

GIANNIANTONIO PETRUZZELLI<sup>1</sup>

## L'inquinamento da metalli pesanti da un disegno di Paolo Sequi

<sup>1</sup> CNR-Istituto di Ricerca sugli Ecosistemi Terrestri

Gli effetti sulla salute umana, la presenza negli alimenti e l'influenza sulla qualità del suolo sono i principali problemi che hanno reso lo studio della contaminazione da metalli pesanti una delle attività di ricerca più importanti nelle scienze ambientali a partire dagli anni '70.

Per quanto riguarda il suolo, l'apporto di metalli pesanti è cominciato ad aumentare dall'inizio della rivoluzione industriale e oggi molteplici sono le fonti di contaminazione; una review del 2019 sulla contaminazione del suolo da metalli pesanti ha evidenziato che nel mondo ci sono 5 milioni di siti di suolo contaminati da questi elementi (Li et al., 2019).

Tuttavia, lo studio dell'inquinamento da metalli pesanti non è semplice e la comunità scientifica è impegnata in questo argomento da tempo, con un numero di pubblicazioni che sta crescendo in modo esponenziale (fig. 1).

*Dalla figura si rileva come il primo anno considerato sia il 1979. Un anno prima nello studio di Paolo Sequi nella sede dell'Istituto per la Chimica del Terreno del CNR, stavamo preparando una pubblicazione sulla problematica dell'aggiunta di fanghi urbani e compost sui suoli agrari in relazione alla presenza dei metalli pesanti in questi materiali. Paolo Sequi disegnò una piantina e schematizzò le principali reazioni dei metalli nel terreno (fig. 2).*

*La figura poneva l'accento sulla "biodisponibilità" dei metalli pesanti, evidenziava che la pericolosità dei metalli per il trasferimento verso la pianta o per la percolazione verso la falda dipende dalla loro concentrazione nella fase liquida del suolo, ed elencava le principali interazioni (reazioni) nel suolo che contribuiscono a questa concentrazione.*

Questo disegno è l'essenza della chimica dei metalli pesanti nel terreno.

Nel suolo, la biodisponibilità è la risultante di una serie di complessi processi di trasferimento di massa e di assorbimento che sono determinati dal-

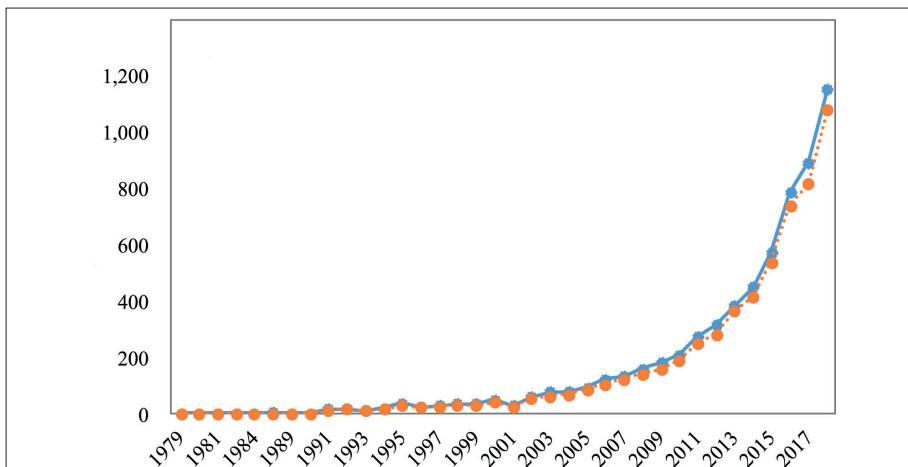


Fig. 1 *Numero di pubblicazione sull'inquinamento da metalli pesanti dal 1979 al 2020. Modificato da Han et al. 2020*

