). Inoltre, il volume e la composizione chimica della soluzione del suolo si modificano di continuo e rapidamente, in seguito al contatto ed interazione con

le numerose e diverse fasi solide del suolo e per effetto dell'assorbimento di acqua e nutrienti da parte delle radici delle piante.

In soluzione forme differenti possono essere caratterizzate da diversa tossicità. La complessazione con leganti inorganici (molecole di H_2O e NH_3 , ioni OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} e SO_4^{2-}) ed organici (prevalentemente gruppi metilici, carbosilici, fenolici ed amminici di costituenti organici a basso peso molecolare) sembra modificare la tossicità. Nel caso del mercurio, ad esempio, la forma metilata, il metilmercurio (CH_3Hg^+), risulta essere 10-100 volte più tossica della forma libera Hg^{2+} (Horvat et al., 2003). In suoli industriali contaminati da Hg della Val Basento (Basilicata) (Hg totale: 0-10 cm, 1.31-5.82 mg/kg; 10-40 cm, 1.72-21 mg/kg), in cui il metilmercurio rappresenta solo una piccolissima frazione del mercurio totale (rapporto CH_3Hg^+/Hg -totale nel suolo = 0.05-0.82%), l'accertamento di concentrazioni di mercurio organico e inorganico in soluzione molto basse (CH_3Hg^+ e Hg^{2+} , 0.15 e 0.30 mg L^{-1} , rispettivamente) dimostra che il metallo nei suoli studiati non è presente in forme prontamente disponibili e tossiche (Cattani et al., 2008).

La concentrazione di PTEs nella soluzione del suolo è controllata da reazioni di adsorbimento/desorbimento e di precipitazione/solubilizzazione che portano a fenomeni di immobilizzazione/mobilizzazione temporanea con conseguente diminuzione/aumento della mobilità e biodisponibilità (Violante et al., 2008). Le sostanze umiche, i minerali argillosi, i carbonati, e i minerali a carica variabile (idrossidi/ossidrossidi di Fe, Al, Mn e Ti, alluminosilicati a scarso ordine cristallino come l'allofane e l'imogolite, e fillosilicati ricoperti di specie $OH-Al$ o $OH-Fe$) sono i costituenti solidi del suolo che più di altri partecipano e competono nei processi di adsorbimento ionico. Le superfici di tali costituenti si differenziano per capacità di adsorbimento, per capacità di scambio cationico e anionico e per energia di legame dei diversi siti di adsorbimento (Jackson, 1998; Sparks, 2003; Celi e Barberis, 2005; Violante et al., 2005). I PTEs possono trovarsi su tali superfici in forma scambiabile (o adsorbiti non specificamente), adsorbiti specificamente, co-precipitati e complessati. L'adsorbimento di PTEs sui costituenti del suolo è influenzato da numerosi fattori, quali pH, natura e concentrazione degli elettro-

liti, natura delle superfici adsorbenti, potenziale redox; inoltre, le modalità di adsorbimento degli elementi in forma cationica sono molto diverse da quelle degli elementi in forma anionica.

La presenza di leganti organici ed inorganici (inclusi i nutrienti) nell'ambiente suolo svolge un ruolo molto importante nei processi di adsorbimento/desorbimento di PTEs. I leganti organici sono particolarmente abbondanti all'interfaccia suolo-radice. La rizosfera è arricchita in biomolecole di origine vegetale e microbica che includono acidi organici, zuccheri, aminoacidi, lipidi, flavonoidi, proteine, carboidrati, cumarine e altre sostanze. A seconda delle circostanze, i leganti organici ed inorganici possono favorire, inibire, o avere nessun effetto sull'adsorbimento di PTEs.

Nei suoli dell'area vulcanica di Roccamonfina, la maggiore o minore presenza di allofane, correlata con il grado di evoluzione del suolo, ed il pH condizionano l'adsorbimento del Mo, micronutriente essenziale sia alle piante sia agli animali, presente nella soluzione del suolo in forma anionica (Vacca et al., 2003; Goldberg et al., 2008). L'adsorbimento di Mo risulta massimo nell'intervallo di pH 2÷5 e si riduce rapidamente con l'aumento di pH. La presenza di concentrazioni equimolari di anioni solfato deprime del 15-20% l'adsorbimento di Mo, suggerendo una competizione tra gli anioni per una porzione dei siti di adsorbimento anionico. Un gran numero di equazioni e modelli matematici sono stati proposti per descrivere il fenomeno dell'adsorbimento. Il loro utilizzo può essere di notevole utilità per prevedere modificazioni nella composizione della soluzione del suolo in seguito a pratiche agricole, quali la somministrazione di fertilizzanti o interventi irrigui, per valutare la mobilità/disponibilità di nutrienti/contaminanti o per prevedere fenomeni di dispersione o deterioramento della struttura del suolo (Goldberg, 1992; Wu et al., 2001). Tuttavia, l'eterogeneità dei costituenti solidi del suolo e delle superfici coinvolte e la complessità del processo di adsorbimento ne limitano l'impiego.

La co-precipitazione dell'As(V) con Fe(III) ed Al è un processo che avviene naturalmente nell'ambiente e che viene utilizzato per la rimozione del metalloide tossico da acque potabili e reflui dell'industria metallurgica. Il desorbimento del metalloide da parte di anioni fo-

sfato è influenzato dalle caratteristiche mineralogiche e dalla reattività chimica dei co-precipitati, che incorporano stabilmente l'anione (Violante et al., 2007).

In risposta all'esigenza pratica di identificare e quantificare le forme sotto le quali i PTEs sono presenti nella pedosfera, sono state proposte ed impiegate diverse metodologie analitiche (o metodologie di speciazione) indirette o chimiche e dirette o strumentali a seconda che le forme o fasi siano definite sulla base della loro funzione (*functionally defined speciation*) o dell'estrattore utilizzato (*operationally defined speciation*) e se forniscono informazioni estremamente precise circa le forme presenti (*direct speciation*). Numerosi reattivi sono utilizzati per estrarre dal suolo la quantità totale di PTEs disponibile per la nutrizione vegetale (*i.e.* speciazione basata sulla funzione dell'elemento) (tab. 1). Particolarmente diffuso, nonostante le numerose limitazioni, l'impiego in sequenza di reattivi chimici classificati sulla base della forma di PTEs che sono capaci di separare dal suolo (*sequential chemical extractions*) (tab. 2). Nell'analisi e nell'interpretazione dei risultati, è sempre indispensabile considerare che gran parte degli estraenti disponibili può risultare molto meno selettiva di quanto si ipotizzi e, conseguentemente, che le diverse forme o frazioni di PTEs estratte possono risultare molto meno specifiche di quanto previsto e costituite, piuttosto,

da un insieme di forme differenti. L'impiego combinato delle metodologie dirette e indirette di speciazione consente una più completa caratterizzazione dello stato dei PTEs nel sistema suolo.

