



Università degli Studi di Ferrara

DOTTORATO DI RICERCA IN
SCIENZE DELLA TERRA

CICLO XXVII

COORDINATORE
Prof. Massimo Coltorti

Terroir e Glera:
Indagini geochemiche per la definizione
dei marker geografici

Settore Scientifico Disciplinare GEO/09

Dottorando

Dott. Pepi Salvatore

Tutore

Prof. Vaccaro Carmela

Co-Tutore

Dott. Sansone Luigi

Anno 2012/2014

“When you next pour a glass of your favourite malt whisky, think carefully if you are adding water. Unless it is deionised, it is at that stage that geology might be having its most direct affect on what you taste!”

“Quando qualcuno vi versa un bicchiere del vostro whisky preferito, riflettete attentamente se hanno aggiunto acqua, a meno che non sia deionizzata. È in quella fase che la geologia potrebbe avere il suo più diretto effetto su ciò che è gusto!”

Alex Maltman

*La geologia influisce il gusto del vino?
Esiste una connessione tra il vino e la geologia?
Molti articoli hanno cercato di rispondere a queste domande, sostenendo questa idea, ma
la connessione non è stata chiara.
Ci sono stati molti tentativi a supporto di questa relazione geologia-vino, innescando
alcuni contrasti [...].*

*[...] alcuni degustatori di vino usano parole del tipo, terroso, roccioso, minerale; ed altri
pensano che il prodotto finito ricordi “il substrato roccioso”.*

*Alcuni sostenitori di questa tesi, possono trovare nel vino, ceneri vulcaniche del Vesuvio e
altri assaporare l’odore del mare proveniente da sedimenti marini.*

*Si tratta solamente di un salto mentale supporre alcuni sapori nel vino?
[...] purtroppo nessuno sa come questo possa accadere!*

Perché alcuni produttori respingono i fattori geologici o li ritengono banali?

(A. Maltman, 2003)

Indice

Introduzione	4
2 Il concetto di “ <i>Terroir</i> ” nella viticoltura.....	6
3 La Zonazione Vino Italiano.....	8
4 La geologia nel vino.....	9
5 Autenticità, Tracciabilità, Terroir, Adulterazione.....	11
6 Approcci chemiometrici finalizzati alla definizione di territorialità, tracciabilità.....	13
CAPITOLO 1 <i>Il comportamento geochimico degli elementi nel suolo e nella pianta</i> ...	16
1.1 Goldschmidt e gli elementi.....	16
1.2 Gli elementi litofili.....	19
<i>Il Litio</i>	19
<i>Il Rubidio</i>	21
<i>Il Cesio</i>	22
<i>Il Berillio</i>	23
<i>Lo Stronzio</i>	24
<i>Il Bario</i>	26
<i>Il Boro</i>	27
<i>L’Alluminio</i>	29
<i>Lo Scandio</i>	31
<i>L’Ittrio</i>	32
<i>I lantanidi (REE)</i>	33
<i>Gli Attinidi (L’Uranio e il Torio)</i>	35
<i>Il Silicio</i>	38
<i>Il Titanio</i>	39
<i>Lo Zirconio</i>	40
<i>L’Afnio</i>	41
<i>Il Vanadio</i>	42
<i>Il Niobio</i>	44
<i>Il Tantalio</i>	45
<i>Il Cromo</i> *.....	45
<i>Il Fluoro</i>	48
<i>Il Cloro</i>	49
<i>Il Bromo</i>	50
<i>Lo Iodio</i>	51
<i>Il Manganese</i> *.....	52
1.3 <i>Elementi Calcofili</i>	54
<i>Il Rame</i> *.....	54

<i>L'Argento</i>	57
<i>Lo Zinco</i> *	58
<i>Il Cadmio</i>	60
<i>Il Mercurio</i>	62
<i>Il Piombo</i>	63
<i>L'Arsenico</i>	65
<i>L'Antimonio</i> *	69
<i>Il Bismuto</i>	69
<i>Il Selenio</i>	70
<i>Il Tellurio</i>	72
<i>Il Molibdeno</i>	73
<i>Il Rutenio</i>	75
<i>L'Osmio</i> *	76
<i>L'Indio</i>	76
<i>Il tallio</i>	77
<i>Lo Stagno</i>	78
1.4 Elementi Siderofili	79
<i>Il Ferro</i> *	79
<i>Il Cobalto</i>	83
<i>Il Nichel</i> *	84
<i>Il Palladio</i> *	86
<i>Il Platino</i> *	88
<i>Il Tungsteno</i>	89
<i>L'Oro</i>	90
<i>Il Gallio</i> *	91
<i>Il Germanio</i> *	92
CAPITOLO 2 <i>Glera nell'area veneta</i>	94
2.1 <i>Glera: Prosecco DOC e DOCG</i>	94
2.2 <i>La caratterizzazione e la valorizzazione del vino Prosecco nell'area Veneta.</i>	96
2.3 <i>Inquadramento geologico e geomorfologico dell'area</i>	99
2.4 <i>Inquadramento Climatico</i>	105
2.5 <i>Caratterizzazione climatica dei siti di Studio</i>	106
<i>Clima termico</i>	106
<i>Precipitazioni</i>	109
CAPITOLO 3 <i>Metodologie di analisi degli elementi in traccia per la caratterizzazione di prodotti vitivinicoli</i>	113
3.1 <i>Campionamento</i>	113
3.2 <i>Trattamento dei campioni</i>	114
<i>Dry digestion</i>	115
<i>Wet digestion</i>	115
<i>Suolo</i>	116
<i>Uva</i>	117
<i>Succo</i>	118

<i>Residuo Solido</i>	118
<i>Vino</i>	120
3.3 Tecniche analitiche	120
3.4 Approccio metodologico per il trattamento dei campioni	123
CAPITOLO 4	132
4.1 Analisi granulometriche	132
4.2 Analisi XRF dei suoli	133
4.3 Distribuzione delle Terre Rare nei suoli.....	139
4.4 Analisi XRD	140
4.5 Metalli pesanti nel suolo	143
4.6 I macro e micro-nutrienti nell’uva Glera.....	148
<i>Succo e vino</i>	153
4.7 Coefficienti di assimilazione Pianta/Suolo	155
4.8 Modellazione statistica in analisi multivariata (PCA, LDA)	160
4.9 I marker geochimici per la territorialità del Glera.....	174
Conclusioni	180
Bibliografia	182
Ringraziamenti	204

Introduzione

Negli ultimi vent'anni, la notevole diffusione di vino Prosecco sul mercato internazionale ha reso necessarie misure di controllo, che evitino contraffazioni ed usi impropri o illeciti di denominazione (DOC). Il concetto di indicazione geografica si basa sul principio per cui la combinazione delle caratteristiche del vino possano essere attribuite al *Terroir*. Per esempio, l'etichetta *Denominazione di Origine Protetta* indica solitamente un prodotto che è legato ad una determinata regione e/o luogo, le cui caratteristiche sono essenzialmente definite da uno specifico ambiente geografico (Cadot, et al. 2012).

L'Organizzazione Internazionale della Vigna e del Vino ha proposto la seguente definizione di *Terroir*: “Il “*terroir*” vitivinicolo è un concetto che si riferisce a uno spazio nel quale si sviluppa una cultura collettiva delle interazioni tra un ambiente fisico e biologico identificabile, e le pratiche vitivinicole che vi sono applicate, che conferiscono caratteristiche distintive ai prodotti originari di questo spazio. Il “*terroir*” include caratteristiche specifiche del suolo, della topografia, del clima, del paesaggio e della biodiversità.” (OIV 2010).

Il crescente interesse rivolto alla salvaguardia e tutela dei prodotti agroalimentari, in particolar modo quelli viti-vinicoli, ha dato via a numerosi studi e ricerche finalizzate a questo settore (Lenglet 2014). Gli studi di territorialità si basano sul presupposto che il contenuto degli elementi chimici delle piante rifletta quello del suolo e che possa essere trasferito, con poche variazioni, al prodotto finito. Il pattern caratterizzante un vino, infatti, riflette la geochimica del suolo, il clima, e anche le tecniche di coltivazione. La concentrazione iniziale di elementi è influenzata, principalmente, dalla biodisponibilità dei composti inorganici, che dipendono dall'esigenza della pianta. Tali composti, possono essere modificati durante il processo di vinificazione, con l'aggiunta di bentonite o composti simili, utilizzati per la chiarificazione del vino (Marengo e Aceto 2003) (Aceto, et al. 2013). Gli elementi che non partecipano a tali processi possono essere considerati come buoni marcatori per la territorialità geografica. Ad esempio, Gonzalez et al., (2000) hanno potuto discriminare vini provenienti da due diverse aree di Valencia (ES), tramite il contenuto di Li e Mg. Allo stesso modo, Galgano et al., (2011) hanno identificato gli elementi Li e Rb, per discriminare tre regioni del sud Italia (Basilicata, Calabria e Campania).

Recentemente, gli studi sulla territorialità si sono focalizzati oltre che sul vino, anche sul prodotto uva, tracciando il legame suolo-pianta, mediante lo studio dell'intera filiera suolo-

radice-foglia-uva. Come evidenziato, nelle ricerche condotte su alcuni vitigni (*Vitis vinifera L.*), il contenuto dei macro e microelementi (P, K, Mg, Ca, Fe, Mn, Zn, Cu, B, Mo, Na, Co) e i loro valori nutrizionali, risultano ben conosciuti, mentre gli elementi in traccia e ultra-traccia sono ben noti nel vino e non nella vite.

La ricerca svolta all'interno di questa Tesi di Dottorato fa parte del progetto riguardante *“La caratterizzazione, la valorizzazione e l'ampliamento delle principali aree DOC del Prosecco”*. Questo studio, rivolto alla difesa del made in Italy, alla valorizzazione dei prodotti di origine protetta ed alla tutela dei consumatori, ha portato alla messa a punto di un metodo di analisi per identificare i marker territoriali caratteristici della Glera (cultivar alla base del vino Prosecco). Le ricerche si sono focalizzate su un'area test, che ha coinvolto dieci aziende vitivinicole nell'area Veneta. Una serie di analisi, riguardanti il suolo, la composizione del prodotto e le sue caratteristiche qualitative hanno consentito di definire 'l'impronta territoriale' del Prosecco, che può essere difficilmente falsificata. Questa ricerca, infine, sviluppa: (1) metodi di trattamento ed analisi, mediante spettrometria di massa, nei campioni di uva divisi nelle due tipologie (succo, residuo solido); (2) descrizione ed identificazione dei contenuti degli elementi in traccia nel suolo; (3) caratterizzazione dell'uva (succo, residuo solido) e del prodotto vino, al fine di verificare la ripartizione e la correlazione degli elementi nelle diverse parti; (4) approcci chemiometrici su campioni di suolo e uva per la definizione di marker territoriali.

L'analisi del profilo degli elementi in traccia ed ultra-traccia si è dimostrata, quindi, una tecnica utile per la determinazione dell'origine geografica sia dell'uva sia del vino

Il concetto di “*Terroir*” nella viticoltura

Il termine *Terroir* deriva da una parola francese che significa letteralmente “terreno”. In Francia, questa associazione di parola è utilizzata nei prodotti agroalimentari con *du terroir* (italiano: *regionale*), *produit du terroir* (italiano: *prodotto nostrano*). Nel linguaggio enologico inglese, *Terroir* è usato solo come un neologismo alla moda, senza tenere conto del significato intrinseco. Il concetto reale non è semplice da spiegare, perché include diversi parametri, come l’habitat del vitigno, il suolo, il microclima, l’ubicazione del vigneto, il drenaggio del suolo e le tecniche di produzione. Oltre all’ecosistema, esiste anche un aspetto spirituale legato alla storia del vino (Wilson 1998).

In *Wine Atlas of France*, Hugh Johnson esprime il concetto di *terroir* nelle frasi “*The land itself chooses the crop that suits it best*” o altrimenti “*Why have all French growers not settled for the same grapes, the same techniques, the same ideal of what a good wine should be?*” Per Johnson, la consapevolezza del territorio è la chiave per comprendere quali sono le caratteristiche dei vini francesi, che ne conferiscono la loro particolarità (Wilson 1998).

The Economist, rivista inglese, descrive come il termine “*Terroir*” sia stato utilizzato dai francesi per contrastare gli sforzi, da parte dell’Unione Europea, di considerare il vino semplicemente come un marchio, sostenendo che il buon vino proviene solo da specifiche caratteristiche ambientali (clima, suolo, esposizione) conferite dal territorio. In altre parole, un vino non è solo un prodotto alimentare, ma un prodotto distinto, che proviene da una determinata zona (Wilson 1998).

Il concetto di *terroir*, infatti, descrive una particolare varietà di uva con specifiche caratteristiche tecniche-organolettiche del vino, provenienti da una determinata zona climatica, da un contesto geologico e da un preciso distretto vinicolo, dato da una specifica regione. Queste caratteristiche devono essere differenti non solo da regioni a regioni, ma anche tra zone nella stessa regione (Haynes 1999).

In accordo, Haynes (1999) definisce il concetto di *Terroir* come una specifica qualità del vino prodotta da una particolare varietà d’uva coltivata in un determinato vigneto, con uno specifico microclima in stretta relazione con le caratteristiche chimiche fisiche del suolo, ad esclusione dei fertilizzanti, pesticidi e diserbanti. Questi fattori possono essere divisi in cinque gruppi: clima, geomorfologia, pedologia, geologia, viticoltura (Haynes 1999). Ogni

gruppo racchiude delle caratteristiche peculiari della zona di provenienza; il clima è influenzato dalle temperature massima e minima, dalle ore di luce solare, dalle condizioni del vento e dalle precipitazioni; la geomorfologia raggruppa diversi aspetti, come il rilievo, l'aspetto e l'inclinazione del pendio, il drenaggio del pendio e le varie morfologie; la pedologia descrive la composizione e la porosità del suolo, la tessitura dei grani e la dimensione, la presenza dell'argilla; la geologia dipende dall'ambiente circostante, dalla roccia madre, dalla geochimica del substrato e del suolo, dalla caratterizzazione delle acque superficiali e sotterranee; la viticoltura raggruppa il metodo di graticcio, la spaziatura interfilare, il metodo di produzione dell'uva, i fertilizzanti, l'irrigazione, i meccanismi di aggiunta di suolo o materiale roccioso e i sistemi di drenaggio.

Anche secondo Van Leeuwen e Seguin (2006), il termine *terroir*, dipende dalla relazione tra le caratteristiche di un prodotto agroalimentare (qualità, gusto, brand) e la sua origine geografica, che possono influenzare le caratteristiche che lo contraddistinguono. Quindi, può essere definito come un ecosistema interattivo caratterizzato da un determinato clima, suolo, vitigno. Per comprendere il significato si deve tener conto delle interazioni tra i fattori che contribuiscono al *terroir*. Pertanto, nel definire questi fattori, è difficile spiegare quale clima (radiazione solare, precipitazioni) e quale suolo (ghiaia, argilla, carbonatico, contenuto di minerali) siano adatte per creare un ecosistema utile ad una produzione di qualità (Van Leeuwen e Seguin 2006). Con questo termine gli autori vogliono dimostrare che questi fattori (clima, ambiente naturale, suolo, viticoltura, fattori umani) devono essere considerati nella loro interazione con la vite, con la storia socio economica e con le tecniche viticole ed enologiche.

Costantini e Buccelli (2008) definiscono il concetto di *terroir* come un agroecosistema caratterizzato dal suolo, sottosuolo, clima, rilievo e ambiente circostante, che insieme alle piante e gli animali, conferiscono al prodotto agroalimentare le caratteristiche specifiche. Al fine di esaltare le qualità del prodotto, l'uomo ha adattato le sue tecniche di produzione a queste condizioni dell'ambiente naturale, conferendogli esclusività e peculiarità. In Italia il *Terroir* è un'area ben limitata, di grandezza variabile, dell'ordine di qualche ettaro, in base ai fattori naturali e colturali che la contraddistinguono.

È da sottolineare che il concetto di “*terroir*” non è riferito solo ad alcune aree di produzione già consolidate; infatti, può anche essere costruito nell'ambito di un territorio di recente sviluppo, unendo delle conoscenze agronomiche e industriali appropriate, utili a creare un prodotto esclusivo (Costantini. e Bucelli 2008).

La Zonazione Vino Italiano

Le componenti naturali della territorialità contribuiscono alla composizione dell'uva e alle condizioni di produzione, parametri che bisogna valorizzare al fine di ottenere un vino originale e di qualità. Questo è possibile tramite lo studio e la caratterizzazione dei fattori naturali che permettono di migliorare le potenzialità del vitigno.

Lo strumento che permette tale studio e tale strategia di ottimizzazione è la zonazione, ovvero lo studio e la caratterizzazione di una zona viticola, attraverso un approccio multidisciplinare dettato da diversi fattori, che costituiscono un terroir.

Con il termine di “zonazione” si intende la suddivisione di un territorio in aree omogenee per caratteristiche ecopedologiche e geografiche in grado di influenzare la risposta colturale (Costantini. e Bucelli 2008). La “zonazione” consiste in uno studio interdisciplinare dei fattori ambientali, della genetica, dei processi di trasformazione, dell'agrotecnica e della valutazione qualitativa del prodotto finale, finalizzate a suddividere il territorio, in funzione della capacità di una determinata coltura.

Le varie esperienze sulla zonazione viticola italiana hanno indicato che ogni singola situazione ambientale va valutata rispetto al modello agronomico di riferimento e alle condizioni ambientali della zona. Infatti, il risultato enologico, corrisponde ad un modello di crescita e maturazione della pianta, determinato da pratiche agricole, condizioni del suolo, temperatura e clima (Costantini. e Bucelli 2008). La valutazione dell'uso sostenibile del territorio deve considerare un procedimento, che non determini un deterioramento permanente nella qualità del territorio e ogni intervento agricolo porti ad una alterazione dell'ambiente naturale e antropico. Pertanto, bisogna valutare le conseguenze di questi interventi, in modo da evitare che alcuni suoli possano subire fenomeni di degrado con il tipo di uso previsto.