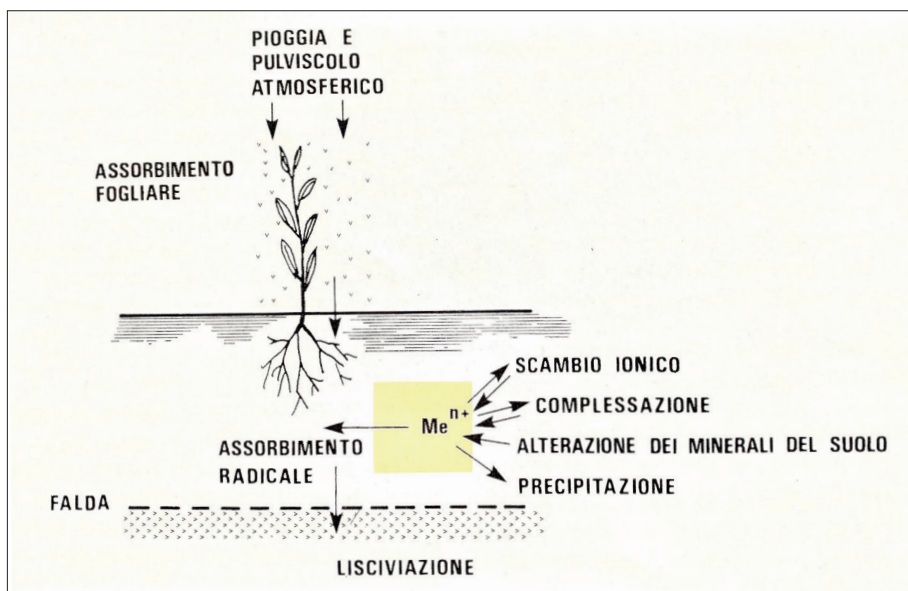


Fig. 2 *Il disegno di Paolo Sequi tratto da Sequi e Petruzzelli 1978*

le proprietà dei metalli, dalle caratteristiche del suolo e dalla biologia degli organismi interessati. Se la pianta è l'anello fondamentale del passaggio di un contaminante dal suolo all'uomo, si deve sottolineare come qualunque sostanza, per essere assorbita dall'apparato radicale, deve essere disciolta nella

fase liquida. Al momento in cui un metallo raggiunge il suolo, il legame con la fase solida può avvenire mediante processi di adsorbimento sia sulla matrice minerale (argille, ossidi, idrossidi) che su quella organica (sostanze umiche), oppure per formazione di precipitati in base a specifiche condizioni chimiche. Si vengono così a formare dei legami di varia natura e forza tra i metalli e le superfici del suolo.

Il rilascio di un metallo dalle superfici del terreno nella fase liquida avviene in risposta a variazioni dell'ambiente chimico nella soluzione del terreno. Una volta rilasciato nella fase liquida, un metallo può muoversi liberamente verso un organismo vivente o migrare verso la falda in seguito a processi di trasporto (diffusione, dispersione, ecc.). Durante la fase di trasporto i metalli possono essere soggetti a ulteriori reazioni (ossidoriduzione, idrolisi, ecc.) che possono modificarne sia la tossicità che la biodisponibilità. La biodisponibilità è la chiave di volta per valutare i rischi derivanti dall'inquinamento e la possibilità del suolo di svolgere la fondamentale azione di barriera protettiva nei confronti degli altri comparti ambientali.

Nei processi di biodisponibilità il passaggio, dalla fase solida alla soluzione del terreno è, come detto, governato dalle caratteristiche specifiche del suolo che determinano la distribuzione dei metalli nelle diverse fasi: solida, liquida e gassosa.