Nei suoli intensivamente coltivati della valle del torrente Solofrana (Regione Campania), contaminati da cromo e rame, la speciazione dei metalli, condotta mediante metodologie di frazionamento fisico e chimico (estrazione sequenziale BCR) del contenuto totale, ha messo in evidenza che Cr e Cu sono concentrati nelle frazioni granulometriche limo (20-2 μm) ed argilla (< 2 μm) e prevalentemente associati con la sostanza organica e con materiali allofanici in complessi organo-minerali. In tutti i casi estremamente contenute risultano le quantità biodisponibili. Tuttavia, i suoli appaiono interessati da presenza lungo il profilo di pellicole di limo ed argilla localizzate in corrispondenza dei pori, che induce ad ipotizzare un possibile trasferimento negli orizzonti profondi dei metalli associati a queste fasi (Adamo et al., 2003; 2006).

L'analisi diretta della speciazione del mercurio in campioni complessi può essere condotta mediante tecniche analitiche e microanalitiche che impiegano raggi X di sincrotrone: EXAFS, XANES, μ -XANES, μ -XRF e μ -XRD. In campioni di suolo provenienti da un sito contaminato di interesse nazionale, l'impiego di tali tecniche ha messo in evidenza la presenza di forme scarsamente solubili di Hg, principalmente

Tabella 1. Esempi di reattivi utilizzati per l'estrazione dal suolo del contenuto di elementi potenzialmente tossici (PTEs) disponibile per la pianta.

Table 1. Examples of extractants and presumed extracted pools of plant-available potentially toxic elements (PTEs) in soil.

Estraente / Forme estratte presunte	Elementi	Bibliografia
<i>Solubili + scambiabili</i>		
0.1/0.01/0.05 M CaCl_2	Cd, Pb, Zn	Gupta e Sinha, 2006;
1 M NH_4Cl	Cd	Krishnamurti et al., 2000
0.1 M NaNO_3	Cd, Cu, Pb, Zn	Keller e Hammer, 2004
1 M NH_4NO_3	Cd, Ni	Bhogal et al., 2003
1 M ammonio acetato, pH 7	Mo, Ni, Pb, Zn	Sterckeman et al., 1996
2% ammonio citrato	As, Cd, Cr, Hg, Pb	Chojnacka et al., 2005
<i>Scambiabili + carbonati</i>		
acido acetico 0.43 M	Cd, Co Cr, Cu, Pb, Ni, Zn	Obrador et al., 2007
<i>Adsorbiti specificamente + complessati con la sostanza organica</i>		
1 M ammonio acetato + 0.01 M EDTA, pH 7	Cu, Mn, Zn	Sterckeman et al., 1996
0.5 M ammonio acetato + 0.02/0.05 M EDTA	Cd, Cu, Fe, Mn, Mo, Pb, Zn	Kidd et al., 2007
0.05 M EDTA, pH 7	Cd, Cu, Cr, Mo, Ni, Pb, Zn	Sastre et al., 2004
0.005/0.5 M DTPA + 0.01 M CaCl_2 + 0.1 M TEA, pH 7.3	Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn	Mendoza et al., 2006

Tabella 2. Esempi di estraenti e forme di PTEs separate da diverse procedure di estrazioni chimiche sequenziali (il numero indica l'ordine di impiego degli estraenti).

Table 2. Examples of extractants and forms of potentially toxic elements (PTEs) separated by various sequential extraction schemes (the number indicate the order of successive steps).

Forme presunte	Estraente	Schema di estrazioni sequenziali								
		Tessier et al., 1979	Förstner et al., 1981	Shuman, 1985	Krishnamurti et al., 1995	Ma e Uren, 1998	Hammer e Keller, 2002	Burt et al., 2003	Silveira et al., 2006	
solubili	Acqua deionizzata								1	
(solubili)-scambiabili	1M MgCl ₂ /NH ₄ OAc/Mg(NO ₃) ₂ , pH 7 0.1M NaNO ₃ /CaCl ₂	1	1	1	1	1		1	2	1
Adsorbiti specificamente	1% Na Ca HEDTA in 1M NH ₄ OAc, pH8.3							2		
Carbonati	0.5/1M NaOAc/NH ₄ OAc, pH 5	2	2		2	4	2	3	2	
Associati con ossidi di Mn e Fe	0.04/1M NH ₂ OH.HCl in 25% HOAc	3					5	4		
Associati con ossidi di Mn (facilmente riducibili)	0.05/0.1/0.25M NH ₂ OH.HCl, pH2 0.2% quinol in 1M NH ₄ OAc, pH7		3	3	4		4		4	
Associati con ossidi amorfi (Fe)	0.2M NH ₄ Oxa-HOxa, pH3 in dark 0.175M NH ₄ Oxa-HOxa, pH3.25		4	4	6		6		6	5
Associati con ossidi cristallini (Fe)	0.2M NH ₄ Oxa-HOxa, pH3 in 0.1M acido ascorbico 6M HCl			5	7					6
Associati con sostanza organica/solfuri	0.1 M Na ₄ P ₂ O ₇ 0.7M NaOCl, pH8.5 30% H ₂ O ₂ pH2, 3.2M NH ₄ OAc/1M Mg(NO ₃) ₂ in 20% HNO ₃ 30% H ₂ O ₂ pH4.74, 0.5M NaOAc pH4.74	4	5	2	5		3		5	3
Complessati con la sostanza organica	0.1 M Na ₄ P ₂ O ₇ , pH 10				3					
Residuo minerale (silicati)	HF-HNO ₃ -HCl/HClO ₄ HF-HClO ₄ HNO ₃ -HCl HNO ₃	5	6		8	6		7	7	

cinabro (HgS) e calomelano (Hg₂Cl₂), insieme a minerali contenenti Hg, S e Cl (es. corderoite) (Santoro et al., 2009).