La valutazione dei suoli, quindi, deve essere eseguita in funzione delle limitazioni che le condizioni naturali oppongono al raggiungimento dello specifico obiettivo agronomico.

Le principali fasi del metodo di zonazione sono: un'indagine territoriale, indagine socioeconomica, costruzione del sistema informativo territoriale, rilevamento, analisi climatiche e geologiche, scelta dei vigneti, standardizzazione delle tecniche colturali (Fig.1).

Si possono avere diversi livelli di zonazione: macro, meso e microzonazione. La macro zonazione si riferisce ad un contesto territoriale ampio; la mesozonazione ad un'entità

produttivo-amministrativa più limitata, come ad esempio una denominazione di origine o una cantina sociale; la microzonazione una dimensione aziendale.

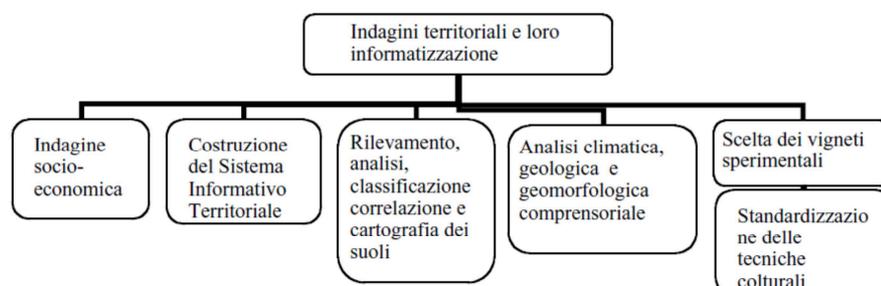


Fig1. Schema descrittivo delle principali fasi del metodo di zonazione

La geologia nel vino

Tra le discipline ritenute fondamentali nel descrivere il concetto di terroir, la geologia gioca un ruolo importante. Nel libro di James E. Wilson è descritto, infatti, come la geologia può influire nel concetto di terroir. In quel caso, i geologi hanno dimostrato che i confini di alcuni importanti vigneti francesi corrispondono esattamente a dei limiti stratigrafici. Ad esempio: il Grand Crus alla marna di Pernad, il Premier Crus alla formazione Dalle Nacrée, ed i Commune wines alla marna di Digionella divionensis. (Wilson 1998); (Haynes 1999).

Studi condotti da Haynes (1999), inoltre, hanno evidenziato come la geologia può essere importante nello studio della crescita delle viti. Durante la fase di sviluppo, l'apparato radicale della vite supera l'orizzonte A e B, raggiungendo, talvolta, l'orizzonte C della roccia madre. In tal modo la pianta, durante gli anni di crescita, assimila, attraverso le radici, le tipiche caratteristiche litologiche e mineralogiche dello stesso bed rock. Considerando questo, due aree differenti di uno stesso distretto vinicolo possono presentare diverse caratteristiche legate ad altri parametri geologici come: gradiente e aspetto del pendio, altitudine, mineralogia, porosità, geochimica della roccia madre, flusso e chimismo dell'acqua.

Nell'illustrare il legame tra la geologia e il terroir, Hancock (2005) descrive come alcuni elementi (N, P, K) siano particolarmente importanti in quanto influiscono sul nutrimento

della pianta. Il K, assorbito dalla pianta come K^+ , gioca ad esempio un ruolo fondamentale sulla qualità del vino: tale elemento, infatti, se presente in concentrazioni maggiori, viene assorbito dalle radici della pianta e non influenza la qualità del prodotto vinicolo; in caso contrario, si ottiene un vino di scarsa qualità.

I minerali di potassio, presenti nel suolo, sono: muscovite, biotite, K-feldspato, illite (Hancock 2005). Nella maggior parte dei vigneti e dei prodotti agricoli, il K non deriva dalla disgregazione dei minerali primari, ma da ioni trattenuti, tramite attrazione elettrostatica, a particelle colloidali caricate negativamente. Il processo chimico, che permette ad un minerale di rilasciare cationi liberi in soluzioni e poi assorbiti dalle radici, è definito come scambio cationico (CEC).

I gruppi di minerali argillosi con alto scambio cationico sono: il gruppo delle smectiti (46-162 cmolc/kg) e dell'illite (20-40 cmol/kg). Infatti, nelle zone di Sancerre e la Cote d'or della Borgogna (Francia), l'illite è molto importante nei vigneti, perché il suo alto contenuto nelle argille e marne, permette lo scambio cationico tra le radici e la superficie del minerale stesso (Hancock 2005).

In altre zone famose per il vino di qualità, l'apporto di potassio avviene tramite la disgregazione di alcune formazioni ricche di potassio, come: il Conglomerato di Méric nel Médoc, ricco in K-feldspato; il granito di Hermitage; l'arenarie feldspatiche del Permiano Rotliegend ad ovest di Nierstein nella Rheinhessen (Germania) e alcuni dei vigneti Grands Crus in Alsazia; il porfido di Schlossboeckelheim nel Nahe; i sedimenti alluvionali della valle di Napa, derivato da rocce vulcaniche e piroclastiche; i suoli lateritici sviluppati su granito-gneiss nel paese Margaret River (Australia occidentale) (Hancock 2005).

La vite può produrre ottimi risultati su diversi affioramenti geologici, come ad esempio: scisti (Porto, Mosel), gesso, calcari, marne o arenarie, che contengono differenti quantità carbonato di calcio attivo (Champagne, Bourgueil, Chinon, Chablis, Barbaresco, Chianti, Marsala, Barolo, Roja), argilla (Sauternes, Prosecco), sabbia (Nebbiolo d'Alba) scisti, graniti e porfidi (Beaujolais) (Reynolds 2010). Reynolds ipotizza che la geologia non influenza la qualità del vino, ma potrebbe influenzarne la tipicità, come il Nebbiolo e lo Chardonnay sono migliori nelle marne, invece il Gamay sugli scisti.

Huggett (2006), invece, spiega che il ruolo della geologia è indiretto, nel senso che, il tipo di suolo permette alle radici di penetrare in profondità in base alla natura della roccia sottostante e la geomorfologia (il pendio) aiuta il drenaggio dell'acqua. A Chablis (Francia) il ruolo della geologia sulla qualità del vino è essenziale, perché i migliori vini bianchi di Chablis sono prodotti su calcari del Kimmeridgiano (giurassico sup- Malm),

mentre i vini di qualità inferiore, come il Petit Chablis, sono prodotti su calcari del Portlandiano (Giurassico Sup). La geomorfologia nella viticoltura è connessa al substrato geologico. Generalmente, i vitigni si sviluppano su pendii prodotti dall'erosione attorno ad un plateau, ed è questo il caso del Chablis e dello Champagne. Sui depositi alluvionali i pendii sono molto ripidi e il paesaggio può essere completamente piatto, poiché i depositi, che contengono una quantità elevata di ghiaia, sono più resistenti all'erosione dei depositi sabbiosi e rimangono questi cumuli di ghiaia, che acquisiscono una posizione di dominio. Questo accade nelle zone del Bordeaux (Reynolds 2010).

Nella produzione del vino Nobile di Montepulciano, ottenuto dalla vinificazione del vitigno Sangiovese, i suoli sono caratterizzati da depositi alluvionali del quaternario, creati da diversi eventi geologici e geomorfologici, che hanno conferito al vino delle peculiarità territoriali (Costantini, Bucelli e Priori 2012). Altri vini famosi in Italia, che derivano da vigneti coltivati in zone di produzione con prevalenza di suoli vulcanici, sono: il Greco di Tufo, su affioramenti di lave leucitiche e di tufi a granulometria grossolana, che permettono una buona areazione del suolo; l'Aglianico del Vulture, che cresce su prodotti piroclastici dell'omonimo apparato vulcanico; il Moscato di Pantelleria, sulle lave basaltiche; il Nerello Mascalese, su lave a composizione basaltica del Monte Etna. Un'influenza della geologia si ha anche per la produzione del prosecco DOCG nella zona di Conegliano-Valdobbiadene. Quest'area è costituita geologicamente da due settori, uno caratterizzato da affioramenti di argille, marne e arenarie e l'altro da conglomerati e argille. Queste caratteristiche conferiscono al Prosecco degli standard di qualità specifici e tipici della zona.

Autenticità, Tracciabilità, Terroir, Adulterazione

In enologia, i concetti di origine geografica, tracciabilità ed autenticità di un prodotto sono strettamente legati alla sua qualità. Generalmente, la qualità è collegata alla storia del prodotto, cioè alla sua origine geografica, alle materie prime utilizzate, al marchio, etc. Il produttore, infatti, vuole trasmettere queste informazioni perché rappresentano un particolare valore aggiunto, utile per il miglioramento del prodotto stesso.

Esistono diverse norme europee, come i Regolamenti (CE) del 2002, 2006a, 2006b, 2008, tutti con l'unico obiettivo di regolare e garantire l'autenticità e la tracciabilità geografica

dei prodotti alimentari. Tali regolamenti, tuttavia, non permettono completamente di evitare frodi o dichiarazioni di etichettatura false e assicurare una competitività di marketing onesto. Oltre alle norme europee, si deve prestare molta attenzione anche al significato di *autenticità*, *tracciabilità geografica* e *terroir*. L'*autenticità* mira a discriminare alimenti della stessa tipologia, ma diversi tra loro per provenienza geografica, varietà animale, processi tecnologici etc. La *tracciabilità* permette di collegare un prodotto agroalimentare con il suolo da cui sono originate le sue materie prime. Il *terroir* include le caratteristiche specifiche del suolo, della topografia, del clima, del paesaggio e della biodiversità; un concetto che si riferisce ad un ambiente fisico e biologico identificabile. Trovare marker geografici utili per studiare la tracciabilità o la territorialità dei prodotti alimentari è quindi un problema più complesso della definizione dell'autenticità.

Un altro termine, molto utilizzato per la tracciabilità/territorialità e autenticazione nel vino, è "l'*adulterazione*". Secondo Holmberg (2010), il significato di adulterazione è riferito a differenti tipi di frodi:

- i. diluizione del vino con l'acqua;
- ii. aggiunta di alcool, coloranti e sostanze aromatizzate;
- iii. miscela con altri vini di una qualità o differente denominazione;
- iv. rappresentazione falsa di etichetta e origine geografica.

Tali punti, sono regolati da diverse leggi europee e mondiali. La legislazione del vino è infatti un argomento molto controverso a livello mondiale, a causa delle varie leggi nazionali. Lo stato della California, ad esempio, ha permesso un minimo di aggiunta di acqua per facilitare la normale fermentazione del vino (V. Galpin 2006), mentre l'aggiunta di acqua nel vino non è permessa dalle leggi Europee. A questo proposito, le norme europee si applicano su quattro punti essenziali, quali: (1) qualità degli additivi usati per creare diversi tipi di vini; (2) etichettatura; (3) tenuta dei registri (Commission Regulation (EC) 2009a), 2009b); (4) documentazione necessaria per certificare l'autenticità dei vini trasportati in grandi contenitori (Commission Regulation (EC) 2009). Sfortunatamente i regolamenti e le corrette pratiche enologiche non sono sufficienti a garantire un'autenticità del prodotto. Si ha, dunque, bisogno di materiali certificati e di standard che possano essere usati per provare l'autenticità del vino (Takeoka e Ebeler 2011). Necessitano, inoltre, approcci analitici idonei per avere una conoscenza sulla composizione chimica del prodotto, utile ai cambiamenti associati all'adulterazione e alla discriminazione geografica.

Approcci chemiometrici finalizzati alla definizione di territorialità, tracciabilità

I metodi analitici adottati per la territorialità e tracciabilità si basano sulla caratterizzazione degli elementi in traccia, rapporti isotopici, composti fenolici, composti volatili, che permettono una maggiore conoscenza del prodotto a livello compositivo e territoriale. Nei prodotti vitivinicoli, la combinazione di analisi strumentali con la statistica multivariata, ha permesso di classificare i prodotti in base alla varietà, all'origine geografica e processi di vinificazione (Versari, et al. 2014, González e Peña-Méndez 2000).

Di seguito, verranno illustrati alcuni esempi relativi all'applicazione delle tecniche chemiometriche, finalizzate all'identificazione di marker geografici per la territorialità/tracciabilità.

Attraverso lo studio su 112 vini certificati, di cui 55 provenienti dalla Spagna e 57 dall'Inghilterra, sono state condotte analisi in ICP-MS per determinare 48 elementi. In combinazione con LDA, sono stati individuati i vini spagnoli, delle tre regioni di provenienza: Somontano (86,4 %), Cariñena (94,7 %) e Rioja (100 %), e sono stati discriminati i vini bianchi inglesi dai vini spagnoli con un'osservazione F1 e F2 del 100%. Gli elementi che hanno permesso di ottenere una tale discriminazione geografica sono: Cd, Cr, Cs, Er, Ga, Mn, 86Sr (M. Baxter, et al. 1997)

Con la stessa metodologia sono stati analizzati 68 campioni di vini italiani rossi commerciali (Barbaresco, Nebbiolo, Langhe Nebbiolo, Barolo, Roero). Dai risultati ottenuti, solo cinque elementi (Mg, Ti, Mo, Si, Mn) sono stati considerati elementi discriminanti (Marengo e Aceto 2003).

Alcuni ricercatori italiani hanno applicato l'analisi delle variabili canoniche (CVA) per discriminare 120 vini rossi commerciali prodotti in tre regioni del sud dell'Italia (Basilicata, Calabria e Campania), in base al loro contenuto di macro, micro-elementi e lantanidi. Con un totale di 61 elementi, solo 29 sono stati utili per discriminare i vini di queste regioni (9 macroelementi: Al, B, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Rb, Zn; 12 micro-elementi: Ag, Ba, Cd, Ga, Y, Li, Sc, Th, Ti, Tl, V, Zr; 8 lantanidi: Eu, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tm, Yb) (Galgano, et al. 2011).

L'analisi della varianza (ANOVA) condotta, invece, su vini commerciali dell'Italia, Francia, Ungheria e Bulgaria, ha permesso di discriminare le quattro regioni.

Il Ca, K e Sr sono stati considerati i migliori marcatori per la separazione dei vini italiani e francesi, mentre i vini bulgari e ungheresi sono stati discriminati secondo le concentrazioni di Cr, K, Rb e Sr (P. Serapinas, et al. 2008).

Mediante l'applicazione di un approccio chemiometrico denominato SIMCA (Soft Independent Modelling of Class Analogy), un modello statistico simile a LDA, sono stati discriminati due vini spumante, *Cava e Champagne*, rispettivamente su 18 e 17 campioni. La discriminazione è avvenuta principalmente con Zn, Sr, Pb, Na, Cu, Ni, As, P e il contenuto di Cd (Jos, et al. 2008).

Da un'analisi LDA, su 1.397 vini commerciali provenienti da 51 zone diverse dell'Australia, con 39 varietà di uva e 19 annate, è stato osservato che i principali indicatori di provenienza dei vini sono: Li, Na, Mg, Si, P, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Zn, Rb, Sr, Cs e Ba. Inoltre, l'analisi ha confermato che la provenienza è il fattore più importante, seguita dalla composizione dei vini australiani, dal colore dell'uva, dall'annata e dalla varietà (Martin, Watling e Lee 2012).

La cluster analysis, condotta su 53 vini commerciali, ha mostrato la somiglianza dei prodotti vinicoli in base al paese di origine (Argentina, Brasile, Cile e Uruguay), basata su Tl, U, Li, Rb e Mg come elementi discriminanti (Bentlin., et al. 2011). Invece, gli elementi delle terre rare non sono stati utili per discriminare i vini rossi commerciali in Nuova Zelanda (Pinot Noir, Cabernet Sauvignon, Merlot), a causa delle loro basse concentrazioni e dell'effetto della bentonite. Tuttavia, gli elementi Sr, Rb, Ni, Co, Pb, Mn, Cd, Ga e Cs hanno permesso di classificare, in modo soddisfacente, 120 vini rossi provenienti da sette delle principali regioni vinicole della Nuova Zelanda (Angus, et al. 2006).

Oltre agli studi sulla provenienza geografica, esistono diverse ricerche sulla caratterizzazione dei vitigni. In un confronto sui vini canadesi (34 rossi e 128 bianchi), i vini rossi hanno mostrato contenuti elevati di Rb, Cs, Sr, Ba e inferiori di Li, U e Th, indipendentemente dalla loro specie e varietà, cioè la *Vitis vinifera* (Chardonnay, Pinot Blanc, Merlot e Pinot Nero) e specie ibride *non Vitis vinifera* (ad esempio, Maréchal Foch e Seyval Blanc) (Greenough, Mallory-Greenough e Fryer 2005).

Dutra et al., (2011) hanno dimostrato che i vini rossi certificati (50 campioni) della Serra do Sudeste (Brasile) hanno un contenuto superiore di Mg e Rb rispetto alle zone di Serra Gaúcha e Campanha. Inoltre, lo studio ha indicato che, indipendentemente dalla zona, la varietà di Cabernet Sauvignon mostra un maggiore contenuto di Mg e Rb rispetto al Merlot.

Allo stesso modo, le uve bianche di Chardonnay e Moscato hanno mostrato una diversa capacità di assorbimento di elementi in traccia come: Cu, Cr, Ni, Pb e Zn (Vystavna, et al. 2014).

CAPITOLO 1

Il comportamento geochimico degli elementi nel suolo e nella pianta

1.1 Goldschmidt e gli elementi

La classificazione di Goldschmidt si basa sulla distribuzione degli elementi nelle meteoriti e di come gli elementi si distribuiscono nelle sfere geochimiche: il nucleo, il mantello, la crosta, l'idrosfera e l'atmosfera. Sulla considerazione di questa distribuzione geochimica, gli elementi si dividono in quattro gruppi principali: Atmosfili, Litofili, Siderofili e Calcofilo (Tab.1-2) (White 2013).