*Nel disegno di Paolo Sequi la parola **precipitazione** individuava la dipendenza della concentrazione dei metalli nella fase liquida dal pH che spesso è anche il parametro fondamentale per definire la pericolosità dei metalli nell'ambiente.*

Il pH, che dipende dalla natura del substrato mineralogico da cui si è originato il suolo, è il parametro più importante che governa la concentrazione degli elementi inorganici nella soluzione del terreno, regolando i fenomeni di precipitazione e solubilizzazione. La solubilità della maggior parte dei metalli tende a diminuire all'aumentare del pH. In condizioni alcaline i processi di precipitazione riducono la quantità della maggior parte degli ioni metallici in soluzione, mentre il fenomeno opposto si verifica in ambiente acido. Fanno eccezione alcuni importanti elementi dotati di pericolosità ambientale, quali l'arsenico e il cromo, che si comportano in modo inverso agli altri metalli. Il pH regola anche i processi di adsorbimento specifico e di complessazione. L'adsorbimento dei metalli è spesso proporzionale al pH a causa della competizione degli ioni  $H^+$  per gli stessi siti di adsorbimento sulle superfici del terreno. Anche l'idrolisi dei metalli a pH più elevato favorisce il trattenimento di questi nella fase solida del terreno sotto forma di idrosso-complessi riducendo, al di sopra di un certo valore caratteristico per ciascun metallo, la concentrazione di questi elementi in soluzione diminuendone di fatto la quota rilasciata dalla fase solida e potenzialmente disponibile per i processi biologici.

*Tornando al disegno di Paolo Sequi con i termini **scambio ionico e complessazione**, si intendeva rimarcare l'importanza della capacità di scambio dei terreni.* Questa grandezza, che esprime la densità di carica sulle superfici dei colloidi del suolo, è determinata dalla sostanza organica e dalla quantità e dal tipo di argille. Lo scambio cationico dei metalli dipende dalla densità di cariche negative sulle superfici dei colloidi del suolo. Le cariche negative sulle superfici del terreno possono essere dipendenti dal pH o permanenti, laddove, ad esempio, si siano verificate sostituzioni isomorfe. Gli ioni metallici positivi ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , ecc.) formano spesso legami elettrostatici deboli con le superficie del suolo e sono facilmente scambiabili con altri cationi (ad esempio  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) che formano legami di questo tipo.

Le argille, costituenti primari del suolo, trattengono i metalli mediante reazioni di adsorbimento specifico e di scambio ionico attraverso un meccanismo di interazione con gli ioni ossidrilici ai quali si legano successivamente i metalli ovvero per la formazione di legami direttamente con i metalli e spiazzamento di un protone. Anche gli ossidi di ferro, alluminio e manganese trattengono i metalli sia per reazioni di precipitazione che di adsorbimento specifico, riducendone la quantità in soluzione e di conseguenza la biodisponibilità. Tra i vari tipi di argille esistono notevoli differenze nelle capacità adsorbenti; che sono più elevati nelle argille espandibili nelle quali l'adsorbimento avviene negli spazi interstrati. L'importanza della tessitura del terreno sulla distribuzione dei contaminanti tra le fasi ha delle implicazioni dirette sulla biodisponibilità, che è sempre più elevata in terreni di natura sabbiosa rispetto a quelli argillosi, risultando in quest'ultimi la quota biodisponibile assai più ridotta per i fenomeni di adsorbimento.

La sostanza organica nel terreno, materiale che deriva dalla decomposizione di residui vegetali e animali strutturato in forme chimiche complesse, ha una elevata importanza per la distribuzione dei metalli pesanti tra le fasi del suolo, per la tendenza che le sostanze umiche hanno a formare complessi di varia natura con i metalli che possono essere sia solubili che insolubili. In generale, i complessi che si formano con le sostanze di più basso peso molecolare (acidi fulvici) sono solubili e tendono ad aumentare il contenuto di metalli nella soluzione del terreno. Al contrario, gli acidi umici caratterizzati da un più elevato peso molecolare formano complessi molto stabili con i metalli sottraendoli, in buona parte, ai processi ambientali e riducendone la biodisponibilità in relazione alla forza dei legami che si formano nelle reazioni di complessazione. I gruppi funzionali fenolici, carbossilici e amminici sono essenziali nel trattenimento dei metalli da parte delle sostanze umiche e l'aumento di questi gruppi funzionali durante il processo di umificazione aumenta la stabilità dei complessi nel tempo riducendo la biodisponibilità dei metalli.