I PTEs, alcuni dei quali essenziali per i vegetali, benché tossici se in eccesso, possono anche essere non sufficientemente disponibili per le piante in certe condizioni. Le pratiche agronomiche, come la gestione dell'acqua in una risaia, possono contribuire a modificarne la speciazione, e quindi la biodisponibilità. In uno studio condotto nel Comune di Crescentino (VC) finalizzato ad indagare le cause della sterilità del riso, è stato messo in evidenza che nelle parcelle sottoposte ad asciutte periodiche le quantità di zinco biodisponibili sono sempre più alte rispetto alle par-

celle mantenute in sommersione continua ed aumentano in seguito all'asciutta superando i livelli di sufficienza per il riso (Celi et al., 2009). La maggiore biodisponibilità di Zn, indotta dall'abbassamento del pH conseguente all'aumento dell'Eh, impedisce l'instaurarsi di fenomeni di carenza dell'elemento che possono provocare ritardi nella maturità della pianta e una maggiore suscettibilità agli attacchi da parte di patogeni.

3. La perdita di sostanza organica del suolo

La sostanza organica (SO) del suolo ha un ruolo chiave nell'ecosistema terrestre non solo per-

ché garantisce la funzionalità biologica, fisica e chimica del suolo e quindi la crescita vegetale, ma perché rappresenta il più importante pool di carbonio (1500 Pg C) rispetto al C immagazzinato nella biosfera (550 Pg C) e nell'atmosfera (780 Pg C) (fig. 1). Tuttavia a livello mondiale si è registrata una forte perdita di SO come risultato del riscaldamento globale e del cambio d'uso dei suoli da naturale ad agricolo (Schulze e Freibauer, 2005). A livello europeo si calcola che il 45% dei suoli presenti uno scarso contenuto di SO; questa situazione riguarda in particolare l'Europa meridionale, ma colpisce anche zone della Francia, della Germania e del Regno Unito. In Italia, molti suoli hanno livelli di SO sotto la soglia del 2% ritenuta indispensabile per assicurare una buona fertilità del suolo e, in alcuni casi, il contenuto di SO è ormai sotto l'1%.

Favorire l'accumulo di SO nel suolo (*carbon sequestration*) o contrastarne la diminuzione è diventato più che mai attuale e urgente, per assicurare la produzione mondiale di cibo (Lal, 2009) e per ridurre le emissioni di gas serra (CO_2 , CH_4 , NO_x) dal suolo all'atmosfera, in linea con il protocollo di Kyoto e con tutte le misure adottate a livello internazionale per contrastare il riscaldamento globale.

La sostanza organica, sebbene si accumuli nel suolo molto più lentamente di quanto non avvenga nella biomassa vegetale, è più resistente alla mineralizzazione e quindi a cambiamenti improvvisi causati da disturbi sia di origine naturale sia antropica. Ciò è legato al fatto che, una volta incorporata nel suolo, la SO va incontro a una serie di processi molto complessi che ne controllano la decomposizione e la mineralizzazione, le trasformazioni fisiche e bio-

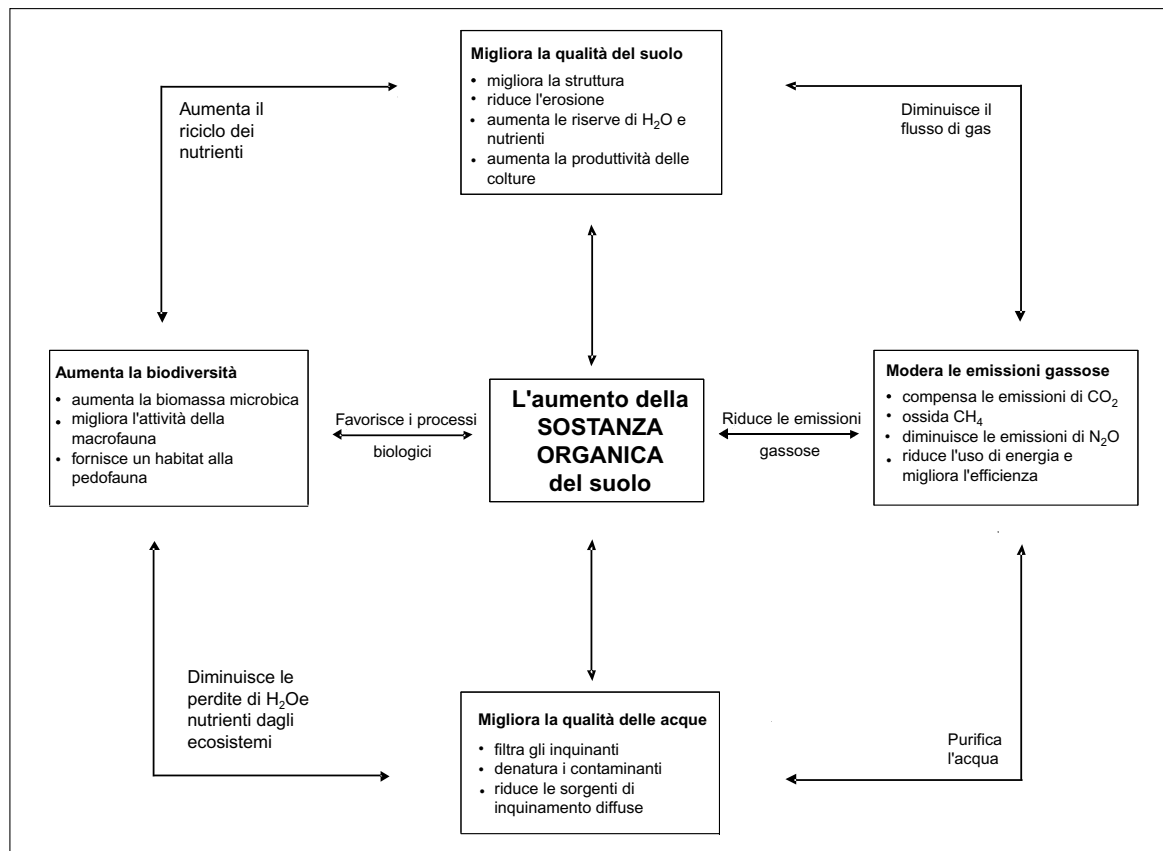


Figura 1. Importanti implicazioni dell'aumento della sostanza organica del suolo nei diversi comparti ambientali. Adattato da Lal (2007).