- *Atmosfili*: elementi estremamente volatili (formano gas e liquidi) e concentrati nell'atmosfera e nell'idrosfera;
- *Litofili*: elementi che presentano un'affinità con le fasi silicatiche, concentrati nella crosta e nel mantello terrestre;
- *Siderofili*: elementi che hanno una certa affinità per una fase liquida metallica; sono presenti in concentrazioni ridotte nella porzione silicatica della terra e arricchiti nel nucleo terrestre.
- *Calcofilo*: elementi affini ad una fase liquida solforica; sono concentrati nel nucleo e come la maggior parte degli elementi, che sono siderofili, sono solitamente anche un po' calcofilo e viceversa (White 2013).

Siderofili	Calcofilo	Litofili	Atmosfili
Fe*, Co*, Ni*	(Cu), Ag	Li, Na, K, Rb, Cs	(H), N, (O)
Ru, Rh, Pd	Zn, Cd, Hg	Be, Mg, Ca, Sr, Ba	He, Ne, Ar, Kr, Xe
Os, Ir, Pt	(Ge), (Sn), Pb	B, Al, Sc, Y, REE	
Au, Re ^o , Mo ^o	(As), (Sb), Bi	Si, Ti, Zr, Hf, Th	
Ge*, Sn*, W [#]	S, Se, Te	P, V, Nb, Ta	
C [#] , Cu*, Ga*,	Fe, Mo, (Os)	O, Cr, U	
As ^o , Sb ^o	(Ru), (Rh), (Pd)	H, F, Cl, Br, I	
		(Fe), Mn, (Zn), (Ga)	

*Calcofilo e Litofili

^oCalcofilo

[#]Litofili

Tab.1 Classificazione degli elementi di Goldschmidt

Questa classificazione mostra come gli elementi litofili siano all'inizio e alla fine della tavola periodica, i siderofili nel gruppo 8, 9, 10 e alcuni nel 6, 7 e 11; i calcofili nel gruppo 11, 12 e i più densi nei gruppi da 13 al 16; mentre gli atmofili fanno parte del gruppo dei gas nobili, con O, N e C.

La distribuzione degli elementi elettropositivi tra le fasi metalliche, silicatiche e solforose è controllata dall'energia libera di formazione (Energia di Gibbs), relativa agli elementi solforosi e silicatici. Dalla comparazione dell'energia di Gibbs, con composti di solfato ferroso e silicato ferroso, è possibile dedurre quali elementi siano siderofili, quali calcofili e quali litofili. Pertanto, in assenza dei valori di ΔG_f° , nei silicati gli elementi sono indicati dall'entalpia di formazione dell'ossido, ad esempio gli elementi litofili hanno un $-\Delta G_f$ alto. Valori di $-\Delta G_f$, negli ossidi simili a quelli del FeO, sono generalmente siderofili, mentre ossidi che hanno un valore più basso sono calcofili (White 2013).

Gli elementi litofili tendono a formare legami ionici, mentre gli elementi calcofili e siderofili formano legami covalenti o metallici.

Classificazione di Goldschmidt

Litofili	Siderofili	Calcofilo	Atmofili
----------	------------	-----------	----------

	1																	18	
1	H																		He
2	Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
7	Fr	Ra	Ac																
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Ac	Th	Pa	U	Nu	Pu											

Tab.2 Tabella degli elementi chimici secondo la classificazione di Goldschmidt

Di seguito, sono presentati gli elementi chimici e alcune informazioni sui contenuti e sulla solubilità a livello del suolo, oltre che sulla distribuzione e assorbimento nelle piante¹. Gli elementi sono stati suddivisi in quattro gruppi, secondo la classificazione di Goldschmidt.

1.2 Gli elementi litofili

Il Litio

Il Litio è presente nelle rocce sedimentarie argillose, scisti, rocce ignee acide, dolomie e rocce carbonatiche, ed è associato a minerali come miche, alcuni pirosseni, tormalina e alcuni fosfati.

Essendo un elemento facilmente reattivo, mobile e con un piccolo raggio ionico, il Li sostituisce facilmente i cationi di altri elementi (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+}) nei processi geochemici, e tende a far parte del reticolo dei minerali silicatici piuttosto che di quelli solfatici.

I minerali da cui è estratto sono: Spodumene $LiAlSi_2O_6$; Petalite $(Li,Na) AlSi_4O_{10}$; Eucrinite $LiAlSiO_4$.

Il Litio è usato nella produzione di plastica, ceramica, vetro, batterie, video, computer e nelle industrie farmaceutiche. Essendo un elemento molto solubile può diventare un inquinante specialmente nei fanghi di discarica industriali (A. Kabata-Pendias 2011).

Suolo

Il contenuto medio di Litio nel suolo varia da 13 a 28 mg/kg, nei suoli sabbiosi è di 22 mg/kg, in quelli argillosi di 53 mg/kg e nei suoli carbonatici di 56 mg/kg. I valori più alti di Litio corrispondono agli orizzonti più profondi e alle rocce madri, fino ad un contenuto di 59.9 mg/kg.

Nei processi di weathering il Litio è rilasciato facilmente dai minerali primari in ambiente acido, ed è incorporato dai minerali argillosi e idrossidi di Fe-Mn. Il suo contenuto dipende fortemente dalla composizione della roccia madre, e si distribuisce nel suolo in modo irregolare, in funzione dei fluidi di circolazione.

¹ Questa trattazione sul comportamento della geochemica suolo-pianta si riferisce per la maggior parte degli argomenti sviluppati ai contenuti del volume: Kabata-Pendias, Alina, *Trace elements in Soils and Plants*, 2011

Nei processi di formazione del suolo, il Litio all'inizio è altamente mobile, dopo può diventare più stabile, grazie al suo scambio ionico con i minerali argillosi (A. Kabata-Pendias 2011)

Huh et al., (2004) hanno studiato il comportamento pedogenetico del Li e dei suoi isotopi durante i processi di alterazione di colate laviche della stessa età e hanno notato che, nei luoghi umidi, mostra una ritenzione significativa, a causa della sua associazione con i minerali argillosi secondari. Infatti, in questi suoli il Litio si mescola con quello proveniente dall'alterazione del basalto, modificando la composizione isotopica. La capacità del suolo di trattenere Li è legata alla sua capacità di scambio cationico che, a sua volta, è regolato dalle precipitazioni e dai processi di lisciviazione.

Pianta

La disponibilità del Li nelle piante è influenzata dalla sua solubilità nel suolo. Il contenuto di questo elemento nelle piante, infatti, è considerato un buon indicatore e dipende dalla loro abilità ad adsorbirlo (A. Kabata-Pendias 2011).

Nelle foglie di alcune piante, il contenuto di Li ha un valore di 6.6 mg/kg sul sedano e di 6.2 mg/kg sulle bietole, a causa della loro crescita nei suoli di stoccaggio.

In un esperimento su piante di fagioli coltivati in suoli ricchi di litio, condotto da Wallace et al., (1977c) si è notato che l'accumulo del litio avviene più nei germogli che nelle radici. Inoltre, le alte concentrazioni hanno abbassato il contenuto dello Zn nelle foglie e aumentato il Ca, il Fe e il Mn.

Sebbene il Li non è noto per essere un nutriente essenziale della pianta, vi sono alcune prove che confermano la sua influenza durante la crescita.

Questa stimolazione nella pianta, infatti, può essere connessa ad altri elementi associati al Li. Tra questi, troviamo i cosiddetti elementi antagonisti, come il Rb e lo Zn, oltre che i sinergici, come il Fe, il Mn e il Ca.

L'aumento del Litio nel suolo può essere tossico per alcune piante, come gli agrumi, che sono probabilmente i più sensibili e la loro crescita può essere ridotta a causa dell'elevato contenuto (A. Kabata-Pendias 2011).

Il Rubidio

La concentrazione media di Rb nella crosta continentale è di circa 100 mg/kg, ed esso è associato alle rocce magmatiche, sedimentarie e sedimenti argillosi.

Il Rubidio non forma minerali propri, ma è associato a feldspati e miche. Ha una forte affinità chimica con l'elemento potassio ed è usato come tracciante in alcuni studi fisiologici, in quanto, ha un comportamento simile nell'assorbimento delle piante.

Il Rb è usato in elettronica e nella produzione del vetro (A. Kabata-Pendias 2011).

Suolo

Il contenuto di Rubidio nei suoli è ereditato dalla roccia madre, generalmente graniti e gneiss, con un valore medio di 100-200 mg/kg. I valori sono governati dai processi pedogenesi e sedimentari e dai processi di adsorbimento con i minerali argillosi.

Secondo uno studio di Wyttenbach et al., (1995) sulle relazioni tra suolo-pianta (abete rosso *Picea abies*), le differenze significative attribuite tra siti, in concentrazioni di biomassa K-Rb, sono dovute alle variazioni di assorbimento dal suolo.

Le concentrazioni medie di Rb possono variare di alcuni ordini di grandezza nei suoli, in base al ph. A livello mondiale, sono stati segnalati valori alti di Rb nei suoli degli Stati Uniti, con concentrazioni da 30 a 120 mg/kg; nei suoli giapponesi, con valori da 63 a 100 mg/kg (A. Kabata-Pendias 2011); nei suoli svedesi da 70 a 90 mg/kg (Eriksson 2001).

Pianta

La capacità geochimica del Rb consente, in parte, di sostituirsi al potassio ed essere un elemento facilmente assimilabile dalle piante. Sebbene le sue proprietà siano molto simili, non può sostituire i ruoli metabolici del K. Infatti, in alte concentrazioni è piuttosto tossico. I sintomi della sua tossicità nelle piante sono documentati da foglie di colore verde scuro e stentate (A. Kabata-Pendias 2011).

I meccanismi di assorbimento e trasporto del Rb nella pianta sono diversi da quelli del K, in quanto il Rb è maggiormente solubile e biodisponibile all'aumentare dell'acidità del suolo (Tyler 1983). Da uno studio condotto da Tyler (1983) sui funghi, è emerso che a diversi valori di ph l'assorbimento del K è limitato. Il contenuto di Rb nelle piante varia in

base alla specie: nelle foglie di ortaggi si hanno valori che vanno da 12 a 14 mg/kg di Rb, mentre nella mela fino a 20-50 mg/kg (Kabata-Pendias, 2001).

Il Cesio

L'elemento Cs è presente in rocce ignee acide e in sedimenti argillosi. I suoi contenuti vanno da 2 a 10 mg/kg. Ha un comportamento simile al Rb, un'affinità chimica con gli alluminosilicati ed ha proprietà litofili. Il Cesio è presente in tre minerali, ma solo la Pollucite $H_4Cs_4Si_9O_{27}$ ha un valore commerciale, in quanto contiene tra il 5% e il 32% di Cs_2O (Kabata Pendias 2004).

Il Cesio presenta due isotopi importanti, il ^{134}Cs e il ^{137}Cs , prodotti principalmente dalla fissione nelle centrali nucleari. L'isotopo ^{137}Cs è di particolare interesse poichè è un sottoprodotto della produzione di energia atomica e della sperimentazione di armi nucleari. Le fonti antropiche del radionuclide del Cs includono l'estrazione e la lavorazione del minerale Pollucite. Una ricaduta ambientale a livello mondiale del ^{137}Cs e ^{134}Cs fu l'incidente di Chernobyl (A. Kabata-Pendias 2011).

Suolo

La concentrazione media di Cs nel suolo varia da 1.7 a 8.0 mg/kg. I valori più alti di Cs sono stati registrati nei sedimenti ricchi di minerali argillosi. Tra i minerali argillosi che assorbono questo elemento, vi è l'Illite (Hinton, Kaplan e Knox 2006).

Le caratteristiche geochimiche dell'isotopo ^{137}Cs (emivita di circa 30 anni) sono abbastanza simili a quelle del Cs. Infatti, una volta depositato nel suolo, è facilmente assorbito dai minerali argillosi e tende a migrare molto lentamente dal suolo (A. Kabata-Pendias 2011).

Govindaraju et al., (1994) ne hanno rilevato il contenuto nei suoli cinesi, con valori che vanno da 2.7 a 21.4 mg/kg e nei suoli americani, con valori che vanno da 0.41 a 5.07 mg/kg.

Pianta

Il contenuto del Cesio nelle piante non è abbastanza documentato, ma alcuni articoli riportano contenuti bassi nelle radici (0.32 mg/kg) e su foglie vecchie (0.32 mg/kg) (A. Kabata-Pendias 2011).

Il Berillio

Il Berillio è presente in rocce ignee acide e in sedimenti argillosi, con una concentrazione fino a 6 mg/kg.

Il Berillio ha un comportamento geochimico simile all'Alluminio e può sostituire Si o Al in alcuni minerali, soprattutto nei minerali argillosi, come la Montmorillonite.

Il minerale più comune è il Berillo $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Altri minerali rari di Berillio sono: Bertrandite $\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ e Crisoberillo BeAl_2O_4 .

L'ossido di berillio è il più importante tra i prodotti commerciali, grazie al suo utilizzo nelle leghe metalliche di Cu-Be. È impiegato nell'industria elettronica, nelle ceramiche, nei reattori atomici e nei computer.

Suolo

La concentrazione di Berillio nel suolo va da 0.92 a 2.0 mg/kg. Nei suoli sabbiosi e argillosi è di 0.72 mg/kg e nei suoli della Polonia di 0.33 mg/kg (A.K.Pendias).

Negli ultimi decenni la concentrazione di Berillio nei suoli è aumentata, a causa dell'uso di questo elemento nei prodotti tecnologici e nel consumo del carburante.

In alcuni suoli, come l'Alaska, sono stati trovati concentrazioni di Berillio fino a 300 mg/kg e nella Repubblica Ceca fino a 15 mg/kg. Il grado d'inquinamento in quest'ultima zona riflette i depositi di ceneri, ottenuti dalla combustione del carbone (A. Kabata-Pendias 2011). L'elemento Berillio è immobile nei suoli; i suoi sali BeCl_2 e BeSO_4 sono facilmente solubili, disponibili e potenzialmente tossici per le piante. Si accumula facilmente negli orizzonti organici del suolo e negli strati ricchi di argille montmorillonitiche.

La distribuzione di Be nel profilo del suolo riflette i processi di lisciviazione dell'elemento e mostra il suo accumulo nel sottosuolo.

Nello strato superficiale il suo valore è di 0,21 mg/kg; in prossimità della roccia madre (Es: leucogranito) è di 1,1 mg/kg (A. Kabata-Pendias 2011).

Pianta

Il meccanismo di assorbimento del Berillio nelle piante è uguale ai cationi di Mg^{2+} e Ca^{2+} ; questi elementi rivelano interazioni di antagonismo con il Berillio.

La concentrazione di Berillio nelle piante varia da 0.001 a 59 mg/kg (A. Kabata-Pendias 2011). Alcune recensioni di Vaessen e Szetekel (2000) hanno evidenziato concentrazioni di Berillio nelle piante con valori medi di 0.07 mg/kg nei fagioli e di 25 mg/Kg nel mais, in accordo con i valori riscontrati da Krampitz (1980) nella lattuga, di 33 mg/kg e nei pomodori di 240 mg/kg.

Il livello di Berillio nelle piante può essere un buon indicatore di inquinamento, soprattutto se proviene da fonti industriali. Difatti, nella Repubblica Ceca, alcuni tessuti di alberi, in terreni inquinati, hanno mostrato alte concentrazioni di Berillio nelle foglie di faggio (230 mcg/kg) e in aghi di abete rosso (310 mg/kg) (A. Kabata-Pendias 2011).

Lo Stronzio

L'elemento stronzio è il più comune tra gli elementi nella crosta terrestre e il suo contenuto varia tra 260-370 mg/kg. È principalmente concentrato nelle rocce ignee mafiche, nei sedimenti carbonatici e nei minerali argillosi. I minerali di stronzio sono: Stronzianite $SrCO_3$ e Celestina $SrSO_4$. Lo Sr ha affinità geochimiche simili al Ca e il rapporto Ca/Sr, nella biosfera, è abbastanza stabile. Infatti, in particolari ambienti, può riflettere l'abbondanza dello stronzio e le sue proprietà biochimiche.

Durante i processi di weathering delle rocce, lo Sr è mobilizzato e assorbito nei minerali argillosi, oppure precipita sotto forma di carbonato. Lo Sr non ha applicazioni dirette come metallo puro, ma è utilizzato nella produzione delle ceramiche e nel vetro. In particolare, nel vetro frontale del tubo catodico per bloccare l'emissione di raggi X; utilizzato anche nelle varie tecnologie della metallurgia, nei pigmenti di vernice luminescenti e nei farmaci. (A. Kabata-Pendias 2011).

Suolo

L'abbondanza di stronzio nei suoli dipende dalla roccia madre di formazione e dal clima; il suo contenuto medio varia da 130 a 240 mg/kg .

Durante i processi di alterazione è mobile in ambiente acido, incorporato dai minerali argillosi sotto forma idrata e da ossidi e idrossidi di Fe, mentre nei suoli, prevalentemente carbonatici, precipita nella forma meno solubile, sotto forma di stronzianite.

La sua distribuzione nel suolo segue i fluidi di circolazione e in suoli acidi tende ad essere lisciviato verso il basso, mentre negli orizzonti ricchi di calcari e sostanze organiche tende a concentrarsi nella parte superiore (A. Kabata-Pendias 2011).

Alcuni studi sui suoli della Polonia hanno dimostrato una relazione tra la concentrazione di stronzio e la tessitura. Su un indagine di 4000 campioni, le concentrazioni medie sono: in suoli sabbiosi 10 mg/kg, in argillosi 7 mg/kg e in argillosi pesanti 24 mg/kg.