Le interazioni tra i metalli pesanti e le superfici del suolo sono oggi oggetto di studio nei processi di adsorbimento, che rappresentano un importante filone di ricerca di fondamentale rilievo per la definizione delle problematiche dell'inquinamento. I processi di adsorbimento e desorbimento determinano la distribuzione dei metalli tra le fasi del suolo e la loro valutazione avviene mediante lo studio delle isoterme di adsorbimento. Attraverso le isoterme e le equazioni che le descrivono si riesce a individuare le quantità massime dei metalli che un suolo può trattenere nella fase solida. Negli ultimi anni, proprio le ricerche sui processi di adsorbimento dei metalli pesanti nel suolo hanno stimolato lo sviluppo di tecniche analitiche avanzate in grado di valutare la natura dei legami che si formano tra i metalli e le superfici solide del terreno. Ad esempio, le analisi spettroscopiche EXAFS (extended X-ray absorption fine structure spectroscopy) e XANES (X-ray absorption near edge structure) forniscono dettagli precisi sulle strutture molecolari dei complessi superficiali e delle modalità di complessazione che caratterizzano la reversibilità o meno dell'adsorbimento dei metalli sulle fasi solide del suolo (Bauer et al., 2022). Altrettanto importante per i processi di adsorbimento è lo sviluppo di tecniche di microscopia elettronica SEM (scanning electron microscopy) per esaminare la morfologia delle particelle di terreno e la loro composizione chimica (Abdelwaheb et al., 2022).

Nel campo degli studi dei processi di adsorbimento si è sviluppato anche un importante settore di ricerca basato sulla modellistica più avanzata. Ad esempio in un recente studio sono stati sviluppati diversi modelli di “machine learning” per prevedere l'adsorbimento di metalli pesanti sui suoli di diverse parti del mondo in base alle specifiche caratteristiche dei suoli e della concentrazione dei metalli pesanti utilizzando 4420 punti di dati sperimentali raccolti da 150 articoli (Yang et al., 2021). I risultati ottenuti in questa ricerca confermano quanto già evidenziato in anni di studio sull'adsorbimento di vari metalli su suoli di diversa natura. Il miglior algoritmo per produrre previsioni accurate e chimicamente significative ha mostrato che l'importanza delle caratteristiche del suolo coinvolte segue l'ordine di pH > argilla > sostanza organica > raggio > forza ionica > temperatura.

Le conclusioni di questo studio evidenziano la necessità di inserire i processi di adsorbimento nell'analisi di valutazione del rischio per la salute e per l'ambiente per ottenere risultati molto più affidabili rispetto alla considerazione della sola concentrazione totale dei metalli.

*Nel disegno di Paolo Sequi, un aspetto particolarmente innovativo è dato dalla necessità di valutare anche **l'alterazione dei minerali del suolo** come un importante contributo derivante gli apporti di origine naturale alla quantità di metalli nella fase liquida del suolo.*

*In un momento storico nel quale le parole metalli pesanti cominciavano a essere viste quasi come un sinonimo di inquinamento, si tendeva a considerare esclusivamente la concentrazione dei metalli nella specifica area in esame senza guardare al contesto pedologico generale della zona. Paolo Sequi affrontò una problematica relativa a un potenziale inquinamento da arsenico in Puglia, evidenziando come non solo la zona sotto esame era considerata inquinata, ma anche tutti i terreni limitrofi avevano un contenuto anomalo di arsenico di origine geologica.*

*Oggi la considerazione dei valori di fondo dei metalli è parte integrante della fase di caratterizzazione di un sito inquinato, ma per arrivare a questo punto la chimica del terreno ha dovuto superare numerose e difficili battaglie, e all'epoca l'intuizione di Sequi fu senza dubbio estremamente innovativa.*

Quando a livello internazionale emerse la problematica dei siti contaminati, la chimica del suolo fece il suo ingresso in un mondo nuovo, totalmente diverso dall'ambito agrario, trovandosi di fronte una difficile, ma affascinante sfida di contribuire a restituire a nuova vita dei terreni divenuti sostanzialmente inerti.