Figure 1. Important implications of increase in soil organic carbon pull in the different environmental compartments. Adapted by Lal (2007).

chimiche, l'interazione con la frazione minerale, i movimenti verticali e orizzontali. Il delicato equilibrio che si crea tra tutti questi processi, a loro volta influenzati da fattori ambientali quali il clima, la vegetazione, la topografia e il tipo di suolo, definisce se un suolo si comporta da sorgente o "serbatoio" di carbonio.

Cambiamenti nell'uso del suolo da forestale ad agricolo e le diverse pratiche agronomiche possono fortemente influenzare questi processi e favorire le perdite di SO. E' stato stimato che dal 1850 al 1998, sono stati emessi approssimativamente 270 Pg di CO₂ con l'uso dei combustibili fossili e circa 136 Pg sono stati prodotti come risultato del cambiamento di uso del suolo di cui 78 Pg derivano dal suolo (Lal, 2009). Bisogna quindi indirizzarsi ad un uso del suolo e a pratiche agronomiche che non solo limitino le perdite di C, ma ne favoriscano l'accumulo. Oltre alla riforestazione e alla protezione delle torbiere, pratiche conservative, quali l'interramento dei residui colturali, le minime lavorazioni, le rotazioni colturali e l'uso di ammendanti organici possono avere effetti benefici sull'aumento dei livelli di SO (Lal, 2004).

Tutte queste strategie sono indirizzate a limitare le perdite di SO favorendo la produzione di biomassa e gli input di SO, i processi di umificazione, il trasferimento del C in orizzonti più profondi grazie ad azioni di bioturbazione e ad un adeguato sviluppo radicale, la formazione di complessi organo-minerali che stabilizzano la SO sia direttamente sia indirettamente e ne prolungano il tempo di residenza nel suolo (von Lützow et al., 2006). Capire i meccanismi di questi processi e l'interconnessione tra i diversi comparti ambientali che costituiscono il sistema agrario è quanto mai necessario e richiede sia un approccio a livello molecolare sia uno più multidisciplinare a livello di sistema.

Negli ultimi cinquant'anni molti studi sono stati rivolti a capire la complessa struttura della sostanza organica del suolo e le reazioni che ne determinano la decomposizione e la trasformazione in sostanze stabilizzate chimicamente, definite sostanze umiche. Classicamente le sostanze umiche, che costituiscono fino al 60-65% della SO, sono descritte come macroeteropolimeri ad alto peso molecolare, derivanti dalla trasformazione dei residui vegetali e dal meta-

bolismo microbico, di natura polielettrolitica e di color scuro (Stevenson, 1994), rappresentando la frazione più resistente alla biodegradazione (Tate, 1987). Le sostanze umiche possono essere frazionate chimicamente in acidi fulvici, acidi umici e umina in base al peso molecolare crescente e polarità decrescente (Stevenson, 1994). Più recentemente Piccolo (2001; 2002) ha dimostrato che le sostanze umiche sono in realtà associazioni supramolecolari di molecole eterogenee, di massa relativamente piccola e autoassociate in dimensioni molecolari solo apparentemente grandi, stabilizzate da legami deboli (van der Waals, π - π , legami a ponte di H), che possono essere scissi da minime quantità di acidi organici. Queste associazioni umiche interagiscono facilmente con i composti freschi di origine vegetale o microbica che vengono così progressivamente incorporati e stabilizzati nelle frazioni più recalcitranti della SO (Jambu et al., 1993; Lichtfouse et al., 1995; Almendros et al., 1996).

Altri Autori propongono l'abbandono dell'uso dei termini humus, umificazione e sostanze umiche, in quanto questi composti sono il prodotto della conversione dei residui vegetali senza tener conto che nel suolo vi sono altri processi che possono stabilizzare la SO anche inalterata andando ad influire sul suo turnover e quindi sui processi che ne governano l'accumulo o le perdite (von Lützow et al., 2006). Questi Autori sottolineano che, oltre ad una decomposizione selettiva della SO, l'inaccessibilità spaziale ai microrganismi ed enzimi e l'interazione con le superfici minerali influenzano la stabilizzazione della SO e quindi la sua velocità di decomposizione (Kalbitz et al., 2005; von Lützow et al., 2006). In quest'ottica il frazionamento densimetrico della SO (Six et al., 1998; Sohi et al., 2001) può sembrare più promettente del frazionamento chimico in acidi fulvici, umici e umina perché permette di separare quel pool della SO che rimane libero da quello occluso negli aggregati e protetto fisicamente, dalla frazione intimamente legata alla fase minerale.

Sulla base di queste considerazioni, perché vi sia un reale aumento di SO nel suolo non è sufficiente aumentarne temporaneamente il contenuto totale, ma è necessario favorire i principali processi che provvedono alla sua stabiliz-

zazione. L'aggiunta al suolo di materiale ben umificato può prolungare il turnover di tutta la SO, come è stato dimostrato in prove di incubazione di composti labili in presenza di diversi acidi umici (Spaccini et al., 2002; Piccolo et al., 2004). Il maggior sequestro di C si verifica nelle tesi in cui il materiale labile è associato ai materiali umificati caratterizzati dalla maggiore idrofobicità, confermando che l'uso di sostanze umiche stabilizzate potrebbe ritardare la decomposizione di tutto il pool di C del suolo (Whiteley e Pettit, 1994). Questa interpretazione è in accordo con altri studi che indicano le parti idrofiliche arricchite in gruppi alcolici come le più sensibili alla decomposizione e alle pratiche agronomiche (Wander e Traina, 1996; Almendros e Dorado, 1999; Zalba e Quiroga, 1999), mentre i pools più resistenti alla degradazione sono quelli derivanti da una preservazione selettiva dei biopolimeri con carattere più apolare, prevalentemente di natura alchilica (Almendros et al., 1996; Hatcher e Clifford, 1997; Lichtfouse et al., 1998; Spaccini et al., 2000; Cerli et al., 2008).

Dall'altra parte è da tener presente che l'addizione di residui vegetali freschi ricchi in nutrienti può accelerare il turnover della sostanza organica già presente nel suolo ed ereditata dal precedente uso, a causa di una maggiore attività microbica, portando in molti casi a una perdita netta di C (Hamer e Marschner, 2005; Lagomarsino et al., 2006; Kuzyakova e Bol, 2006; Chen et al., 2007).