La concentrazione media di Sr nei terreni agricoli giapponesi di Acrisols e Gleysols varia da 32 a 130 mg/kg (Takeda, Kimura e Yamasaki 2004), nei suoli svedesi coltivabili da 112-258 mg/kg, con un valore medio di 163 mg/kg (Eriksson 2001).

Le principali fonti di inquinamento dello Sr sono associati a combustioni di carbone e miniere di zolfo. Lo stronzio nei concimi fosfatici può concentrarsi fino a 2000 mg/kg e può essere anche una fonte locale di contaminazione del suolo, a causa dei fertilizzanti (A. Kabata-Pendias 2011).

Pianta

Il contenuto dello Stronzio nelle piante è abbastanza variabile. Il valore più basso è di 1,5-2,5 mg/kg nei chicchi dei cereali e quello massimo di 45-47 mg/kg nelle relative foglie. Sebbene non sia facilmente trasportato dalle radici ai tessuti vegetali, questo elemento, alcune volte, ha concentrazione molto alta nelle piante, a causa di un effetto di deposizione aerea. Nella maggior parte dei casi, lo stronzio tende ad accumularsi nelle radici con suoli sabbiosi in condizioni acidi (A. Kabata-Pendias 2011).

Malgrado non sia considerato un micronutriente della pianta, è ugualmente assorbito a causa di esigenze metaboliche della pianta con il Ca (Elgawhary, Malzer e Barber 1972).

Il rapporto di assorbimento Ca/Sr è stato proposto da alcuni autori per determinare l'origine di questi cationi e il loro tasso di assorbimento. Le interazioni tra questi due elementi sono molto complesse e lo stronzio non può sostituire il calcio nelle funzioni

biochimiche. Il calcio, a concentrazioni elevate, invece può inibire e stimolare lo stronzio nelle piante a seconda del suolo. La distribuzione dello Sr nelle piante è molto variabile; per esempio, lo 0,6% del peso totale di Sr nelle piante di riso, il 99% si trova nelle parti non commestibili del riso e l'87% nella paglia di riso (A. Kabata-Pendias 2011).

Il Bario

Il bario è un elemento abbastanza presente nella crosta continentale superiore, con valori intorno ai 250-584 mg/kg.

Il suo raggio ionico è simile al K e di solito lo segue nei processi geochimici. È presente in rocce ignee acide, sedimentarie e metamorfiche, con concentrazioni intorno ai 550-1200 mg/kg. I minerali naturali, che contengono il bario, sono: Barite $BaSO_4$, Hollandite $Ba_2Mn_8O_{16}$, Whiterite $BaCO_3$ e in alcuni minerali silicati, come impurezza (A. Kabata-Pendias 2011). Il minerale barite, grazie al suo peso relativamente alto, è utilizzato nei fluidi di perforazioni dei pozzi.

Il bario è usato nella produzione di mattoni, piastrelle, ceramica, vetro e nel settore della gomma sintetica.

Suolo

Il suo contenuto nei suoli riflette la concentrazione della roccia madre e varia tra 10-1500mg/kg; i valori più alti si trovano nelle argille, quelli più bassi nei suoli organici (A. Kabata-Pendias 2011)

Il bario, nei suoli acidi, ha una mobilità limitata e tende a precipitare come solfato o carbonato; è facilmente assorbito da argille e ossidi o idrossidi di Manganese, oppure concentrato in concrezioni di P e Mn.

Il contenuto di bario, nei suoli argillosi, ha una concentrazione di 43 mg/l e di 307 mg/l nei suoli sabbiosi.

Il Bario ha la capacità di mobilitare altri elementi alcalini assorbiti da alcuni ossidi (MnO_2 , TiO_2); inoltre, è mobilitato da Al_2O_3 e da alcuni metalli alcalino-terrosi (Be, Sr). In suoli a zone climatiche umide, il Ba può anche essere fissato da ossidi idrati di Fe e Mn e diventare immobile.

Govindaraju (1994) ha sottolineato che la concentrazione di Bario, nei suoli cinesi, è di 180-1210 mg/kg, a causa di un campo di estrazione di Au (Peters 2002); nei suoli degli Stati Uniti è di 290-2240 mg/kg; nei suoli svedesi è di 383-778 mg/kg (Eriksson 2001); nei suoli canadesi è di 750 mg/kg (Jaritz 2004).

Alcuni fertilizzanti fosfatici aumentano il livello di Ba nello strato superficiale del suolo (Turski, Wójcikowska-Kapusta e Kukier 1989), poiché il P favorisce i processi di lisciviazione.

Pianta

Il contenuto di Ba nelle piante varia tra i 2-13 mg/kg, con eccezione dei mirtilli, in cui il livello di concentrazione di Ba è di 131-181 mg/kg, mentre nelle noci, prodotte in Brasile, il suo contenuto è di 3000-4000 mg/kg (A. Kabata-Pendias 2011).

Le cause di tossicità del Bario sono state imputate a un suolo contenente una concentrazione di 2000 mg/kg (Chaudry, Wallace e Mueller 1977), che può essere risolto aggiungendo nel suolo Ca, Mg, sali di S. Gli effetti di antagonismo dello Zolfo con il Ba sono probabilmente dovuti dalla formazione di $BaCO_3$ (A. Kabata-Pendias 2011).

Il Boro

Il boro è un elemento presente nella crosta terrestre con un valore medio di 15 mg/g. Nelle rocce sedimentarie il suo contenuto è associato alla frazione argillosa e nelle rocce magmatiche aumenta con l'acidità delle rocce. I minerali più comuni sono: Borace $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, Colemanite $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$, Ulexite $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$; Kernite $Na_2B_4O_6 \cdot 3H_2O$, Tormalina, feldspati e miche. I depositi di boro sono piuttosto rari e sono localizzati in zone aride.

I Borati sono applicati in diversi settori: fibre di vetro, vetro in borosilicato, fertilizzanti agricoli, pesticidi, cosmetici e antisettici.

Suolo

Nel suolo il boro dipende dalla roccia madre e il suo valore è stimato a 42 mg/kg.

Il B nei depositi marini e nei sedimenti argillosi è usato come indicatore di paleosalinità.

Durante l'alterazione chimica delle rocce, il B va in soluzione, formando diversi anioni: BO_2^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, H_2BO_3^- , $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Sebbene il B è un elemento trattenuto dalle argille, in particolare dall'illite, la sua concentrazione nel suolo è abbastanza elevata (67 a 3000 mg/l) (Koerdel 1997).

Il B può essere intrappolato nel reticolo delle argille per sostituzione di Al^{3+} e/o Si^{4+} (Krauskopf 1972). In tal modo, composti o minerali di B-silicato si accumulano nel suolo.

Lindsay ha affermato che l'adsorbimento del B da parte di ossidi di Fe e Al è considerato un importante meccanismo, che permette di regolare la solubilità del B in suoli ricchi di K. Al contrario, Čumakov (1988) ha osservato una diminuzione della solubilità in suoli ricchi di K. Questo potrebbe essere un effetto secondario dell'affinità del B con illite e/o K-montmorilloniti, noti per formare suoli arricchiti in K.

Nel suolo fertilizzato con il K è stata osservata una diminuzione della solubilità di B. Questo potrebbe essere un effetto secondario dell'affinità del boro con minerali argillosi, come illite e K-montmorilloniti (A. Kabata-Pendias 2011).

I principali meccanismi di fissazione del B, che predominano nei suoli acidi o neutri, sono legati ai legami di ossidi ed idrossidi, all'interazione con gli strati superficiali delle argille e alla posizione strutturale Al-Si.

Jin et al., (1987) hanno dimostrato che all'interno di minerali di ossidi e idrossidi di Fe e Al si ha una quantità di B del 74%, rispetto al contenuto totale di B nel suolo. Sui minerali amorfi di ossidi e idrossidi Fe e Al, invece, fino al 34%. In caso contrario, su zone aride, il B è associato con idrossidi e ossidi di Ca e Mg. In suoli sodici, la Tormalina è segnalata per essere la fonte principale del boro.

Pianta

Il boro nelle piante è un elemento essenziale per la crescita e lo sviluppo, anche se la sua mancanza nelle piante coltivate è molto diffusa e in regioni aride e semiaride si verificano anche fenomeni di tossicità del B.

Hu e Brown (1997) hanno evidenziato che il B è assorbito principalmente dalla soluzione del suolo, sotto forma di acido borico dissociato e che, teoricamente, dovrebbe essere

membrana permeabile. In accordo, Kot (2009), basandosi sui dati pubblicati sulla fitodisponibilità del B, ha concluso che le differenti specie, nella captazione del B, sono principalmente dovute alla permeabilità della membrana dell'acido borico, cioè le principali specie di B assorbite dalle piante.

In tal modo, si può prevedere che l'assorbimento del B è determinato principalmente dalla concentrazione del B nella soluzione nutritiva e dalla traspirazione delle piante.

La captazione di B nelle piante superiori è probabilmente un processo passivo, correlato alla concentrazione di acido borico esterno e ai tassi di traspirazione, ma è controllata dalla permeabilità della membrana e dalla formazione del complesso interno.

L'interazione del B, nell'assorbimento con altri nutrienti da parte delle piante, è apparentemente legata alle variazioni della permeabilità della membrana e dello stato dei colloidali cellulari. I possibili antagonisti del B, che influenzano indirettamente la crescita, sono: Cu, Cr, Mo e Mn.

Il contenuto di B nelle piante, in condizioni naturali, varia per le diverse specie vegetali, ad esempio: carota 9.9 mg/kg, cipolla 10 mg/kg, mela 8.3 mg/kg.

L'Alluminio

L'alluminio è considerato il terzo elemento più abbondante della superficie terrestre, con un valore medio dell'8%. Si presenta con uno stato di ossidazione 3^+ e mostra un comportamento litofilo.

I minerali principali di Al sono: Boehmite $\gamma\text{-AlOOH}$, Diaspore $\alpha\text{-AlOOH}$, Corindone Al_2O_3 , Gibbsite $\gamma\text{-Al(OH)}_3$. Al è un componente principale di molti minerali silicatici; date le sue proprietà chimiche, è usato in diversi settori industriali come: metallurgia, imballaggio, costruzione ed elettrica (A. Kabata-Pendias 2011).

Suolo

Durante i processi di alterazione delle rocce primarie si formano idrossidi di Alluminio Al(OH)^{2+} , Al(OH)_6^{3+} che diventano componenti strutturali dei minerali argillosi, tra cui, l'unico ione stabile che si verifica di frequente è Al^{3+} .

La solubilità degli idrossidi di Al è bassa, nell'intervallo di pH 5-8, e la sua solubilità diminuisce nel tempo (A. Kabata-Pendias 2011).

Le principali specie ioniche, presenti nel suolo, che predominano all'interno di un range di pH, sono:

- Al^{3+} a pH 4-5
- $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ a pH 5,5-7
- $\text{Al}(\text{OH})^{4-}$ a pH 7-8

La frazione di alluminio, che è facilmente mobile, svolge un ruolo importante nella proprietà del suolo (McLean 1976). In suoli acidi con $\text{pH} < 5.5$, la mobilità di Al aumenta bruscamente in concorrenza con altri cationi nei siti di scambio, con una concentrazione di 5700 $\mu\text{g/L}$, mentre in suoli neutri, si ha un contenuto di circa 400 mg/L .

In uno studio condotto da Nilsson e Bergkvist (1983), sui suoli svedesi, sono state calcolate concentrazioni di Al nei percolati campionati negli orizzonti A0, A2, B, con valori di 95-115 $\mu\text{g/L}$. Queste indagini hanno rilevato un contributo di specie organiche di Al in funzione della sua mobilità (A. Kabata-Pendias 2011).

Un'acidificazione del suolo, inoltre, dovuta alla deposizione atmosferica di S (principalmente SO_2), aumenta la solubilità di Al nei suoli, possibilmente data dalla formazione di $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ solubile. Con i solfuri, ad esempio pirite, presenti nel terreno, l'ossidazione produce H_2SO_4 , che interagisce con altri minerali, per produrre ioni di Al, che andranno ad occupare i siti di scambio (Bull, et al. 1977).

Pianta

Diversi studi hanno evidenziato che bassi livelli di Al possono avere un effetto benefico sulla crescita delle piante, poiché sono in grado di attivare alcuni enzimi e controllare le proprietà fisiche del plasma e della permeabilità della membrana. Alcune piante, in particolare le radici del grano, sono intolleranti all'eccesso di Al. Tale intolleranza esclude i composti di fosfato, aumentando il pH della rizosfera, facilitando ioni complessi di Al^{3+} e limitando l'assorbimento (Pellet, et al. 1997).

Foy et al., (1978) invece, hanno rilevato che un'alta disponibilità di Al in suoli acidi è uno dei fattori che limitano la produzione nelle coltivazioni. Infatti, la resa ridotta di colture nei suoli acidi è spesso dovuta alla maggiore disponibilità di Al e alle alte concentrazioni di H^+ . Inoltre, la concentrazione di Al nel sottosuolo è particolarmente dannosa perché provoca sradicamento, siccità e cattiva distribuzione dei nutrienti nel sottosuolo.

La tossicità di Al è anche associata ad un aumento dei livelli di Fe e Mn e ad altri metalli in tracce, che sono disponibili nei suoli acidi.

Il contenuto medio di Al nelle foglie da tè, nelle piantagioni dei vari paesi, è di 2969 mg/kg (Houba e Uittenbogaard 1994). In particolare, il tè cinese contiene livelli di Al che variano da 676 a 1875 mg/kg, di cui circa il 35% viene estratto dall'acqua calda. Wong et al., (1998) hanno riferito che le bevande di tè contengono Al nell'intervallo di 2.1-2.5 mg/l. L'aumento di Al, in alcune specie vegetali, induce ad una carenza di Ca e di Mg nelle piante. Questa diminuzione è un'importante risposta alla sensibilità delle piante, che può essere contrastata da un'aggiunta di Ca e Mg nel suolo, per ridurre la tossicità di Al (A. Kabata-Pendias 2011).

Lo Scandio

Il contenuto di Scandio nella crosta è di 11 mg/kg; è presente in rocce magmatiche e in sedimenti argillosi. Lo scandio è associato a minerali ferromagnesiaci, biotite e alcuni fosfati. Il suo minerale principale è la Thorveitite $Sc_2(Si_2O_7)$, da cui viene estratto. In natura è presente sotto forma di Sc^{3+} e può sostituire Fe, Al e Ti.

Lo scandio è usato principalmente per i laser e materiali fluorescenti .

Suolo

Il contenuto medio nel suolo è di 11,7 mg /kg e la sua concentrazione dipende dalla roccia madre. I valori più elevati si hanno in terreni argillosi, derivanti da rocce granitiche, quelli più bassi in terreni sabbiosi.

Lo scandio forma degli ioni complessi nella fase acquosa e mostra un'affinità con PO_4 , SO_4 , CO_3 e alcuni composti organici. Alcuni fertilizzanti fosfatici contengono quantità elevate di Sc (7-36 mg/Kg) e tale valore può aumentare nei terreni agricoli.

Nei suoli agricoli giapponesi la concentrazione di Sc è di 2.9 -17 mg/kg, mentre nei suoli svedesi il valore medio è di 10 mg/kg (A. Kabata-Pendias 2011).

Pianta

Il contenuto dello Scandio nelle piante non è abbastanza documentato, ma alcuni articoli riportano che il valore più elevato nella pianta di lino si ha nelle foglie vecchie, piuttosto che nelle foglie giovani, con concentrazioni di 0.014-0.026 mg/kg, mentre nelle foglie di lattuga lo Sc varia da 0.007-0.012 mg/kg (A. Kabata-Pendias 2011).

Shtangeeva et al., (2005) hanno studiato l'assorbimento di Sc nelle piante di grano e hanno osservato un aumento del contenuto di Sc nelle radici e durante la germinazione dei semi. Inoltre, sono state notate alcune interazioni tra lo Sc e Na, K, Ca, Zn.

Livelli di Sc, relativamente alti, sono stati trovati da Inarida et al.,(1984) in foglie di tè provenienti da diversi paesi, con valori di 0.013-0.14 mg/kg (A. Kabata-Pendias 2011).

L'Ittrio

L'abbondanza dell'elemento Ittrio nella crosta terrestre è stimata in 20-30 mg/Kg e distribuita in rocce magmatiche e sedimentarie. Il suo comportamento geochimico è simile alla serie alcalini terrosi e alle terre rare, in particolare, alle serie dei lantanidi. Questa sua affinità chimica con le REE gli permette, grazie al suo stato di ossidazione 3^+ , di introdursi in diversi minerali, come Xenotime YPO_4 , Fergusonite $YNbO_4$ e minerali associati a vene di monazite e pegmatite.

L'ittrio è impiegato nell'industria della ceramica, del vetro e nella produzione di monitor e laser.

Suolo

Il contenuto di Ittrio nei suoli è stimato tra i 7 e 60 mg/kg, con concentrazioni elevate in suoli argillosi.

I valori di Y sono riportati per i suoli degli Stati Uniti con concentrazioni medie di 16-33 mg/kg (A. Kabata-Pendias 2011), nei suoli giapponesi con valori medi di 8.8-24 mg/kg (Takeda, Kimura e Yamasaki 2004).

Nei terreni svedesi ad uso agricolo il contenuto di Y è di 9-41 mg/kg, con un valore medio di 27 mg/kg (Eriksson 2001); invece nei terreni agricoli della Polonia, con composizione

sabbiosa, il contenuto è di circa 2-17 mg/kg, e nei terreni argillosi di 7-19 mg/kg (A. Kabata-Pendias 2011).

Pianta

Il contenuto di Ittrio nelle piante è molto variabile tra 0.01 e 3.5 mg/Kg, a secondo dei fattori pedoclimatici (A. Kabata-Pendias 2011).