Infatti, i siti contaminati sono stati ritrovati in diverse zone molto specifiche, quali aree industriali dismesse, vecchie discariche incontrollate. In queste aree, i contaminanti più diffusi sono proprio i metalli pesanti che per le loro caratteristiche di non biodegradabilità tendono infatti a permanere nel suolo per periodi di tempo estremamente lunghi.

Per anni, nelle operazioni di bonifica la qualità del suolo è stata spesso considerata molto marginalmente essendo l'obiettivo primario degli interventi quello di raggiungere i livelli di concentrazioni residue dei contaminanti richiesti dalle normative del settore, con una ridotta attenzione alle possibili conseguenze che le tecnologie impiegate potessero avere sulla qualità del suolo. Dal momento che le tecnologie di bonifica derivavano direttamente da quelle utilizzate per il trattamento dei rifiuti tossici e pericolosi, era stata adottata una insensata equazione che identificava il suolo contaminato con un rifiuto pericoloso, basti pensare che per anni le stesse pubblicazioni del Ministero dell'Ambiente identificavano tre matrici – aria acqua e rifiuti –, ignorando l'importanza fondamentale del suolo come matrice ambientale.

*In questo ambito si deve attribuire proprio a Paolo Sequi la capacità di riuscire a fare escludere dalle normative sulle bonifiche i suoli agrari, per i quali i danni dell'equiparazione di un suolo contaminato con un rifiuto pericoloso sarebbero stati incalcolabili, visto anche che le difficoltà a livello analitico che la matrice suolo presentava rispetto ad aria e acqua avevano portato a considerare esclusivamente la concentrazione totale dei metalli, senza alcuna distinzione tra l'origine naturale e quella antropica.*

Se fino all'inizio degli anni 2000, la maggior parte degli interventi prevedeva la rimozione del terreno con collocamento in discarica o incenerimento, oggi l'impiego di tecnologie innovative è in continuo aumento e molto elevata è l'attenzione agli effetti che l'impiego che certe tecnologie possono avere sull'ambiente, con una crescente evoluzione nella considerazione della matrice suolo.

Per quanto riguarda la bonifica dei siti contaminati da metalli pesanti, nonostante siano state sviluppate diverse tecnologie, ci sono ancora molte problematiche irrisolte da affrontare. Infatti, nel decennio 2012-2022 le pubblicazioni sulla bonifica di siti contaminati da metalli pesanti sono state circa 1150 per le riviste Web Of Science (WOS). A questo numero di articoli vanno aggiunti i numerosi articoli pubblicati su riviste ad accesso libero non ancora catalogate in WOS, per cui si può ragionevolmente presumere che questi numeri dovrebbero essere raddoppiati (Song et al., 2022).

Nel caso dei suoli nei siti contaminati il rapporto terreno-contaminanti è molto complesso, spesso caratterizzato dalla presenza contemporanea di differenti classi chimiche di composti, che si sono accumulate nel tempo. In questo ambito la chimica del suolo deve offrire, all'interno di un approccio multidisciplinare, un contributo essenziale per una scelta corretta delle strategie di recupero dei suoli contaminati, in modo che il suolo non sia più considerato semplicisticamente come un rifiuto da trattare, ma come una matrice che esplica funzioni essenziali di protezione degli altri comparti ambientali, orientando, di conseguenza, anche la scelta delle tecnologie di bonifica, verso quelle soluzioni che consentono di ottenere al termine delle operazioni un suolo, per quanto possibile, con un'elevata funzionalità (Petruzzelli et al., 2021).