L'incorporazione della SO all'interno degli aggregati limita l'accessibilità al substrato da parte di microrganismi ed enzimi (Torn et al., 1997; Baldock e Skjemstad, 2000), garantendo quindi una protezione prettamente fisica, per cui il *turnover* degli aggregati è molto importante nel controllare la degradazione della SO (Six et al., 1998). Molte pratiche agronomiche convenzionali causano il *breakdown* dei macroaggregati e perdita di C mentre la minima lavorazione e l'incorporazione di residui colturali favoriscono un aumento della SO nel suolo (Lugato et al., 2006; Lal, 2009) non solo grazie a un maggior input di C ma anche alla formazione e a un più lento turnover degli aggregati (Six et al., 1998). La SO influenza a sua volta il turnover degli aggregati: Kaiser e Guggenberger (2007) hanno dimostrato che la SO for-

ma legami multipli all'imboccatura degli aggregati, stabilizzando non solo la SO ivi occlusa ma anche diminuendo il *breakdown* degli aggregati stessi tramite fenomeni di repulsione idrofobica sulla loro superficie (Goebel et al., 2005).

La maggior parte della SO è stabilizzata nei microaggregati (Six et al., 2000) dove la formazione di legami multipli tra i composti organici e i siti attivi delle superfici minerali determina un'ulteriore stabilizzazione di tipo chimico-fisico, innalzando la soglia energetica necessaria per la degradazione (Guggenberger e Kaiser, 2003). La sostanza organica fortemente associata alle particelle della dimensione delle argille e del limo sembra essere quella più umificata e ossidata (Oades et al., 1987, 1988; Golchin et al., 1994; Guggenberger et al., 1995; Cerli 2007). Spaccini et al. (2002) hanno osservato che la protezione idrofobica nei confronti di sostanze labili era associata alla frazioni argillose e limose, sottolineando il ruolo importante dell'interazione tra SO stabile e le frazioni tessiturali più fini del suolo. Six et al. (2000), paragonando un sito sottoposto a lavorazioni classiche rispetto a uno con minima lavorazione hanno attribuito l'accumulo di SO nel secondo a una maggiore formazione di microaggregati e stabilizzazione della SO in essi. L'effetto positivo della minima lavorazione sull'aumento di SO è quasi sempre evidente nell'orizzonte superficiale (0-20 cm) mentre in profondità si è osservato spesso un effetto opposto con valori più alti di C in suoli arati (Baker et al., 2007).

Un significativo aumento della SO si riscontra con una riconversione dei suoli da agricoli a forestali, grazie a una maggior produzione di biomassa, alla riduzione del grado di disturbo del suolo e a turni forestali molto più lunghi rispetto alle colture agrarie (Bowman e Leemans, 1995; Vogt et al., 1995). Tuttavia molti studi hanno messo in luce un'iniziale diminuzione della SO nei primi 30-35 anni di riforestazione (Paul et al., 2002) a causa di una più veloce mineralizzazione della SO già presente nel suolo e di un basso input di lettiera fresca. L'accumulo di SO si è osservato in turni forestali più lunghi quando l'input di lettiera diventa consistente e nel suolo si è accumulata selettivamente la frazione della SO più recalcitrante alla degradazione (Cerli et al., 2006; 2008).

Anche il recupero di suoli fortemente degradati potrebbe costituire un importante potenziale nel sequestro di C. Cerli (2007) ha osservato un netto accumulo di C e il contributo relativo dei diversi processi alla stabilizzazione della SO in uno studio di una successione vegetazionale di *Pinus sylvestris* (0-65 anni) in una ex-cava di sabbia nella regione di Leningrado (NO, Russia). All'abbandono della cava la vegetazione che si è instaurata sul substrato sabbioso è stata in grado di far ripartire i processi pedogenetici. L'accumulo di SO comincia ad essere evidente anche negli orizzonti subsuperficiali con la produzione di superfici minerali reattive che hanno favorito l'interazione con la frazione minerale e la formazione di aggregati. In 65 anni si assiste al ripristinarsi di tutte quelle proprietà fisico-chimiche che sono alla base della qualità dei suoli, sottolineando il ruolo fondamentale della SO nel garantirne la funzionalità ecologica.

4. Conclusioni

Il suolo, benché risorsa naturale funzionale all'intero ecosistema terrestre, non rinnovabile e spesso fragile, è andato incontro ad una profonda degradazione nel corso dell'ultimo secolo. Tra le diverse cause di degrado la contaminazione diffusa e le perdite di sostanza organica hanno molto spesso compromesso quelle funzionalità chimiche, biochimiche e fisiche che sono alla base della crescita vegetale e della qualità delle acque e dell'aria.

Il tempo di residenza di un elemento nel suolo dipende dalla mobilità delle sue forme predominanti. Gli studi di speciazione sono cruciali nella definizione del rischio di una contaminazione e dovrebbero essere presi in considerazione dal legislatore in relazione alla normativa ambientale.

La valutazione delle dinamiche e dei processi che portano alla stabilizzazione della sostanza organica nel suolo accanto a studi sulla struttura del materiale umico sono presupposto fondamentale per ogni intervento finalizzato ad aumentare il livello di C nel suolo, la produttività agraria e l'equilibrio con gli altri comparti ambientali. Una conoscenza più approfondita del sistema suolo permette sicuramente una gestione più appropriata che ne esalti le diverse funzioni nel rispetto dell'ambiente.

La comunità scientifica può tradurre la conoscenza in interventi solo attraverso una stretta cooperazione tra diverse discipline. Le attività di ricerca sia di base, sia applicate, finalizzate ad approfondire la conoscenza degli aspetti chimico-agrari del suolo e dei suoi processi di degradazione, contribuiscono in modo determinante alla formulazione di interventi e normative destinati a prevenirne il degrado o a ripristinare suoli già inquinati o degradati, a valutarne le ricadute sugli altri ecosistemi e sulla produzione primaria per una conservazione ed utilizzo sostenibile della risorsa suolo.

Ringraziamenti

Si ringraziano per la disponibilità e collaborazione: i professori Liliana Gianfreda, Alessandro Piccolo ed Antonio Violante, Università di Napoli "Federico II", Pacifico Ruggiero e Roberto Terzano, Università di Bari, Elisabetta Barberis e Chiara Cerli, Università di Torino.