In alcuni muschi e licheni, raccolti in Scandinavia nel 1970, riportavano concentrazioni di Y compresi tra 0.2-2.0 mg/kg, ripetuta l'analisi su nuovi campioni tra il 1990-1995 il contenuto di Ittrio era abbastanza simile (0.04 -2.3 mg/kg). Livelli elevati di Y, riscontrati in muschi e licheni, se confrontati con quelli rilevati nelle piante superiori, indicano che la fonte principale di questo metallo è dovuta alla deposizione atmosferica (Berg e Steinnes 1997).

I lantanidi (REE)

I lantanidi comprendono un gruppo di 15 elementi relativamente abbondanti nelle rocce e nei suoli. Sono suddivisi in tre gruppi: terre rare leggere (La, Ce, Pr, Nd), terre rare medie (Sm, Eu, Gd), terre rare pesanti (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

La distribuzione dei Lantanidi nella crosta terrestre evidenzia una peculiarità generale sul loro comportamento; diminuiscono con l'aumento del peso atomico, secondo la regola di Oddon-Harkins *“l'elemento con numero atomico pari è più abbondante rispetto all'elemento successivo con numero atomico dispari”*. Questa regola governa tutta la distribuzione degli elementi dell'universo.

Le Terre rare sono concentrate in minerali comuni, come: Monazite (La, Ce, Th) PO₄, Bastnaside (Ce, La) CO₃F, Cheralite (Ce, La, Y, Th) PO₄ e Xenotime YPO₄.

Le fonti principali di terre rare per la produzione commerciale, in particolare di Ce, sono monazite e bastnaside. L'uso di terre rare è diffuso in vari settori dalla produzione di vetro ai dispositivi elettronici e al petrolio (Kabata Pendias 2004).

Suolo

La distribuzione delle terre rare nei suoli dipende dall'origine geologica delle rocce madri e dalla loro composizione mineralogica. I valori più bassi, nella maggior parte dei casi, sono nei suoli sabbiosi e i più alti nei suoli argillosi. Nei suoli acidi il contenuto di lantanidi è più basso rispetto a quelli basici, probabilmente a causa di una facile rimozione di ioni idrossidi. I suoli acidi contengono, di solito, meno terre rare rispetto ai suoli alcalini, probabilmente a causa di una facile rimozione di complessi solubili idrossidi.

Tuttavia, il contenuto di terre rare nei suoli, è simile ed indica una forte relazione positiva tra i vari lantanidi (in particolare La, Ce, Pr, Nd, Sm) e la frazione fine del suolo. Le terre rare leggere sono più abbondanti nel suolo rispetto a quelle pesanti. Per esempio, nei suoli cinesi, le concentrazioni di REE leggere presentano valori compresi da 76.2 a 447.7 mg/kg, mentre le terre rare pesanti variano da 9.2 a 55.2 mg/kg (A. Kabata-Pendias 2011).

Hu et al.,(2006) hanno notato che i lantanidi si concentrano nella frazione residua, associati ad ossidi, fosfati, carbonati e silicati e che le terre rare, con numero atomico dispari, tendono a predominare nella frazione solubile.

Questo gruppo di elementi ha una certa affinità con la sostanza organica; infatti, la sua concentrazione nei suoli torbosi è circa di 10 volte più abbondante rispetto ad altri suoli. Quest'affinità dei lantanidi con le sostanze umiche è stata confermata da Stern et al., (2007) in laboratorio.

Pianta

La concentrazione dei lantanidi nelle piante varia da 1 ppb a 15.000 mcg/kg, e come nel suolo, seguono il modello di distribuzione di Oddon-Harkins. Market et al., (1987) hanno concluso che potrebbe essere possibile calcolare la concentrazione di un elemento delle terre rare, conoscendo i rapporti degli elementi tra loro noti.

Il loro interesse sulla distribuzione nei tessuti vegetali si è scoperto recentemente, quando alcuni studiosi, come Robinson et al., (2008) hanno calcolato le concentrazioni dei lantanidi in alcuni alberi di noci, evidenziando la somiglianza tra il contenuto nelle foglie degli alberi e nel suolo. Anche Laul et al., (1979) hanno calcolato l'abbondanza delle terre rare nelle piante, evidenziando la stessa distribuzione nel suolo. Secondo Fang et al., (2007) i principali parametri pedologici, che controllano la biodisponibilità di REE nel frumento, sono il pH del terreno e la presenza di ossidi di Fe amorfi.

Ding et al., (2006) hanno osservato un aumento della crescita del riso con aggiunta di Ce. L'accumulo di REE nelle diverse parti del grano, durante le fasi di crescita e di maturazione, ha il seguente ordine: radici>foglie>steli>grano.

Negli ultimi anni, l'attenzione si è focalizzata sulle concentrazioni delle REE negli alimenti, in quanto, l'utilizzo di REE, nei fertilizzanti come stimolatori di crescita nelle pratiche agronomiche, ha condizionato la qualità del prodotto. Un suolo arricchito con terre rare, ad esempio, ha un effetto sul loro contenuto nel grano, aumentandone la concentrazione. Secondo Liu et al., (1988) le concentrazioni delle terre rare nelle cosiddette piante commestibili, espresse in mg/kg, sono: 0.05 pomodoro, mais 0.2, 0.6 riso, frumento 1.0 e 3.6 sesamo.

Qiu et al., (2005) hanno riportato che le terre rare possono regolare le funzioni biologiche di alcune biomolecole. Tuttavia, la loro overdose mostra un effetto inibitorio sugli organismi viventi. Infatti, esistono effetti del bioaccumulo di terre rare e di un impatto a lungo termine sugli organismi.

Sebbene le terre rare siano note per essere tossiche per il metabolismo cellulare, ci sono alcune terre rare (La, Pr, Nd, Eu e Tb), che inibiscono l'accumulo del Ca nelle cellule dei mitocondri. Al contrario, Shi et al., (2006) hanno osservato che il La aumenta quando si verifica l'accumulo di alcuni elementi (ad esempio, Se, Co, Rb, V) nel cloroplasto di cetriolo, che colpisce il fotosistema delle foglie.

Gli Attinidi (L'Uranio e il Torio)

Il termine attinidi è stato proposto per gli elementi Ac, Th, Pa, U. Solo questi elementi si trovano naturalmente nella crosta terrestre e solo due elementi come nuclidi a lunga vita: i due isotopi di U (^{238}U e ^{235}U) e uno di Th (^{232}Th).

Il torio e l'uranio sono distribuiti in rocce ignee e sedimenti argillosi e in alcuni minerali come apatite e sphene. I minerali comuni di Th sono Thorite ThSiO_4 e Thioriate ThO_2 , invece per l'U è l'uranitite UO_2 .

La mobilità di Th e U, durante i processi di alterazione, dipende molto dai minerali ospitanti. Quando questi elementi si mobilitano, precipitano sotto forma di idrossidi o formano legami complessi organici o composti stabili, come ossidi, carbonati, fosfati. Pertanto, la distribuzione di Th e U nella litosfera è controllata dal sistema Eh-ph.

L'uso degli isotopi degli attinidi è richiesto negli esperimenti scientifici e nelle industrie di

energia nucleare. Il Th è usato come materiale di rivestimento per lenti ottiche, fili metallici e nelle leghe. L'U è applicato nell'industria nucleare, ed alcuni composti vengono utilizzati in fotografia, lampade speciali, ceramiche.

Suolo

I contenuti di U e Th, in suoli incontaminati nel mondo, variano da 1.9-4.4 a 8.1-11 mg/kg, invece nei suoli europei il contenuto di tali elementi è di 56 mg/kg. Inoltre, la quantità di Th e U nella biosfera è dovuta alle centrali elettriche di combustibili fossili e all'uso di fertilizzanti di P (A. Kabata-Pendias 2011).

Le variazioni dei parametri chimici Eh-Ph, nelle acque sotterranee, possono controllare l'assorbimento di specie di U. Inoltre, gli idrossidi di Th⁴⁺, sono specie dominanti nei suoli e nei sistemi acquatici (Zhang, Krumhansl e Bravy 2002), con l'eccezione dei radionuclidi ²³⁸U e ²³²Th, che possono essere concentrate nei suoli vicino ai sistemi acquatici (Meriwether, et al. 1988).

La sostanza organica e diversi acidi organici possono aumentare la solubilità del Th e U nei suoli, causando la mobilità di questi elementi, ma la loro mobilità può essere limitata dall'assorbimento di argille, dalla formazione di alcuni precipitati di fosfati o ossidi e da alcuni minerali.

Alcuni studi dimostrano come l'uranio, precipita sulla superficie di alcuni minerali, ad esempio feldspati, caolinite, goethite (A. Kabata-Pendias 2011). Secondo Chardon et al.,(2008) l'uranio può formare un proprio minerale, la Becquerelite, in associazione al feldspato, e che questo processo è controllato dal pH.

Circa il 90% della presenza di Uranio nei suoli agricoli è attribuito ai fertilizzanti di fosforo. Le medie variano da 64.8 a 362 mg/kg e dipendono dalle concentrazioni di uranio nelle rocce fosfatiche, che hanno una concentrazione di 8-220 mg/kg.

Una concentrazione di U fino a 61 g/ha, causata dai fertilizzanti di P, provoca un aumento di U che richiederà 20.000 anni per ridurre il contenuto di uranio e l'assorbimento da parte delle piante (Haneklaus e Schung 2005). In accordo, Takeda et al., (2006) hanno evidenziato lo stesso problema, dimostrando che i fertilizzanti a base di P, con concentrazioni di U di 31mg/kg, aumento fino a 200 mg/m² nei suoli, con durata fino a 61 anni.

L'uso di apatite nel suolo, come ammendante, ha provocato un maggiore deassorbimento di Th nel suolo e nei sedimenti, invece la contaminazione di Uranio è stata ridotta da

attività microbiotiche (Kaplan e Knox 2004)

L'importanza dei microrganismi nel ciclo geochimico di U è stata sottolineata da alcuni autori che hanno evidenziato come i microrganismi posseggono una capacità di accumulare U nei loro tessuti (A. Kabata-Pendias 2011). Questi microrganismi nel sottosuolo e in superficie hanno la capacità di ridurre in modo enzimatico U^{6+} e U^{4+} , in condizione anossiche (A. Kabata-Pendias 2011). Secondo Abdelouas e Grambow (2004), i microrganismi del suolo possono conservare U^{6+} e i suoi radionuclidi, attraverso la precipitazione di fasi minerali altamente insolubili.

Piante

Le frazioni solubili di questi elementi nei suoli sembrano essere facilmente assorbite dalle piante. Valutare il trasferimento di Th, U e altri radionuclidi, dal suolo alla pianta, è importante per la ricerca ambientale.

Zhang et al.,(2002) hanno evidenziato che la contaminazione superficiale, piuttosto che l'assorbimento da parte delle radici, dovrebbe essere considerata come fonte primaria di Pu nelle piante.

Yoshida e Muramatsu (1997) hanno riportato che U e Th sono disponibili in tutte le specie vegetali, in particolare nei funghi, e sono stati riscontrati alti valori di Th e U nelle piante boschive, per Th 3-36 mg/kg e per U 1-12 mg/kg..

Alcuni studi hanno osservato un assorbimento di U nella senape (*Brassica juncea*), e l'applicazione di acido citrico ha portato ad un rimedio di fitoestrazione di U dal suolo contaminato (Chang, et al. 2005).

Una delle cause di maggiore interesse sull'assimilazione di U nelle piante è la diminuzione di Ca in piante di frumento, durante la crescita.

L'aumento di U nella soluzione nutritiva dei tessuti vegetali causa uno stress ossidativo e uno squilibrio nelle piante (Shtangeeva, Ayrault e Jain 2005);(Vandenhove, et al. 2006) .

I licheni sono considerati dei buoni indicatori di concentrazioni di U nell'aria e sono stati utilizzati per valutare i livelli di U nella zona balcanica.

Il contenuto di U nei licheni varia ampiamente secondo le specie e i siti di campionamento. I livelli più alti (81-306 mg / kg) sono in Grecia.

Il Silicio

Il silicio è il secondo elemento più abbondante nella crosta terrestre, con un valore di 25.7%. Ha un comportamento litofilo, il suo stato di ossidazione è 4 e si presenta in natura principalmente, come SiO_2 .

SiO_2 è il componente di tutti i minerali silicatici (Feldspati, quarzo, etc) e il minerale più resistente è il quarzo, con una durezza di 7 secondo la scala di Mohs.

A causa delle sue proprietà è utilizzato in diversi settori, come vetro, leghe di alluminio, acciaio, materiali refrattari, computer, cementi, carta, etc.

Suolo

Il Quarzo, SiO_2 , è un minerale molto resistente nei suoli ed è presente nella sua forma amorfa, denominata Opale. I silicati amorfi contribuiscono ai processi di assorbimento di anioni da parte di alcuni minerali presenti nel suolo, in particolare anioni silicatici e fosfatici (Mekaru e Uehara 1972).

Una parte del silicio è rilasciata dai minerali presenti nel suolo e questo processo è controllato dai fattori climatici e dalle caratteristiche chimico-fisiche del suolo. Carlisle et al.,(1974) hanno riportato che il Si solubile, nella forma H_4SiO_4 nella soluzione del suolo, varia da 1 mg/l a 200 mg/l.

L'interazione con il Si e altri ioni come P, Al, Ca, Fe possono creare interferenze nel suolo sul comportamento del Si. Ad esempio, in suoli acidi, i silicati e i fosfati formano ioni insolubili, che precipitano e possono fissarsi con altri cationi.

Pianta

Il silicio, nella forma di H_4SiO_4 è assorbito dalle piante e spesso depositato come silice amorfa (opale), o assorbito come acido mono silicato o complessi organici.

L'assorbimento del silicio dipende dalla concentrazione in soluzione, dal regime di acqua nel suolo e dal pH.

Il silicio è un costituente comune nelle piante, anche se non è stato definito come un elemento essenziale. La sua quantità varia nelle diverse specie; per esempio, il contenuto medio nell'erba è di 0.3- 1.2%, nei legumi è di 0.05 a 0.2%.

Studi hanno confermato che il Si è un elemento che protegge le piante contro lo stress ambientale (Savant , et al. 1999) e aiuta lo sviluppo e la crescita (Richmond e Sussman 2003). Inoltre, il Si rafforza i tessuti vegetali, riduce la perdita di acqua e ritarda l'infezione fungina.

Il Titanio

Il titanio è uno dei costituenti principali delle rocce, con un valore compreso tra 0.4-10% e mostra un comportamento litofilo. La sua concentrazione media nella crosta terrestre è di 4.4 %. I minerali più comuni sono: Ilmenite $FeTiO_3$, Rutilo TiO_2 , Titanite $CaTiO SiO_4$.

Generalmente i minerali che contengono titanio sono resistenti ai processi di alterazione e spesso associati ad altri elementi pesanti.

Il titanio è usato per la produzione di pigmenti bianchi di varia manifattura, nella produzione di polietilene, nell'industria aeronautica e nelle protesi ortopediche (A. Kabata-Pendias 2011).

Suolo

Il contenuto di titanio nel suolo varia da 0.01 a 2.5 wt%. Tale valore è influenzato dall'esposizione del suolo o dalle emissioni delle industrie metallurgiche.

Sebbene i minerali di titanio siano conosciuti, per essere resistenti ai processi di alterazione nei suoli, nessuno è completamente insolubile e alcuni autori riportano una concentrazione di Ti intorno a 0.03 mg/L. Una volta rotti i legami Ti-Si, l'elemento si trasforma in ossido di titanio, comunemente chiamato anatasio o rutilo.

L'anatasio, infatti, è il minerale di titanio più abbondante nel suolo. Comunemente il titanio può entrare dentro le strutture di alcuni minerali silicatici e può essere assorbito lungo le superfici (o concrezioni) ricche di Fe-Mn.

La solubilità limitata del titanio nel suolo aumenta negli orizzonti superficiali, a causa della perdita degli elementi silicatici, durante i processi di alterazione (A. Kabata-Pendias 2011).

Pianta

Il contenuto di Titanio nelle piante dipende dalle proprietà del suolo e dalle sue origini geologiche. La concentrazione media nei prodotti agroalimentari è di 0.13- 6.7 mg/l. I valori più bassi sono riportati nei cereali e nella frutta (mele, banane, arance), quelli più alti nella lattuga, mais, ravanella.

Il ruolo biochimico del titanio nelle piante non è del tutto chiaro, anche se, alcuni autori, suggeriscono una funzione catalitica dell'azoto da microorganismi simbiotici.

Wallace et al.,(1977c) hanno descritto che i sintomi di tossicità del titanio, su alcune piante di fagioli, si presentano con macchie sulle foglie, con un valore di 200 mg/kg. L'assorbimento del titanio è considerato non relativamente mobile e non disponibile da parte della pianta. Infatti, non è un elemento essenziale, anche se, alcuni articoli, riportano un effetto benefico su piante di grano.

Alcune piante di *Equisetum e diatomee* hanno la capacità di accumulare quantità elevate di titanio (15-150 mg/l) (Wedepohl 1969-1974) e altre, come licheni e muschi, possono essere dei bioindicatori per l'inquinamento dell'aria.

Secondo uno studio condotto da Anke et al., (2004) il contenuto di titanio nelle piante può diminuire con l'età e può essere ridotto di un terzo nelle piante vecchie.

Lo Zirconio

L'abbondanza dell'elemento zirconio nella crosta terrestre varia da 100 a 200 mg/Kg, con valori relativamente bassi nelle rocce ultramafiche e sedimenti carbonatici.

Lo Zr è associato ad altri minerali di titanio e hafnio e il suo minerale principale è la Baddeleyite (ZrO_2). Lo zirconio, grazie alla sua resistenza al calore e alla corrosione, è usato nelle ceramiche, negli impianti termici, nei pigmenti, nei vetri e nella metallurgia come componente delle leghe. Inoltre, è utilizzato nei cosmetici e nel dentifricio. Alcuni minerali dello zirconio sono utilizzati come gemme preziose, in sostituzione del diamante.