*Si può quindi ancora una volta tornare al disegno di Paolo Sequi e trarre spunto proprio dallo schizzo della piantina per accennare a una delle "green technologies" più importante per i metalli: la Phytoremediation. Se all'epoca la biodisponibilità era il processo che veniva messo in luce dal disegno per definire la quantità di metalli che poteva inserirsi nella catena alimentare, in ambito bonifiche è proprio questa stessa quantità quella che può fornire una previsione dell'efficienza della Phytoremediation. L'importanza dello studio dei processi di biodisponibilità che emergeva dal disegno ha trovato riscontro in un crescente interesse a livello internazionale, come documentato dall'incremento delle pubblicazioni su questo argomento. È stato riportato che le pubblicazioni della letteratura "peer-reviewed" relativa alla valutazione della biodisponibilità dei metalli pesanti nei suoli sono aumentate in modo esponenziale dal 1979 al 2022 (fig. 3).*

Le fitotecnologie utilizzano le piante per la bonifica di varie matrici ambientali contaminate; nel suolo, la fitoestrazione sfrutta la capacità di alcune piante di assorbire i metalli dal suolo tramite il sistema radicale e di accumu-



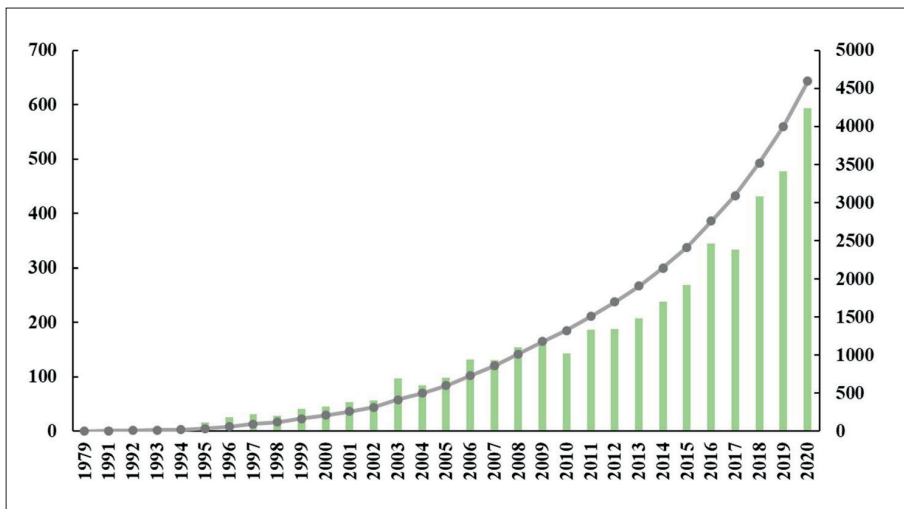


Fig. 3 *Pubblicazioni relative agli studi sulla biodisponibilità dei metalli pesanti nel suolo. Modificato da Sun et al., 2022*

larli nella parte aerea. In definitiva, il principio alla base della fitoestrazione è quello di utilizzare la pianta come estraente. Al termine della crescita, le piante vengono raccolte, rimuovendo così i metalli dal suolo. Questa tecnica di bonifica “green”, essendo applicata in situ non richiede nessuna escavazione e trasporto del terreno, e ha la prerogativa di mantenere o addirittura migliorare le proprietà fisico-chimiche del suolo. Inoltre, è vantaggiosa non solo dal punto di vista ecologico ma anche economico in quanto i costi sono molto inferiori a quelli richiesti per le tecniche convenzionali. L'efficienza della tecnologia dipende strettamente dalle proprietà del suolo che determinano la biodisponibilità dei metalli per l'assorbimento da parte delle piante.