Bibliografia

- Adamo P., Denaix L., Terribile F., Zampella M. 2003. Characterization of heavy metals in contaminated volcanic soils of the Solofrana river valley (southern Italy). *Geoderma*, 117:347-366.
- Adamo P., Zampella M. 2008. Chemical speciation to assess potentially toxic metals' (PTMs') bioavailability and geochemical forms in polluted soils. In: De Vivo B., Belkin H.E., Lima A. (eds.): *Environmental Geochemistry: Site Characterization, Data Analysis and Case Histories*, 175-212. Elsevier, Amsterdam.
- Adamo P., Zampella M., Gianfreda L., Renella G., Ruttigliano F.A., Terribile F. 2006. Impact of river overflowing on trace element contamination of volcanic soils in south Italy: Part I. Trace element speciation in relation to soil properties. *Environmental Pollution*, 144:308-316.
- Almendros G., Dorado J. 1999. Molecular characteristic related to the biodegradability of humic acid preparations. *European Journal of Soil Science* 50, 2:227-236.
- Almendros G., Guadalix M.E., Gonzalez-Vila F.J., Martin F. 1996. Preservation of aliphatic macromolecules in soil humins. *Organic Geochemistry*, 24, 6&7:651-659.
- Baker J.M., Ochsner T.E., Venterea R.T., Griffs T.J. 2007. Tillage and soil carbon sequestration: what do we really know? *Agricultural Ecosystem Environment*, 118:1-5.

- Baldock J.A., Skjemstad J.O. 2000. Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack. *Organic Geochemistry*, 31,7&8: 697-710.
- Bhogal A., Nicholson F.A., Chambers B.J., Shepherd M.A. 2003. Effects of past sewage sludge additions on heavy metal availability in light textured soils: implications for crop yields and metal uptakes. *Environ. Pollut.*, 121:413-423.
- Bolan N.S., Duraisamy V.P. 2003. Role of inorganic and organic soil amendments on immobilisation and phytoavailability of heavy metals: a review involving specific case studies. *Aust. J. Soil Res.*, 41:533-555.
- Bowman A.F., Leemans R. 1995. The role of forest soils in the global carbon cycle. In: McFee W.F., Kelly F.M. (eds.): *Carbon forms and functions in forest soils*, 503-525. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA.
- Burt R., Wilson M.A., Keck T.J., Dougherty B.D., Strom D.E., Lindahl J.A. 2003. Trace element speciation in selected smelter-contaminated soils in Anaconda and Deer Lodge Valley, Montana, USA. *Advances in Environmental Research*, 8:51-67.
- Cattani I., Spalla S., Beone G.M., Del Re A.A.M., Boccelli R., Trevisan M. 2008. Characterization of mercury species in soils by HPLC-ICP-MS and measurement of fraction removed by diffusive gradient in thin films. *Talanta*, 74:1520-1526.
- CEC, 2006. Thematic Strategy for Soil Protection. COM 231. Brussels, 22.9.2006.
- Celi L., Barberis E. 2005. Abiotic stabilisation of organic phosphorus in the environment. In: Turner B.L., Frossard E., Baldwin D.S. (eds.): *Organic Phosphorus in the Environment*, 113-132. CAB International.
- Celi L., Romani M., Barberis E. 2009. Disponibilità di micronutrienti in risaia: i risultati di un triennio di ricerche nel comune di Crescentino (VC). *Quaderni della Regione Piemonte*. In revisione.
- Cerli C. 2007. Sequestration of carbon over time in Northern forest soils: organic matter chemical and physical stabilisation. Ph.D. Thesis.
- Cerli C., Celi L., Johansson M.B., Kogel-Knabner I., Rosenqvist L., Zanini E. 2006. Soil organic matter changes in a spruce chronosequences on Swedish former agricultural soil. I: Carbon and lignin dynamics. *Soil Science*, 171:837-849.
- Cerli C., Celi L., Kaiser K., Guggenberger G., Johansson M.B., Cignetti A., Zanini E. 2008. Changes in humic substances along an age sequence of Norway spruce stands planted on former agricultural land. *Organic Geochemistry*, 39:1269-1280.
- Chen H., Billen N., Stahr K., Kuzyakov Y. 2007. Effects of nitrogen and intensive mixing on decomposition of ¹⁴C-labelled maize (*Zea mays* L.) residue in soils of different land use types. *Soil & Tillage Research*, 96:114-123.
- Chojnacka K., Chojnacki A., Górecka H., Górecki H. 2005. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. *Sci. Total Environ.*, 337:175-182.
- Di Bonito M., Breward N., Crout N., Smith B., Young S. 2008. Soil pore water extraction methods for trace metals determination in contaminated soils. In: De Vivo B., Belkin H.E., Lima A. (eds.): *Environmental Geochemistry: Site Characterization, Data Analysis and Case Histories*, 135-152. Elsevier, Amsterdam.
- D.L. 152 (2006). Decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152 "Norme in materia ambientale". *Gazzetta Ufficiale* n. 88 del 14 aprile 2006 – Supplemento ordinario n. 96.
- Förstner U., Calmano K., Conrad H., Jaksch H., Schimkus C., Schoer J. 1981. Chemical speciation of heavy metals in solid waste materials (sewage sludge, mining wastes, dredged materials, polluted sediments) by sequential extraction. *Proceedings International Conference on Heavy Metals in the Environment, WHO/EED*, 698-704.
- Goebel M.O., Bachmann J., Woche S.K., Fischer W.R. 2005. Soil wettability, aggregate stability, and the decomposition of soil organic matter. *Geoderma*, 128, 1-2:80-93.
- Golchin A., Oades J.M., Skjemstad J.O., Clarke P. 1994. Study of free and occluded particulate organic-matter in soils by solid-state C-13 CP/MAS NMR-spectroscopy and scanning electron-microscopy. *Australian Journal of Soil Research*, 32, 2:285-309.
- Goldberg S. 1992. Use of surface complexation models in soil chemical systems. *Advances in Agronomy*, 47:233-329.
- Goldberg S., Scalera E., Adamo P. 2008. Molybdenum adsorption by volcanic Italian soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 39:693-706.
- Guggenberger G., Kaiser K. 2003. Dissolved organic matter in soil: challenging the paradigm of sorptive preservation. *Geoderma*, 113, 3-4:293-310.
- Guggenberger G., Zech W., Haumaier L., Christensen B.T. 1995. Land-use effects on the composition of organic-matter in particle-size separates of soils. 2. CP-MAS and solution C-13 NMR analysis. *European Journal of Soil Science*, 46, 1:147-158.
- Gupta A.K., Sinha S. 2006. Chemical fractionation and heavy metal accumulation in the plant of *Sesamum indicum* (L.) var. T55 grown on soil amended with tannery sludge: Selection of single extractants. *Chemosphere*, 64:161-173.
- Gupta S.K., Vollmer M.K., Krebs R. 1996. The importance of mobile, mobilizable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. *Sci. Total Environ.*, 178:11-20.
- Hamer U., Marschner B. 2005. Priming effects in soils after combined and repeated substrate additions. *Geoderma*, 128, 1-2:38-51.
- Hammer D., Keller C. 2002. Changes in the rhizosphere of metal-accumulating plants evidenced by chemical extractants. *Journal of Environmental Quality*, 31: 1561-1569.
- Hatcher P.G., Clifford D.J. 1997. The organic geochemistry of coal: from plant materials to coal. *Organic Geochemistry*, 27, 5-6:251-274.