Suolo

La presenza dello zirconio nel suolo è ereditata dalla roccia madre. Valori bassi di zirconio si hanno nei suoli glaciali (media 140 mg/kg), valori alti nei suoli derivati da rocce ricche

di zirconio (media 350 mg/kg). Altri suoli ricchi di zirconio sono quelli derivati da rocce basaltiche e andesitiche, con range di 330-850 mg/kg e da suoli sabbiosi 90-160 mg/kg.

Ferrand et al., (2006) hanno osservato come l'alta mobilità dello zirconio si abbia nei suoli acidi, in presenza di sostanze organiche, in parte con ossidi di manganese.

Pianta

La presenza dello zirconio nelle piante è relativamente bassa, con concentrazioni variabili tra 0.005 e 2.6 mg/kg. Questo spiega il contenuto di Zr nel muschio (*Hylocomium splendens*) della Norvegia, con un valore medio di 0.35 mg/kg.

Alto contenuto di Zr è presente nelle radici, specialmente in quelle dei legumi, che nella parte superficiale, indicano una bassa mobilità di questo elemento nelle piante. Alcuni autori hanno confermato che l'accumulazione di Zr avviene principalmente nelle radici. Infatti, in alcune piante di pomodori, sia nella parte aerea, sia in quella delle radici, il valore di Zr varia da 0.56 a 7.96 mg/kg.

I livelli di Zr nelle piante variano da 0.05 a 2.6 (mg/kg); il più basso si trova nei cereali, il più alto in arachidi e fagioli (A. Kabata-Pendias 2011). Il frumento e l'orzo, coltivati in Svezia, contengono un valore medio di Zr di 0.008 e 0.013 (mg/kg) (Eriksson 2001).

Alcuni studi documentano sia gli effetti tossici dello Zirconio sulle piante, specialmente sulle radici sia come questo elemento possa essere considerato uno stimolatore di crescita per lieviti e per altri microorganismi (A. Kabata-Pendias 2011).

L'Afnio

L'abbondanza di afnio sulla superficie terrestre è di 3-5 mg/kg, con concentrazioni più elevate nelle sabbie. L'afnio presenta proprietà chimiche e cristallografiche simili a quelle dello zirconio. Per tale motivo è associato ad alcuni minerali, come Zircone $(Zr,Hf)SiO_4$ e Baddeleyite $(Zr, Hf, Ti, Fe, Th)O_2$ e può essere associato ad altri minerali come biotite e pirosseni (A. Kabata-Pendias 2011).

Suolo

Il contenuto medio di afnio stimato nel mondo è di 6.4 mg/kg, con un range di 2.5 a 12.7 mg/kg. Alcuni riferimenti in letteratura indicano valori di afnio nei suoli cinesi di 7 a 14 mg/kg e nei suoli americani di 2.5 a 17 mg/kg (A. Kabata-Pendias 2011).

Piante

Il contenuto di afnio nelle piante è di 0.01 a 0.4 mg/kg, ma, in alcune, come ad esempio l'abete rosso, arriva fino a 11 mg/kg (Reimann e de Caritat 1998). Sebbene l'Hf è poco disponibile, sono stati osservati alti contenuti in piante coltivate su terreni bonificati da fanghi di depurazioni (A. Kabata-Pendias 2011).

Il Vanadio

L'elemento Vanadio è concentrato in rocce magmatiche con valori di 130 mg/kg, in rocce sedimentarie argillose con valori di 250 mg/kg e poco nei minerali. Tra i minerali più importanti di vanadio troviamo: Vanadinite $Pb_5Cl(VO_4)_3$, Roscoelite $KV_2(OH)_2(AlSi_3O_{10})$, Mottramite $Pb(Cu,Zn)(VO_4)(OH)$.

Le caratteristiche geochimiche del V sono fortemente dipendenti dallo stato di ossidazione e dal pH. Durante i processi di alterazione il V^{5+} è il predominante e a questo stato di ossidazione il vanadio mostra relazioni isomorfe con altri cationi, come As^{5+} , Mo^{5+} , invece il V^{2+} con il Fe^{2+} .

I minerali che contengono l'elemento vanadio sono generalmente associati a pirosseni, orneblenda, biotite e magnetite.

Il vanadio è usato per molti scopi e una grande porzione di questo elemento è utilizzato nelle industrie d'acciaio, nel vetro, nelle ceramiche, nei pesticidi (A. Kabata-Pendias 2011).

Suolo

Le concentrazioni di vanadio nei suoli sono legati al tipo di rocce madre. Il valore medio a livello mondiale di vanadio è di 129 mg/kg, con un range di 69-320 mg/kg.

Il vanadio nel suolo è associato agli idrossidi di ferro e alla sostanza organica. Lo ione più comune presente nei suoli è il VO^{2+} che predomina in suoli acidi e può essere mobilizzato come acido organico complesso. In alcuni suoli, i minerali argillosi possono assorbire le specie ioniche VO^{3-} , VO_4^{2-} e H_2VO_4 e controllare la mobilità del vanadio, specialmente insieme al catione Fe. Questo spiegherebbe le alte concentrazioni di V in alcuni noduli di ferro (400 mg/kg) e di manganese (440 mg/kg) formati nei suoli (A. Kabata-Pendias 2011). Sebbene non esistono molti documenti sull'inquinamento di vanadio nel suolo, è probabile che il trattamento industriale di alcuni minerali, come la combustione del carbone e il petrolio aumenti la deposizione di vanadio nel suolo. I suoli, in prossimità di una fonderia, presentano un aumento di V fino a 80 mg/kg, mentre, nelle vicinanze di una raffineria di petrolio fino a 80 mg/kg (A. Kabata-Pendias 2011).

Pianta

Il vanadio è assimilato dalle piante in presenza di suoli acidi, infatti, alcuni risultati indicano che VO^{2+} , specie presenti in condizione acide, sono più assorbiti dalle radici, al contrario di altre specie V^{3+} e H_2VO_4 che predominano in soluzioni neutre o alcaline. Tuttavia, entrambe le specie sono in grado di essere chelati e contribuire all'assorbimento del V dal suolo alle piante (Welch 1979).

È stata dimostrata l'importanza del V per alcune specie di alghe e batteri; infatti, il V è uno specifico catalizzatore che permette la fissazione di N_2 e può sostituire in parte il Mo in questa funzione, in alcuni batteri di *Rhizobium* (Kabata Pendias 2004).

Dobritskaya (1969) ha notato un elevato accumulo di V in piante leguminose (3-12 mg/kg), il che suggerisce l'associazione del V con la biofissazione N_2 .

I contenuti di V nelle piante alimentari variano da circa 10-700 mcg/kg e non mostrano una chiara regolarità nella distribuzione tra specie vegetali e piante. Shacklette et al., (1978) hanno fornito le concentrazioni di V in alcune piante alimentari (in mg/kg): lattuga 1080, mela 330, patate 1490, carote 990, barbabietole 880 e piselli 460.

Petrunina (1974) ha approfondito l'argomento del vanadio su alcune briofite e funghi, in particolare *Amanita Muscaria*, evidenziando che possono contenere fino a circa 180 mg/kg, quando sono coltivate in zone mineralizzate.

Non ci sono molte prove di tossicità del V per le piante, alcuni sintomi sono clorosi e nanismo e possono apparire con un contenuto di 2 mg / kg in alcune piante.

Il Niobio

Il Niobio è abbastanza comune sulla terra con una media di 20 mg/kg nella superficie terrestre e con 12 mg/kg nel suolo. L'abbondanza di Nb aumenta in rocce magmatiche acide e in sedimenti argillosi.

Il Nb è distribuito in diversi minerali come: Columbite/Niobite, $(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ e Pyrochlore $(\text{Na,Ca})_2(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6(\text{OH,F})$. In natura il Nb e il Ta presentano le stesse proprietà e raggi atomici, ed entrambi sono associati a Fe, Ti, Zr. La fase più stabile in natura è il Nb^{5+} ed è leggermente mobile. Questo metallo è usato, principalmente, in leghe metalliche.

Suolo

La presenza del Nb nel suolo non è abbastanza documentata in letteratura e le concentrazioni di Nb sono state calcolate su campioni di suoli negli Stati Uniti con valori di 12.5 mg/kg, in Giappone con 6.3 mg/kg, in suoli agricoli in Svezia con valori da 5 a 17 mg/kg (Eriksson 2001).

Il comportamento di Nb nei processi di alterazione dipende dal minerale ospitante, poiché può essere rilasciato da biotite o anfiboli o rimanere all'interno di minerali resistenti, come lo zircone. Nella maggior parte dei casi i componenti del Nb sono leggermente solubili sia in soluzioni acide che alcaline e in presenza di complessi organici (A. Kabata-Pendias 2011).

Pianta

Il Niobio è relativamente mobile sotto condizioni umide e può essere disponibile alle piante. La concentrazione di Nb in piante alimentari è di 0.021-1.1 mg/kg.

Alcuni studi hanno mostrato che il valore di Nb nelle piante è di circa 1 mg/kg in diverse piante autoctone, che hanno una grande capacità di estrazione di Nb dal suolo (A. Kabata-Pendias 2011).

Le concentrazioni di Nb fino a circa 10 mg/kg sono state segnalate per le specie vegetali selezionate (*Rubus arcticus L.*) da una zona mineralizzata di Komi (ex Unione Sovietica) (Koerdel, Cotter-Howells, et al. 1997)

Il Tantalio

La concentrazione di Tantalio sulla superficie terrestre è di 2 mg/kg. Il valore più abbondante è stato registrato in rocce magmatiche acide 4 mg/kg e il valore più basso di 0.05 mg/kg nei sedimenti carbonatici.

Il tantalio ha proprietà litofile e in alcuni minerali, principalmente negli ossidi, è associato con Nb, Ti, Y, REE. Il minerale più comune di tantalio è la Tantalite $(\text{Fe,Mn})(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_6$, ed è presente anche in minerali come: Pirosseni, Anfiboli, Biotite, Ilmenite.

L'uso principale di Tantalio riguarda la produzione dei componenti elettronici applicati e varie industrie. Grazie al suo elevato punto di fusione e buona duttilità è un componente di leghe usate nei motori e nei reattori nucleari (A. Kabata-Pendias 2011).

Suolo

La concentrazione media di tantalio nei suoli a livello mondiale è di 1.1 mg/kg. I range segnalati nei vari suoli sono da 0.17 a 3.9 mg/kg, Cina 0.8 - 5.3 mg/kg, Stati Uniti 0.7-1.2 mg/kg, Russia 1-2 mg/kg, Svezia 0.5-1.6 mg/kg (A. Kabata-Pendias 2011).

Pianta

L'elemento tantalio, in letteratura, non ha una particolare funzione biologica o chimica nelle piante e le uniche notizie attengono la sua quantità nelle piante.

Alcuni autori hanno riportato le concentrazioni di tantalio nelle piante alimentari con i seguenti valori: verdure < 1 mg/kg, (Bowen 1979); 1-6 mcg/Kg (Laul, Weimer e Rancitelli 1979) Cereali 1.1-5 mg/kg (Eriksson 2001).

Il Cromo ^{*2}

L'elemento cromo è abbastanza distribuito nella superficie terrestre con una concentrazione media di 100 mg/kg. Il Cr è concentrato in rocce magmatiche mafiche e ultramafiche e in sedimenti argillosi; in rocce ultramafiche il suo contenuto può arrivare fino a 3000 mg/Kg e in rocce acide fino a 50 mg/Kg.

² Il cromo ha un comportamento geochimico siderofilo e calcofilo.

I minerali più comuni di Cr sono la Cromite FeCr_2O_4 e la Crocoite PbCrO_4 ; altri minerali che contengono il Cr sono il gruppo degli spinelli $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_4$, pirosseni, anfiboli e miche. Tutti i minerali di Cr sono resistenti ai processi di alterazione chimiche e grazie al loro peso specifico tendono a depositarsi all'interno d'intrusioni. Da un punto di vista geochimico il Cr è associato a Fe e Mn.

Il Cromo è usato nelle industrie chimiche e metallurgiche, nei pigmenti, nelle vernici, nei vetri e altre manifatture (A. Kabata-Pendias 2011).

Suolo

La concentrazione di cromo nel suolo è riconducibile in parte ai processi naturali di degradazione dei substrati geologici da cui i suoli stessi traggono origine: attività vulcanica, incendi di foreste.

In parte è funzione dell'utilizzo sul suolo di sostanze, contenenti metalli pesanti, utilizzate per la difesa antiparassitaria o per la fertilizzazione. Il contenuto medio di Cr nel suolo mondiale è di 60 mg/kg. I suoli formati dall'alterazione di rocce ricche in serpentini sono ricchi in Cr, talvolta superiore a 100.000 mg/kg .

Il comportamento del suolo Cr è stato studiato da vari autori (Barnhart 1997, Bartlett 1999, James, et al. 1997), i quali hanno osservato che il Cr^{3+} è leggermente mobile in soluzioni acide a pH 5.5 e tende a precipitare formando composti stabili nel suolo; invece il Cr^{6+} è instabile nel suolo ed è facilmente mobile sia in soluzioni acide sia soluzioni alcaline.

Diversi fattori del suolo, in particolare le sostanze organiche, hanno un impatto importante sulle forme e i comportamenti del Cr. In condizioni naturali del terreno, il Cr sembra essere direttamente correlato con i contenuti di ossido di Mn (Chung e Sa.T 2001).

L'assorbimento di Cr nel suolo è associato al contenuto di argilla e in misura minore, con idrossidi di Fe e sostanza organica. L'impatto della SOM sulla conversione e in particolare sulla riduzione di Cr (specialmente Cr^{6+} a Cr^{3+}) è di grande importanza ambientale, ed è stato studiato ampiamente (Bartlett 1999); (Barnhart 1997).

Il contenuto di Cr nel suolo è noto a causa dell'inquinamento da varie fonti, tra cui i principali sono: pigmenti, rifiuti delle concerie, rifiuti in pelle di fabbricazione, rifiuti urbani. Infatti, i rifiuti industriali e urbani provenienti da diverse fonti possono contenere quantità di Cr elevato fino a 10.200 mg/kg (Maján , Kozák e Püspöki 2001).

I suoi contenuti nei fanghi di depurazione, principalmente rifiuti urbani, applicati ai suoli agricoli variano tra 100 e 200 mg/kg. I tassi di deposizione di Cr nei suoli agricoli sono

stati calcolati come 0.5-46 g/ha/anno, il più basso in Finlandia e il più alto in Italia (Nicholson, Smith e Alloway 2003). Come osservato da alcuni autori, l'ingresso totale annuo di Cr nei terreni agricoli in Inghilterra e Galles nel 2000 è stato di 327 tonnellate, di cui 126 tonnellate da fertilizzanti inorganici (soprattutto fosfati), 83 tonnellate da deposizione atmosferica e 78 tonnellate da fanghi di depurazione (Nicholson, Smith e Alloway 2003).

Pianta

Il contenuto di Cr nella pianta è regolato dal contenuto di Cr solubile presente nel suolo. Nelle piante sono presenti 0.02-0.2 mg/kg p.s. di Cr e le concentrazioni variano nelle diverse specie vegetali (0.014-4.2 mg/kg p.s.)

Il cromo è disponibile per le piante, ma non facilmente trasferibile all'interno di essi; difatti, è concentrato nelle radici a causa della propensione del Cr^{3+} di legarsi alle pareti cellulari (Zayed, et al. 1998).

La fase più disponibile nelle piante è il Cr^{6+} che è la forma instabile in condizioni normali, e la sua disponibilità dipende dalle proprietà del suolo, dalla tessitura e dal pH.

Il meccanismo di assorbimento e trasferimento del Cr nelle piante è simile a quello del Fe; il processo chiave di assorbimento sta nelle capacità delle radici che riescono a convertire il Cr^{3+} a CrO_4^{2-} . Questa conversione del Cr è stata osservata nonostante le diverse forme di Cr fornite alle piante.

Vi sono alcune prove che descrivono la disponibilità del Cr^{6+} a trasformarsi a Cr^{3+} nelle cellule vegetali; questa trasformazione le permette di interagire con i composti del DNA e delle proteine (Zayed e Terry 2003).

Fendorf et al., (2004) hanno concluso che la bioaccessibilità del Cr è una funzione del tipo di terreno e del tempo di ritenzione (Fendorf, La Force e Li G. 2004).

I contenuti di Cr nelle piante hanno ricevuto negli ultimi anni molta attenzione a causa della conoscenza della sua importanza come un micronutriente essenziale nei processi metabolici umani, ma anche a causa dei suoi effetti cancerogeni.

Per tale motivo, il Cr è diventato una questione importante a livello mondiale. I livelli medi di cromo nei cereali sono di 0.01 mg/kg, nei chicchi d'avena di 0.09 mg/kg, nella carota di 0.13 mg/kg, nella cipolla di 0.16 mg/kg (A. Kabata-Pendias 2011).

Questi valori, su citati, dipendono dall'aggiunta di Cr nel suolo che influenza il contenuto nelle piante.

Diverse piante coltivate su terreni provenienti da zone di deposito di serpentino e cromite possono raggiungere fino al 0.3% o 3.4% di concentrazioni.

Sharma et al., (2005) hanno osservato che l'eccesso di Cr sulla geminazione delle piante di spinaci dipende dalla tessitura del terreno, in suoli sabbiosi di 40 mg/kg e in suoli argillosi limosi di 320 mg/kg.

Altri studi hanno mostrato alti livelli di Cr su piante di senape e di ravanelli, a causa della loro coltivazione su terreni in prossimità di ex impianti di galvanizzazione (Simon, et al. 1998). In alcuni casi, tuttavia, sono state osservate interazioni sinergiche tra Cr e alcuni elementi (Ca, Mg, Fe, Mn, Cu) (Dong, et al. 2007) (Vernay, Gauthier-Moussard e Hitmi 2007).