#### UNO SGUARDO AL FUTURO

*Qualche anno prima del disegno che ha guidato questo percorso attraverso la chimica dei metalli nel suolo, Paolo Sequi che aveva una visione ben chiara di come si stava evolvendo la ricerca a livello internazionale, mi parlò delle conseguenze disastrose per la salute derivanti da una dieta ricca di cadmio e mi disse che i metalli pesanti sarebbero stati la ricerca del futuro e che l'Istituto doveva essere protagonista di questa ricerca. Infatti, ricordo che aggiunse «noi non dobbiamo fare le analisi chimiche del terreno per gli altri, noi siamo la chimica del terreno». Come sua consuetudine, senza forzare mai la mano, sapeva trasmettere non solo interesse ma anche entusiasmo per la ricerca.*



Oggi a distanza di tanti anni si può affermare che la sua previsione era pienamente centrata e che quel suo disegno mantiene intatta tutta la sua validità scientifica. Infatti, oggi stiamo vivendo un importante momento storico col passaggio da un'economia basata sul petrolio a un'economia basata sui metalli. Infatti, l'estrazione e la lavorazione dei minerali sono alla base della tecnologia e delle infrastrutture moderne. Ogni anno, nel mondo vengono prodotti oltre 3,3 miliardi di tonnellate di metalli e la maggior parte delle previsioni della richiesta di questi elementi mostra che ci sarà un consumo crescente di metalli nei prossimi decenni, anche nella generazione di energia rinnovabile, nei veicoli elettrici e nelle batterie (Watari et al., 2020). La transizione delle economie e delle industrie mondiali verso energie e tecnologie più sostenibili richiederà una maggiore estrazione e lavorazione delle risorse minerarie non rinnovabili, con impatti sia positivi che negativi sull'ambiente e sulla società. Le proiezioni a lungo termine della domanda di metalli, in particolare quelli relativi all'energia verde, alla mobilità verde e alla digitalizzazione, prevedono una crescita eccezionale della richiesta di metalli, che potrebbe essere tra 6 e 30 volte superiore ai livelli attuali (Elshkaki et al., 2018). La crescita delle energie rinnovabili, in particolare se si considerano le ambizioni di "net zero carbon", potrebbe spostare le basi delle economie mondiali dall'utilizzo dei combustibili fossili allo sfruttamento delle risorse metallifere, con un crescente apporto di metalli nell'ambiente.

*In un mondo in continuo cambiamento, non so se questa previsione si avvererà o meno nel futuro, allora ritorno al passato. Quando Paolo Sequi fondò l'Istituto per la Chimica del Terreno, lui era molto giovane e noi suoi allievi eravamo dei ragazzi. In pochissimi anni, l'Istituto sotto la sua guida diventò uno dei migliori del CNR. Ci chiamavano, ovviamente scherzando, ma anche con una certa ammirazione, "i ragazzi di Via Corridoni". Ognuno di noi ragazzi, appena entrato nel CNR, ha chiamato, per un certo periodo di tempo, Paolo Sequi "professor Sequi". Per la felice vita scientifica che grazie a lui ognuno di noi ha avuto la possibilità di vivere, le ultime parole di questo articolo non possono essere che un ringraziamento di cuore:*

*Grazie professor Sequi dai tuoi "ragazzi di Via Corridoni".*

#### RIASSUNTO

Gli effetti sulla salute umana, la presenza negli alimenti e l'influenza sulla qualità del suolo lo studio della contaminazione da metalli pesanti è una delle attività di ricerca più importanti in campo ambientale

L'apporto di metalli pesanti al suolo è aumentato dall'inizio della rivoluzione industriale e oggi molteplici sono le fonti di contaminazione. Lo studio dell'inquinamento da metalli pesanti è complesso perché deve tener conto della loro presenza di origine geologica nel suolo.

Gli studi attuali della chimica dei metalli pesanti nel suolo vengono ripercorsi alla luce della strada che Paolo Sequi con una lungimirante visione aveva già indicato negli anni 70, evidenziando come la biodisponibilità fosse la chiave per comprendere i rischi derivanti dall'inquinamento, che può essere affrontato con successo solo tenendo conto che le frazioni biodisponibili dei metalli pesanti dipendono dalle proprietà del suolo e dai processi chimici, fisici e biologici, che avvengono nel suolo.