- Horvat M., Nolde N., Fajon V., Jereb V., Logar M., Lojen S., Jacimovic R., Falnoga I., Liya Q., Faganeli J., Drobne D. 2003. Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China. *Sci. Total Environ.*, 304:231-256.
- Huang P.M., Germida J.J. 2002. Chemical and biochemical processes in the rhizosphere: metal pollutants. In: Huang P.M., Bollag J.M., Senesi N. (eds.): *Interactions Between Soil Particles and Microorganisms: Impact on the Terrestrial Ecosystem*, 381-438. Wiley, New York.
- Italian Ministry of Environment, 1999. D.M. 471/99-Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati. *Gazzetta Ufficiale* n. 360. Supplemento ordinario.
- Jackson T.A. 1998. The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements. In: Parker A, Rae. J.E. (eds.): *Environmental Interactions of Clays*, 93-205. Springer-Verlag, Berlin.
- Jambu P., Ambles A., Jacquesy J.C., Secouet B., Parlanti E. 1993. Incorporation of natural alcohols from plant residues into a hydromorphic forest-podzol. *Journal of Soil Science*, 44, 1:135-146.
- Kaiser K., Guggenberger G. 2007. Sorptive stabilization of organic matter by microporous goethite: sorption into small pores vs. surface complexation. *European Journal of Soil Science*, 58, 1:45-49.
- Kalbitz K., Schwesig D., Rethemeyer J., Matzner E. 2005. Stabilization of dissolved organic matter by sorption to the mineral soil. *Soil Biology and Biogeochemistry*, 37, 7:1319-1331.
- Keller C., Hammer D. 2004. Metal availability and soil toxicity after repeated croppings of *Thlaspi caerulescens* in metal contaminated soils. *Environ. Pollut.*, 131:243-254.
- Kidd P.S., Domínguez-Rodríguez M.J., Díez J., Monteroso C. 2007. Bioavailability and plant accumulation of heavy metals and phosphorus in agricultural soils amended by long-term application sewage sludge. *Chemosphere*, 66:1458-1567.
- Kong A.Y.Y., Fonte S.J., van Kessel C., Six J. 2007. Soil aggregates control N cycling efficiency in long-term conventional and alternative cropping systems. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.*, 79:45-58.
- Krishnamurti G.S.R., Huang P.M., Van Rees K.C.J., Kozak L.M., Rostad H.P.W. 1995. Speciation of particulate-bound cadmium of soils and its bioavailability. *Analyst*, 120:659-665.
- Krishnamurti G.S.R., Naidu R. 2008. Chemical Speciation and Bioavailability of Trace Metals. In: Violante A., Huang P.M., Gadd G.M. (eds.): *Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments*, 169-213. Wiley, New York.
- Krishnamurti G.S.R., Smith L.H., Naidu R. 2000. Method for assessing plant-available cadmium in soils. *Australian Journal of Soil Research*, 38:823-836.
- Kuzyakova Y., Bol R. 2006. Sources and mechanisms of priming effect induced in two grassland soils amended with slurry and sugar. *Soil Biology and Biochemistry*, 38:747-758.
- Lagomarsino A., Moscatelli M.C., De Angelis P., Grego S. 2006. Labile substrates quality as the main driving force of microbial mineralization activity in a poplar plantation soil under elevated CO₂ and nitrogen fertilization. *Science of the Total Environment*, 372, 1:256-265.
- Lal R. 2004. Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security. *Science*, 304:1623-1627.
- Lal R. 2009. Soils and food sufficiency. A review. *Agronomy For Sustainable Development*, 29:113-133.
- Lal R. 2007. Soil Science and the Carbon Civilization. *Soil Science Society of America Journal*, 71:1425-1437.
- Lichtfouse E., Dou S., Houot S., Barriuso E. 1995. Isotope evidence for soil organic carbon pools with distinct turnover rates – II. Humic substances. *Organic Geochemistry*, 23, 9:845-847.
- Lichtfouse E., Leblond C., Da Silva M., Behar F. 1998. Occurrence of biomarkers and straight-chain biopolymers in humin: Implication for the origin of soil organic matter. *Naturwissenschaften*, 85, 10:497-501.
- Lugato E., Berti A., Giardini L. 2006. Soil organic carbon (SOC) dynamics with and without residue in incorporation in relation to different nitrose fertilisation rates. *Geoderma*, 135:315-321.
- Ma Y., Uren N. 1998. Transformation of heavy metals added to soil – Application of a new sequential extraction procedure. *Geoderma*, 84:157-168.
- Mendoza J., Garrido T., Castillo G., San Martin N. 2006. Metal availability and uptake by sorghum plants grown in soils amended with sludge from different treatments. *Chemosphere*, 65:2304-2312.
- Oades J.M., Vassallo A.M., Waters A.G., Wilson M.A. 1987. Characterization of organic matter in particle size and density fractions from a red-brown earth by solid state ¹³C NMR. *Australian Journal of Soil Research*, 25:71-82.
- Oades J.M., Waters A.G., Vassallo A.M., Wilson M.A., Jones G.P. 1988. Influence of management on the composition of organic matter in a red-brown earth as shown by ¹³C nuclear magnetic resonance. *Australian Journal of Soil Research*, 26:289-299.
- Obrador A., Alvarez J.M., Lopez-Valdivia L.M., Gonzalez D., Novillo J., Rico M.I. 2007. Relationships of soil properties with Mn and Zn distribution in acidic soils and their uptake by a barley crop. *Geoderma*, 137:432-443.
- Paul K.I., Polglase P.J., Nyakuengama J.G., Khanna P.K. 2002. Change in soil carbon following afforestation. *Forest Ecology and Management*, 168:241-257.
- Piccolo A. 2001. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science*, 166, 11:810-832.
- Piccolo A. 2002. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemi-