Il Fluoro

Il contenuto medio del fluoro nella crosta terrestre è di 624 mg/kg e arriva fino a 1200 mg/kg in rocce mafiche. Si hanno valori elevati anche in sedimenti argillosi (800 mg/kg) e in rocce carbonatiche (300 mg/kg). I minerali più comuni sono: Fluorite CaF_2 , Sellaite MgF_2 , criolite $\text{Na}_3(\text{AlF}_6)$, Fluoroapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

Il fluoro è usato nell'industria di alluminio, nel settore siderurgico, nella produzione di plastica, nel vetro, nella ceramica ed infine è utilizzato come acido fluoridrico.

Suolo

Il contenuto di fluoro nel suolo riflette la roccia madre, i processi di formazione, la struttura del suolo e presenta una correlazione positiva con la frazione argillosa.

Il valore medio di F nel suolo è di 321 mg/kg con valori che possono variare tra 150 e 400 mg/kg.

Il comportamento del F nei suoli dipende da diversi parametri come: il contenuto di argilla, il pH e la concentrazione di Ca e P. In condizioni naturali è leggermente solubile, invece nei suoli acidi tende ad aumentare la sua solubilità creando dei composti di NaF , KF e NH_4F .

Altre forme comuni di F presenti nei suoli sono: Fluoroapatite e alcuni fluoruri AlF_3 , CaF_2 e alluminosilicati (ad esempio, $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_2$). Viceversa, nei suoli calcarei si formano dei fluoruri poco solubili e delle forme complesse con il Fe, Al e Si.

Alti valori di F sono dovuti alla contaminazione da parte dei concimi fosfatici, fanghi di depurazione e pesticidi. La somministrazione di concimi fosfatici ha provocato vari problemi ecologici in suoli arabili con valori fino a 38.000 mg/kg.

Pianta

Lo studio del F sulle piante ha riscontrato un particolare interesse a causa della sua pericolosità per gli animali al pascolo e per salute dell'uomo. I valori di F sulle piante sono correlati alle concentrazioni nel suolo. Davison et al., (1976) hanno riferito che la concentrazione di F nelle piante è correlata anche alla concentrazione di F dell'acqua piovana e dell'aria. In uno studio condotto su terreni adibiti a pascolo, hanno notato sul foraggio una correlazione dei valori di F presenti sia nell'area che nell'acqua piovana. Infatti, in prossimità di aree contaminate da F, le piante coltivate presentano concentrazioni di F fino a 5-11 mg/kg (A. Kabata-Pendias 2011).

Una delle cause principali d'inquinamento nelle piante è dato dal deposito superficiale del F sulle superfici fogliari. Fuge e Adrews (1988) hanno mostrato come piante cresciute vicino ad una zona industriale di caolino hanno raggiunto valori di F tra 756-3240 mg/kg.

Il Cloro

I contenuti di Cl sono molto variabili, il valore più alto si trova nelle rocce magmatiche fino a 300 mg/kg, e il più basso nelle arenarie fino a 20 mg/kg. La concentrazione media nella crosta terrestre è stimata a 640 mg/kg. Il Cl è presente come costituente principale in diversi minerali, tra cui: salgemma, NaCl; carnallite, $\text{KMg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2$; fluoroapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ e cerargirite, AgCl.

Il cloro è ampiamente utilizzato come ClO_2 (biossido di cloro) nei pesticidi, nella pulizia della carta e nel candeggio della cellulosa. (A. Kabata-Pendias 2011).

Suolo

Il contenuto medio di Cl nei suoli a livello mondiale è stimato in 300 mg/kg. Nelle zone climatiche umide il Cl tende a percolare lungo gli orizzonti profondi, mentre nelle zone

aride si concentra lungo gli orizzonti superficiali.

La distribuzione del Cl nei suoli descrive la diminuzione di Cl all'aumentare della distanza del mare. Lag e Steinnes (1976) hanno calcolato il Cl nei suoli norvegesi vicino al mare e hanno trovato valori compresi tra 475-1806 mg/kg, con una media di 920 mg/kg, mentre nei suoli più lontani dal mare si hanno concentrazioni di 174-375 mg/kg, con una media di 265 mg/kg.

In accordo, Yuita et al.,(1983) hanno determinato il Cl nei suoli giapponesi e hanno notato che nei suoli vicini alla costa i valori sono compresi tra 91 e 486, con una media di 228 mg/kg, mentre in montagna i valori sono compresi tra 56 e 305 mg/kg, con una media di 114 mg/kg.

Pianta

Il cloro è considerato un micronutriente per le piante e svolge un ruolo importante nella fotosintesi e nei processi metabolici. Il Cl è presente in quantità sufficienti nel suolo per soddisfare il fabbisogno nutrizionale delle piante. I sintomi più conosciuti di carenza di Cl sono le foglie clorotiche e i bordi marroni.

Le concentrazioni di Cl nelle piante sono: cereali 10-20 mg/kg, foglie di barbabietole da zucchero 100-200 mg/kg, tuberi di patate 1.30-5.55 mg/kg, tabacco 10-15 mg/kg.

Valori alti di Cl sono stati registrati nelle palme da cocco, cresciute ad una distanza dalla costa di 25 km, con concentrazioni fino a 7000 mg/kg (A. Kabata-Pendias 2011).

Il Bromo

L'abbondanza di bromo nella crosta terrestre è di circa 2 mg/kg, nelle rocce magmatiche è di 0.2-4.5 mg/kg e nei sedimenti argillosi è di 10 mg/kg.

I minerali di bromo sono: Bromyrite AgBr, Embolite Ag(Cl,Br) e Iodobromite Ag(Cl,Br,I).

Il bromo è un elemento molto reattivo e può avere diversi stati di valenza. Avendo un elettrone può formare solo composti con l'ossigeno (ad esempio, Br₂O, BrO₂, BrO₃⁻).

È utilizzato in agricoltura come pesticida (fungicidi, erbicidi, insetticidi e nell'industria farmaceutica).

Suolo

Il contenuto medio di Br nel suolo è di 10 mg/kg. Dati in letteratura mostrano diverse concentrazioni nelle varie parti del mondo: Polonia 1.9 -8.2 mg/kg, Cina 2.6 -7.2 mg, Stati Uniti 1.4-7.8 mg/kg, Finlandia 10 mg/kg, Austria 5.7 mg/kg (A. Kabata-Pendias 2011).

Pianta

Il contenuto medio di Br nelle piante non supera il valore di 50 mg / kg. Secondo Stärk et al., (1971) il Br tende ad arricchirsi nelle foglie superiori e nelle radici, mentre Wilkins (1978b) ha riportato che le concentrazioni del Br nelle piante non sono correlate con i parametri pedologici e con il contenuto nel suolo.

Lo Iodio

Il contenuto dello Iodio nella crosta terrestre è abbastanza variabile. Nelle rocce sedimentarie è di 38 mg/kg, nei sedimenti argillosi è di 17 mg/kg, nelle rocce magmatiche di 0.5 mg/kg. Lo iodio è utilizzato nelle industrie farmaceutiche e chimiche.

Suolo

A livello mondiale il contenuto di Iodio nel suolo è di 2.8 mg/kg, con un range di 0.1-10 mg/kg. Alti contenuti di iodio nel suolo sono stati registrati in Irlanda, Giappone e Nuova Zelanda, con valori fino a 150 mg/kg, mentre in Inghilterra il contenuto di iodio nel suolo è di 46.8 mg/kg.

Pianta

I contenuti più elevati di I sono stati descritti da Anke et al., (2007) nelle seguenti specie vegetali (in mg/kg): 0.102 nella festuca; 0.133 nel trifoglio rosso; 0.197 nell'erba medica; 0.319 nella barbabietole da foraggio.

Il Manganese^{*3}

Il manganese è il più abbondante degli elementi in traccia nella litosfera. Generalmente, è associato a rocce magmatiche, ma possiamo trovarlo in tutte le rocce e la sua concentrazione varia tra 350-2000 mg/kg.

Il Mn fa parte della famiglia del ferro ed entrambi gli elementi sono associati a processi geochemici; infatti, il ciclo del Mn segue il ciclo del Fe. I minerali contenenti Mn sono associati ad altri metalli, in particolare al Fe. Tra i minerali più comuni troviamo: Pyrolusite β -MnO₂, manganite γ -MnOOH, hausmannite Mn₃O₄, rodocrosite MnCO₃.

Durante i processi di alterazione, i minerali di manganese in condizioni atmosferiche vengono ossidati e precipitano sotto forma di minerali secondari di Mn, spesso in Noduli, definiti noduli di Manganese. In condizioni di clima tropicale o subtropicale il Mn tende a concentrarsi in depositi, mentre in presenza di clima umido è lisciviato da una soluzione acida. Il manganese è usato nelle industrie metallurgiche, nella produzione di pigmenti, ceramiche e vetri.

Suolo

A livello mondiale, il contenuto di Manganese nel suolo varia da 411 a 550 mg/kg e tende a concentrarsi in suoli argillosi o carbonatici. Il suo comportamento è molto complesso ed è governato da vari fattori ambientali, come Eh e pH.

Il manganese è abbastanza mobile nel suolo e le specie ioniche più diffuse sono (Kabata Pendias 2004):

- Cationi: Mn²⁺, MnOH⁺, MnCl⁺, MnHCO³⁺, Mn₂(OH)²⁺, Mn₂OH³⁺
- Anioni: MnO⁴⁻, HMnO²⁻, Mn(OH)³⁻, Mn(OH)₄²⁻

Le cariche negative Mn(OH)₄ e MnO₂ sono responsabili per l'alto grado di associazione di concrezioni di Mn con altri metalli in traccia, in particolare Co, Cu, Ni, Zn, Pb, Ba, Tl, W e Mo. Il comportamento redox, invece, controlla l'associazione con altri elementi As, Cr, V, Se, Hg e Pu (A. Kabata-Pendias 2011).

La distribuzione del Mn è stata studiata in diverse frazioni del suolo, utilizzando l'isotopo

³ Il manganese ha un comportamento geochemico siderofilo e calcofilo.

⁵⁴Mn (Goldberg e Smith 1984). I risultati hanno indicato che la distribuzione di Mn nelle diverse frazioni varia in base all'origine del suolo. Tuttavia, la frazione che contiene minerali di Mn (ossidi) possiede la più alta percentuale di metallo, circa il 50% del contenuto totale. In alcuni substrati del suolo tale distribuzione non è uniforme, a causa dei vari noduli di formazioni, che tendono ad essere arricchiti in altri oligoelementi.

Tutti i composti di manganese sono considerati importanti costituenti del suolo, poiché questo elemento è essenziale per la nutrizione delle piante e controlla il comportamento di altri micronutrienti.

I livelli di Mn sono riportati per i suoli derivanti da rocce mafiche o per i terreni ricchi di Fe o di sostanza organica e per suoli provenienti da regioni aride o semiaride. Sebbene il Mn può essere concentrato in vari orizzonti del suolo, in particolare in quelli arricchiti in ossidi o idrossidi di Fe, di solito questo elemento viene accumulato nei livelli superficiali (topsoils), come risultato della sua fissazione con la sostanza organica .

Su scala mondiale i tenori di Mn variano da 270 in Podzols a 525 mg/kg in Cambisols. Il valore medio calcolato per i suoli nel mondo è di 488 mg/kg , mentre per gli Stati Uniti 495 mg/kg (A. Kabata-Pendias 2011).

Pianta

La disponibilità del Manganese nelle piante è un fattore abbastanza studiato, ed alcuni risultati hanno dimostrato che l'assorbimento di Mn è controllato dalle funzioni metaboliche della pianta.

Tuttavia, tale assorbimento passivo di manganese avviene quando nel suolo si ha un'alta concentrazione di questo elemento.

Le concentrazioni di Mn variano notevolmente all'interno delle parti delle piante e nel periodo vegetativo. Scheffer et al., (1979) ha riportato un livello basso di Mn nelle piante d'orzo durante la crescita e un accumulo nelle foglie vecchie.

Brown e Devine (1980) hanno dichiarato che il controllo di eccesso di Mn sembra essere multigenica ed è legato al metabolismo del Fe nelle piante. I Legumi sembrano essere più sensibili, perché l'eccesso di Mn influisce sui noduli di *Rhizobia* e quindi sull'efficienza del fissaggio N.

Il manganese è noto per essere coinvolto sia in interazioni biologiche sia geochimiche.

L'interferenza geochimica più importante è stata osservata tra ossidi di Mn con il Co.

Questa reazione è così marcata che la maggior parte del Co nativo nei suoli non è disponibile per le piante in presenza di moderate quantità di Mn.

Le interazioni tra Mn e altri metalli in tracce non sono confermate, anche se ci sono segnalazioni di effetti sia antagonistici o sinergici di Mn con altri elementi, come Fe, Cd, Pb, Zn; ad esempio, l'interazione tra Mn-Fe si verifica soprattutto in suoli acidi, che contengono grandi quantità di Mn. In genere, il Fe e il Mn sono interconnessi nelle loro funzioni metaboliche e le loro concentrazioni necessitano alla pianta.

Sono state osservate anche diverse interazioni tra Mn e altri microelementi, ma non sono pienamente confermate e in molti casi il Mn può interagire con i macro-elementi. Per esempio, il P e il Ca possono influenzare sia una carenza di Mn o un elevato assorbimento di Mn, a seconda della caratteristica della pianta o della proprietà del suolo .

1.3 Elementi Calcofili

Il Rame ^{*4}

Il rame è un elemento diffuso nella crosta terrestre con concentrazioni comprese tra 25 e 75 mg/kg, con un valore medio di 55 mg/kg (A. Kabata-Pendias 2011). È presente nelle rocce ignee mafiche e nei sedimenti argillosi. I minerali principali di rame sono: Calcopirite CuFeS_2 , Bornite Cu_5FeS_4 , Calcocite Cu_2S ; Covellite CuS . Il rame è spesso associato allo zolfo e durante i processi di alterazione dei solfuri di rame, il Cu è incorporato in ossido e in carbonati, come Cuprite Cu_2O , Tenorite CuO , Malachite $\text{Cu}_2\text{CO}_3 (\text{OH})_2$, Azzurrite $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. I suoi minerali si trovano comunemente nelle rocce ignee acide e in vari depositi sedimentari. È utilizzato per la produzione di vari materiali conduttori, fertilizzanti, pesticidi.

⁴ Il rame ha un comportamento geochimico calcofilo e siderofilo

Suolo

Il contenuto di rame dipende dal tipo di struttura del suolo, dalla roccia madre e dai processi di formazioni. La frazione granulometrica influisce sul contenuto; ad esempio, nei suoli argillosi si hanno concentrazioni tra 40-60 mg/kg e in quelli sabbiosi 5-30 mg/kg (A. Kabata-Pendias 2011).

Nella maggior parte dei casi, il Cu si accumula nella parte superiore del suolo e tende ad essere assorbito dalla sostanza organica, dai minerali argillosi, dai carbonati e ossidi e idrossidi di Mn e Fe, che possono essere accumulati nelle parti più profonde del suolo.

Il rame nel suolo è presente sotto forma di $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ione adsorbito dai minerali argillosi, o precipitato con altri componenti organici del suolo. Il pH influenza la mobilità del Cu nel suolo e dei suoi composti. La concentrazione di Cu nel suolo in soluzione è di 0.5-135 mg/l, in base alle tecniche usate. (K. Pendias. 2014).

Ponizovsky et al., (2006) hanno calcolato che la maggior parte di Cu aggiunto viene assorbito dal terreno e solo l'1% del volume totale rimane in soluzione; le principali variabili che influenzano la mobilità del Cu sono: sostanza organica, pH e il contenuto di Cu nel suolo.

Wei et al., (2007) hanno osservato che l'utilizzo a lungo termine di fertilizzanti di Cu determina un grande accumulo di rame nella parte superficiale del suolo (0-15 cm), a causa della sua bassa mobilità. L'uso di fertilizzanti ricchi in Cu è causato dal basso contenuto di Cu. La mancanza di Cu nei suoli agricoli è dovuta alla condizione del suolo e alle pratiche agronomiche. I motivi sono: struttura grossolana del suolo, pH elevato, formazione di materiale carbonatico, sostanza organica.

Le fonti più importanti sono: fertilizzanti, fanghi di depurazione, concimi, prodotti agrochimici, rifiuti industriali, qualità delle acque di irrigazione che ha contribuito ad aumentare i livelli di Cu nei terreni agricoli. Elevate concentrazioni di Cu sono state osservate nei terreni vicini alle miniere di rame e fonderie (A. Kabata-Pendias 2011).

Altre fonti di inquinamento derivano dalla corrosione dei materiali da costruzione, composti da leghe di rame.

Un'altra fonte più diffusa di composti contenenti Cu sono i fertilizzanti, spray e scarti agricoli. In Italia è stato stimato che il contenuto di rame nei suoli di vigneti e nei fanghi è di 13.923 e 3905 g/ha/anno (A. Kabata-Pendias 2011).

Fernandez- Calvino et al., (2008) hanno riportato che i livelli di Cu sono aumentati nei suoli dei vigneti fino a 246 mg/kg e fino a 209 mg/kg nei sedimenti fluviali. Il valore massimo consentito di Cu nei suoli adibiti ad uso agricolo nei paesi dell'UE è di 12 kg/ha/anno.

Pianta

Numerosi studi hanno confermato i meccanismi di assorbimento del Cu da parte delle piante. Un aumento dell'assorbimento attivo-passivo è dato da un'elevata concentrazione di Cu nel suolo. Grupe e Kuntze (1988) hanno scoperto che il rame di origine antropica, aggiunto in forma di ossido di Cu, è maggiormente disponibile nelle piante d'orzo da quello di origine pedogenetica. Bunzl et al., (2001) hanno riportato che il Cu, nei suoli contaminati dalle scorie, è maggiormente disponibile nelle verdure. Nonostante le complessità sui meccanismi di assorbimento, esiste una relazione tra le concentrazioni misurate nella soluzione del suolo e nella sostanza nutritiva, in particolare sui livelli di tossicità. È stata osservata una forte capacità dei tessuti radicali di alcune piante di trattenere il Cu durante i periodi di carenza o di eccesso di Cu (A. Kabata-Pendias 2011).