#### ABSTRACT

The effects on human health, their presence in food and the influence on soil quality have made the study of heavy metal contamination one of the most important research activities in the environmental studies.

The contribution of heavy metals to the soil has increased since the beginning of the industrial revolution and today there are many sources of contamination. The study of heavy metal pollution is complex because it must also take into account their geological origin in the soil.

The current studies of the chemistry of heavy metals in the soil are retraced in the light of the path that Paolo Sequi had already indicated in the 70s with a forward-looking vision, highlighting how bioavailability was the key to understanding the risks deriving from pollution. Soil contamination can be faced successfully only taking into account that the bioavailable forms of metals depend on the properties of the soil and on the chemical, physical and biological processes that take place in the soil.

#### RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- ABDELWAHEB M., NEDEFF V., DRIDI-DHAOUADI S., MOSNEGUTU E., BARSAN N., CHITIMUS A.D. (2022): *Assessment of Cadmium and Copper Adsorption by Two Agricultural Soils from Romania and Tunisia: Risk of Water Resource Pollution*, «Processes», 10, 1802.
- BAUER T.V., PINSKII D.L., MINKINA T.M., SHUVAEVA V.A., SOLDATOV A.V., MANDZHEVA S.S., TSITSUASHVILI V.S., NEVIDOMSKAYA D.G., SEMENKOV I.N. (2022): *Application of XAFS and XRD methods for describing the copper and zinc adsorption characteristics in hydromorphic soils*, «Environ. Geochem. Health.», 44, pp. 335-347.
- ELSHKAKI A., GRAEDEL T., CIACCI L. AND RECK B. (2018): *Resource Demand Scenarios for the Major Metals*, «Environ. Sci. Technol.», 52, pp. 2491-2497.
- HAN R., ZHOU B., HUANG Y., LU X., LI S., LI N. (2020): *Bibliometric overview of research trends on heavy metal health risks and impacts in 1989-2018*, «J. Clean. Prod.», 276, 123249.
- LI C., ZHOU K., QIN W., TIAN C., QI M., YAN X., HAN W. (2019): *A review on heavy*

- metals contamination in soil: effects, sources, and remediation techniques*, «Soil Sediment Contam.», 28, pp. 380-394. doi:10.1080/15320383.2019.1592108.
- PETRUZZELLI G., PEDRON F., BARBAFIERI M., ROSELLINI I., GRIFONI M., FRANCHI E. (2022): *Remediation Technologies, from Incineration to Phytoremediation: The Rediscovery of the Essential Role of Soil Quality*, in Prasad, R. (eds), *Phytoremediation for Environmental Sustainability*, Springer, Singapore.
- SEQUI P. E PETRUZZELLI G. (1978): *Il riciclaggio dei rifiuti. Pericolo per l'inquinamento del terreno*, «L'Italia Agricola», 115, pp. 55-72.
- SONG P., XU D., YUE J., MA Y., DONG S., FENG J. (2022): *Recent advances in soil remediation technology for heavy metal contaminated sites: A critical review*, «Sci. Tot. Environ.», 838, 156417, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156417>.
- SUN Y., SHEN J., SUN Z., FUJUN MA F., JONES K.C., GU Q. (2022): *A bibliometric analysis and assessment of priorities for heavy metal bioavailability research and risk management in contaminated land*, «Environ. Geochem. Health.», doi: 10.1007/s10653-022-01387-6.
- WATARI T., NANSAI K., NAKAJIMAET K. (2020): *Review of critical metal dynamics to 2050 for 48 elements*, «Resour. Conserv. Recycl.», 155, 104669.
- YANG H., HUANG K., ZHANG K., WENG Q., ZHANG H., WANG F. (2021): *Predicting Heavy Metal Adsorption on Soil with Machine Learning and Mapping Global Distribution of Soil Adsorption Capacities*, «Environ. Sci. Technol.», 55, pp. 14316-14328.