- stry and implications in soil science. *Advances in Agronomy*, 75:57-134.
- Piccolo A., Spaccini R., Nieder R., Richter J. 2004. Sequestration of a biologically labile organic carbon in soils by humified organic matter. *Climatic Change*, 67:329-343.
- Santoro A., Terzano R., Spagnuolo M., Fiore S., Morgana M., Ruggiero P. 2009. Mercury distribution in soils and plants surrounding an industrial area in the South of Italy. *Int. J. Environment and Waste Management*, in press.
- Sastre J., Hernández E., Rodríguez R., Alcobé X., Vidal M., Rauret G. 2004. Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident. *Sci. Total Environ.*, 329:261-281.
- Schulze E.D., Freibauer A. 2005. Environmental science – Carbon unlocked from soils. *Nature*, 437, 7056:205-206.
- Shuman L.M. 1985. Fractionation method for soil microelements. *Soil Science*, 140:11-22.
- Silveira M.L., Alleoni L.R.F., O'Connor G.A., Chang A.C. 2006. Heavy metal sequential extraction methods – A modification for tropical soils. *Chemosphere*, 64:1929-1938
- Six J., Elliott E.T., Paustian K. 2000. Soil macroaggregate turnover and microaggregate formation: a mechanism for C sequestration under no-tillage agriculture. *Soil Biology and Biochemistry*, 32, 14:2099-2103.
- Six J., Elliott E.T., Paustian K., Doran J.W. 1998. Aggregation and soil organic matter accumulation in cultivated and native grassland soils. *Soil Science Society of America Journal*, 62, 5:1367-1377.
- Sohi S.P., Mahieu N., Arah J.R.M., Powelson D.S., Madari B., Gaunt J.L. 2001. A procedure for isolating soil organic matter fractions suitable for modeling. *Soil Science Society of America Journal*, 65, 4:1121-1128.
- Spaccini R., Piccolo A., Conte P., Haberhauer G., Gerzabek M.H. 2002. Increased soil organic carbon sequestration through hydrophobic protection by humic substances. *Soil Biology and Biochemistry*, 34:1839-1851.
- Spaccini R., Piccolo A., Haberhauer G., Gerzabek M.H. 2000. Transformation of organic matter from maize residues into labile and humic fractions of three European soils as revealed by C-13 distribution and CP-MAS-NMR spectra. *European Journal of Soil Science*, 51, 4:583-594.
- Sparks D.L. 2003. *Environmental Soil Chemistry*. 2nd ed. Academic Press, San Diego.
- Sterckeman T., Gomez A., Cielski H. 1996. Soil and waste analysis for environmental risk assessment in France. *Sci. Total Environ.*, 178:63-69.
- Stevenson F.J. 1994. *Humus Chemistry. Genesis, composition, reactions*. 2nd ed. Wiley, New York.
- Tate K.R. 1987. *Soil organic matter*. John Wiley Sons, Chichester.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particular trace metals. *Analytical Chemistry*, 51:844-850.
- Torn M.S., Trumbore S.E., Chadwick O.A., Vitousek P.M., Hendricks D.M. 1997. Mineral control of soil organic carbon storage and turnover. *Nature*, 389, 6647:170-173.
- Vacca A., Adamo P., Pigna M., Violante P. 2003. Genesis of Tephra-derived Soils from the Roccamonfina Volcano, Central-Southern Italy. *Soil Science Society of America Journal*, 67:198-207.
- Violante A., Del Gaudio S., Pigna M., Ricciardella M., Banerjee D. 2007. Coprecipitation of Arsenate with Metal Oxides. 2. *Nature, Mineralogy, and Reactivity of Iron(III) Precipitates*. *Environ. Sci. Technol.*, 41:8275-8280.
- Violante A., Krishnamurti G.S.R., Pigna M. 2008. Factors Affecting the Sorption-Desorption of Trace Elements in Soil Environments. In: Violante A., Huang P.M., Gadd G.M. (eds.): *Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments*, 169-213. Wiley, New York.
- Violante A., Ricciardella M., Pigna M., Capasso R. 2005. Effects of organic ligands on the sorption of trace elements onto metal oxides and organo-mineral complexes. In: Huang P.M., Gobran G.R. (eds.): *Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere*, 157-182. Elsevier, Amsterdam.
- Vogt K.A., Vogt D.J., Brown S., Tilley J.P., Edmonds R., Silver W.L., Siccama T.G. 1995. Dynamics of forest floor and soil organic matter accumulation in boreal, temperate, and tropical forests. In: Lal R., Kimble J., Levine E., Stewart B.A. (eds.): *Soil Management and greenhouse effect*, 159-178. *Advances in Soil Science*, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida USA.
- Von Lützw M., Kogel-Knabner I., Ekschmitt K., Matzner E., Guggenberger G., Marschner B., Flessa H. 2006. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions – a review. *European Journal of Soil Science*, 57, 4:426-445.
- Wander M.M., Traina S.J. 1996. Organic matter fractions from organically and conventionally managed soils. 1. Carbon and nitrogen distribution. *Soil Science Society of America Journal*, 60, 4:1081-1087.
- Whiteley G.M., Pettit C. 1994. Effect of lignite humic-acid treatment on the rate of decomposition of wheat-straw. *Biology and Fertility of Soils*, 17, 1:18-20.
- Wong C.S.C., Li X., Thornton I. 2006. Urban environmental geochemistry of trace metals. *Environ. Pollut.*, 142:1-16.
- Wu C.H., Lo S.L., Lin C.F., Kuo C.Y. 2001. Modeling competitive adsorption of molybdate, sulfate, and selenate on γ -Al₂O₃ by the triple-layer model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 233:259-264.
- Zalba P., Quiroga A.R. 1999. Fulvic acid carbon as a diagnostic feature for agricultural soil evaluation. *Soil Science*, 164, 1:57-61.