La mancanza di Cu influenza i processi fisiologici e la produzione vegetale

Le Pianta che sono sensibili alla carenza di Cu sono: alberi di frumento, avena, girasole, erba medica, carote, lattuga, spinaci, cipolla e agrumi .

Il comportamento del Cu nelle piante può essere riassunto nei seguenti modi:

- gioca un ruolo importante nei diversi processi fisiologici, fotosintesi, respirazione, distribuzione dei carboidrati, riduzione e fissazione dell'azoto N;
- influenza la permeabilità dei vasi dello xilema;
- controlla la produzione di DNA e RNA, e la sua carenza inibisce notevolmente la riproduzione delle piante.

Vi sono anche prove che le piante con concentrazioni elevate di Cu sono suscettibili ad alcune malattie.

Grazie ad alcune funzioni e alla sua valenza il Cu possiede interazioni antagonistiche, tra cui:

- Interazione Cu–Zn, dovute dallo stesso meccanismo di assorbimento (Rinkis 1972).
- Interazione Cu–Fe, indicato come clorosi di Cu indotta. Alti livelli di Cu nella pianta diminuiscono il contenuto di Fe nei cloroplasti, mentre il Fe riduce l'assorbimento del Cu nei suoli torbosi.

- Interazioni Cu -Mo sono strettamente correlati nel metabolismo N;
- Interazioni Cu -Cd sono sia antagoniste sia sinergiche nell'assorbimento, da parte delle radici.
- Interazioni Cu -Mn sono segnalate per essere sia sinergiche che antagoniste.
- Interazioni Cu-Ni, osservato in condizioni analoghe a quelle di Cu -Mn .

Il contenuto di Cu nelle piante è essenziale sia per la salute, sia per l'apporto nutritivo per l'uomo e gli animali.

Alcune specie vegetali sono in grado di accumulare Cu nelle radici e nei tessuti, sia in condizioni naturali che antropiche. Ad esempio il Caffè (*Coffea arabica*), la corteccia, i germogli sono segnalati per contenere livelli elevati di Cu, fino a 4186 mg/kg (Lepp e Dickinson 1987) .

L'Argento

Le caratteristiche geochimiche dell'Ag sono simili a quelle del Cu, ma la sua concentrazione nella crosta terrestre è 1000 volte inferiore intorno a 0,06 mg/kg.

I minerali più comuni di Ag sono: Argentite, Ag_2S , Cerargente $AgCl$, Arseniuro Ag_3As , Pyrargyrite Ag_3SbS_3 , Proustite Ag_3AsS . Concentrazioni minime di Ag si trovano nei minerali di solfuro, per esempio Sferite ZnS , Pirite FeS_2 , Calcopirite $CuFeS_2$, Galena PbS . L'argento è utilizzato nella produzione di fotografie, batterie, monete, gioielli, argenteria, brasatura e saldatura, catalizzatori ed elettronica.

Suolo

Il contenuto medio di Ag nei suoli di tutto il mondo è stimato in 0,13 mg / kg , e il suo range nei vari paesi è tra 0,05 e 0,13 mg/kg.

Le specie comuni di Ag nei suoli sono cationi semplici, cioè Ag^+ , Ag^{2+} , e anioni complessi nella soluzione del suolo ($AgCl^{2-}$, $AgCl_3^{2-}$, $Ag(SO_4)_2^{3-}$); inoltre, è associato ai solfuri di Fe e Pb.

Nonostante i diversi complessi mobili, l'Ag è immobile nel terreno se il pH è superiore a 4. Jones et al., (1986) hanno descritto che il comportamento dell'Ag nei suoli è controllato principalmente dalle condizioni di pH, Eh e sostanza organica.

Alcuni studiosi hanno descritto che l'assorbimento e la conservazione dell'Ag da HA (acido umico) e FA (acido fulvico) nei suoli, può limitare la sua fitodisponibilità; infatti, l'eccesso di Ag nei suoli con un basso contenuto di sostanza organica è più fitotossico che nei suoli con un alto contenuto di sostanza organica (Jones e Peterson 1986).

Pianta

Le concentrazioni di Ag nelle piante variano da 0.03 a 0.5 mg/kg (Smith, Carson e Hoffmeister 1977b) e in alcune piante alimentari variano da 0.070 a 2.0 mg/kg.

Le concentrazioni più basse di questo metallo sono state segnalate nei cereali fino a 0.0027 mg/kg e variano tra le specie vegetali (funghi 0.01-16 mg/kg) e i tempi di raccolta del campione.

La quantità di Ag assorbito dalle piante (ad esempio, licheni, muschi, funghi) sembra essere correlato al contenuto dei suoli e alle specie vegetali.

Nel suolo l'Ag è depositato nei tessuti delle radici sotto forma di Ag_2S o metallico; in questo modo è escluso nei processi metabolici. Invece, l' $AgNO_3$ può essere facilmente assorbito dalle piante. Per alcune specie vegetali più sensibili (lattuga, ravenelli) l' $AgNO_3$ è risultato tossico anche a basse concentrazioni (< 8,5 micron/L).

Ozoliniya (1986) ha riportato che concentrazioni di 10 mg/l di Ag nella soluzione nutritiva stimolano la crescita delle radici delle erbe. Inoltre, alcuni cationi (Ag, Co, Cu) possono modificare il metabolismo cellulare, aumentando la crescita delle cellule.

Hendrix e Higinbotham (1974) hanno descritto che l'Ag può sostituire K nei siti delle membrane e inibire l'assorbimento di altri cationi..

Lo Zinco^{*5}

Lo Zinco è concentrato in rocce magmatiche, sedimentarie e in sedimenti argillosi, con valori fino a 120 mg/kg. I minerali più comuni di Zn sono: sfalerite αZnS , wurzite βZnS , zincite ZnO , Smithsonite $ZnCO_3$, willemite Zn_2SiO_4 e hemimorphite $Zn_4Si_2O_7(OH)_2H_2O$.

Lo zinco è utilizzato in molte industrie, principalmente come protezione della corrosione dell'acciaio. È un importante elemento di varie leghe ed è usato come catalizzatore nella produzione chimica (ad esempio, gomma, pigmenti, plastica, pesticidi).

⁵ Lo zinco in alcuni casi tende ad avere anche un comportamento litofilo.

Suolo

Il contenuto di zinco nei suoli del mondo è compreso tra 60 e 89 mg/kg. La presenza del zinco è legata alla struttura e alla composizione del suolo; infatti, si hanno concentrazioni alti in suoli calcarei e valori bassi in suoli sabbiosi.

Huang e Jin (2008) hanno mostrato che la variazione di Zn nei suoli aumenta in base al tipo di coltivazione e alle diverse pratiche agricole; ad esempio, i campi a coltivazione di grano presentano valori di Zn fino a 57 mg/kg, contro gli 82 mg/kg nei suoli in serra.

Le forme ioniche dello Zn facilmente mobili nel suolo sono libere, o complesse, o associate ad altri cationi. I fattori che controllano la mobilità sono simili a quelli elencati per il Cu (Lindsay., 1976).

Sebbene lo Zn sia molto mobile, la frazione argillosa e la materia organica sono in grado di trattenerlo in suoli con un pH neutro alcalino (Peganova e Edler 2004).

Esistono due differenti meccanismi di assorbimento dello Zn, uno in ambiente acido legato a scambio cationico, e l'altro in sostanze alcaline influenzate dai ligandi organici.

Inoltre, altri composti associati ad alcuni legami di Zn nel suolo sono gli ossidi ed idrossidi di Al, Fe. Mn. Zyrin et al. hanno riportato che lo Zn, nel suolo, è principalmente associato con ossidi idrati di Fe e Al (14-38 %), minerali argillosi (24-63 %).

Abd- Elfattah e Wada (1981) hanno trovato il più alto assorbimento selettivo di Zn da ossidi di Fe e minerali, come halloysite, allophane e imogolite, e il più basso da montmorillonite. Così, minerali argillosi, ossidi idrati e il pH sono probabilmente i fattori più importanti che controllano la solubilità dello Zn nei suoli, mentre i complessi organici e idrossidi di Zn sono di minore importanza.

Meers et al., (2006) hanno riportato che il pH è un fattore chiave nel determinare la solubilità dello Zn e la sua concentrazione nella soluzione circolante.

Come affermato da Norrish (1975), le frazioni di Zn associate con gli ossidi di Fe e Mn sono, probabilmente, le più disponibili per le piante.

Le fonti antropiche di Zn sono legate all'industria dei metalli non ferrosi e alla pratica agricola.

Pianta

Il tasso di assorbimento dello Zn nelle piante dipende dal tipo di suolo, dalle specie vegetali e dalla composizione della soluzione nutritiva. Ad esempio, la presenza del Ca

permette un assorbimento maggiore, ed ad un pH elevato (7.2-7.8), in alcune piante di orzo si ha una correlazione con il suolo (A. Kabata-Pendias 2011)

La distribuzione di Zn nelle piante segue il modello: radici > foglie > ramo > tronco, ma dove si concentra lo Zn sono parti delle radici.

Alcuni autori considerano lo Zn altamente mobile, altri con una mobilità intermedia. Infatti, una volta avute abbondanti forniture di Zn, diverse specie di piante hanno mobilitato quantità apprezzabili di questo metallo, da vecchie foglie ai germogli; in condizioni di carenza di Zn, la stessa specie ha mobilitato piccole concentrazioni dalle foglie vecchie. In sintesi, dalle varie scoperte, si può affermare che lo Zn è probabilmente concentrato nelle foglie adulte.

Lo zinco è attivo nei processi biochimici ed è noto per essere coinvolto in varie interazioni biologiche e chimiche con diversi elementi. Tra le interazioni più diffuse abbiamo:

- Zn- Cd, con rapporti sia di antagonismo, sia di sinergismo tra i due elementi nei processi di assorbimento e di trasporto. Alcuni autori hanno concluso, che l'interazione Cd - Zn è sinergica in diverse condizioni e all'aumentare di entrambi i metalli nel suolo, si ha un accumulo nelle piante (Kabata Pendias 2004).
- Zn – Fe; un eccesso di Zn porta ad una riduzione della concentrazione di Fe nelle piante.

Il contenuto di zinco nelle piante dipende da diversi fattori di ecosistemi e genotipi. Le sue concentrazioni in alcune piante, come nei cereali provenienti da diversi paesi, non differiscono. Il valore medio di Zn nei cereali è di 24 mg / kg, nel frumento di 33 mg/kg.

Il Cadmio

Il contenuto medio di Cadmio nella crosta terrestre è stimato intorno a 0.1 mg/kg . È un elemento abbastanza comune nelle rocce, in particolare, in quelle magmatiche e sedimentarie. I minerali più comuni di Cd sono: greenockite CdS, octavite CdSe, monteponite CdO; è associato anche a depositi di Zn e Pb ed altri minerali, come biotite, anfiboli e smithsonite.

Il Cadmio è un elemento che possiede affinità chimiche con altri elementi, in particolare, Zn e Ca. Sebbene possiede stessa valenza e raggio ionico simile al Ca, non può sostituire il Ca nei minerali (A. Kabata-Pendias 2011).

In natura è considerato uno dei metalli più tossici e presenta effetti negativi su tutti i processi biologici degli esseri umani, animali e piante.

Grazie alle sue uniche proprietà fisiche e chimiche, questo metallo è anche aggiunto a leghe ed utilizzato come stabilizzante di diverse materie plastiche.

Suolo

Il principale fattore che determina il contenuto di Cd nel suolo è la roccia madre, il suo contenuto medio è stimato in 0.41 mg/kg. Nel suolo non contaminato il contenuto del Cd dipende dalla tessitura del suolo e il valore varia da 0.1 a 0.3 mg/kg nei suoli sabbiosi e da 0.2 a 0.8 mg/kg nei suoli argillosi.

Secondo Taylor e Percival (2004) il 55-90% del cadmio nella soluzione del suolo è presente sotto forma di Cd^{2+} ed è disponibile per le piante.

La tessitura è un importante fattore, che regola il contenuto di Cd nel suolo; questa relazione è descritta dall'aumento del Cd con il contenuto di frazione argillosa. I suoli sabbiosi della Polonia contengono 0.22 mg/kg di Cd, mentre quelli argillosi contengono 0.51 mg/kg. Tuttavia, la frazione argillosa non è l'unico fattore importante sulla distribuzione del Cd, poiché contribuisce solo al 10% rispetto alle altre relazioni. Una relazione, invece, è stata osservata con ossidi di Fe e Mn a un $pH < 5$ (A. Kabata-Pendias 2011).

La contaminazione di Cd è tra le più rischiose per la salute dell'uomo. Secondo Čurlík e Forgâc (1996) livelli elevati di Cd sono dovuti ai processi litogenetici. In uno studio hanno riportato che suoli alluvionali in Slovacchia, derivati da quarziti piritizzate e dall'alterazione idrotermale di quarziti piritizzate, hanno un contenuto di Cd fino a 222 mg/kg.

Altre anomalie sono state individuate da Baize et al., (1999) in suoli francesi, derivati da calcari di età Giurassico-Cretaceo. Il contenuto di Cd in rocce giurassiche varia da 0.02 a 8.15 mg/kg.

Pianta

Il cadmio è considerato un elemento non essenziale per il metabolismo della pianta, ma è assorbito sia dalla radice sia dal sistema fogliare ed è anche accumulato negli organismi del suolo.

In molte pubblicazioni, il pH del suolo è indicato come il fattore principale per controllare l'assorbimento sia totale che relativo del Cd. Kitagishi e Yamane hanno riportato i risultati del loro lavoro, indicando che l'assorbimento massimo di Cd delle piante di riso avveniva a pH di 4,5-5,5 (Kitagishi e Yamane 1981). Bingham et al., (1976) hanno scoperto che il contenuto di Cd nei chicchi di riso è fortemente dipendente dal pH (5.5) del suolo.

La concentrazione di Cl in soluzione nel suolo, derivata da fertilizzanti di P, aumenta il contenuto di $CdCl^+$ e la biodisponibilità di questo elemento (Weggler, McLaughlin e Graham 2004). I concimi azotati, inoltre, aumentano la concentrazione di Cd in soluzione e il suo contenuto nei chicchi di grano. La concimazione azotata, infatti, è segnalata per aumentare la concentrazione di Cd in soluzione del suolo ed aumentare il suo contenuto in chicchi di grano (Waengstrand, Eriksson e Oeborn 2007).

Alcuni dati, provenienti da diversi esperimenti sui tuberi di patate, hanno indicato che gli effetti della salinità del suolo possono dominare gli effetti del pH del suolo e l'assorbimento da parte delle piante Cd (McLaughlin, et al. 1994).

Il Mercurio

Il mercurio è abbondante nelle rocce magmatiche (0.004-0.08 mg/kg) e nelle rocce sedimentarie (0.01-0.4 mg/kg) ed è concentrato in sedimenti argillosi (0.2-0.4 mg/kg). Il minerale principale di Hg è il cinabro (HgS), ma esso è presente in altri minerali, come anfiboli, sfalerite e solfuri.

Il comportamento geochimico del mercurio è associato agli elementi calcofili. Essendo un metallo calcofilo, il Hg mostra un'affinità con altri metalli, come Ag, Zn e Cd.

Il mercurio è usato nelle industrie, nella produzione di batterie, elettronica, lampade fluorescenti.

Suolo

Il contenuto di Hg nel terreno è ereditato dalla roccia madre, ed essendo, un elemento volatile, il suolo è arricchito da altre fonti naturali (degassamento, attività termica). L'accumulo di Hg nei suoli organici è correlato ai livelli di S e si concentra negli orizzonti superficiali (A. Kabata-Pendias 2011).

L'assorbimento di Hg varia in funzione del pH (4-5), della materia organica e del CEC del suolo. La sua concentrazione nel suolo in soluzione è molto bassa, circa 2.5 mg/L e le specie cationiche più diffuse sono: Hg_2^{2+} , HgCl^+ , e HgCH_3 ; quelle anioniche sono: HgCl_3^- e HgS_2^{2-} . (A. Kabata-Pendias 2011)

Le fonti di inquinamento da Hg sono date dalla combustione del carbonio o petrolio, dalla produzione di cemento e di metalli, dall'incenerimento di rifiuti e dalla produzione di Hg. Inoltre, i fungicidi usati in agricoltura e la depurazione dei fanghi sono gravi fonti di inquinamento da Hg. Aumenti di Mercurio sono stati segnalati nelle vicinanze delle miniere di estrazione di Au e Hg e vicino le centrali elettriche e impianti metallurgici (A. Kabata-Pendias 2011).

Pianta

La presenza del Hg nelle piante è legata al contenuto nel suolo; infatti, all'aumento di Hg nel suolo si ha un aumento nelle piante. Accumuli elevati si hanno nelle radici, foglie e cereali. Browne e Fang (1978) hanno riferito che le piante sono note per assorbire direttamente vapore di Hg e che il tasso d'assorbimento di Hg è influenzato dall'illuminazione e dalla temperatura dell'ambiente.

Le forme solubili di Hg in aerosol sono facilmente assorbite da aghi di pino e trasportate nelle piante (Grosheva and Voronskaya., 1999).

Lagerwerff (1972) ha affermato che l'assorbimento di Hg, da parte delle radici, può essere minimizzato neutralizzando il pH del terreno con la calce. In contrasto Sorterberg L (1980), ha riferito che la calcinazione era inefficace per ridurre gli effetti tossici del Hg nel suolo.

Il Piombo

La concentrazione media del Pb nella superficie terrestre è stimata in 15 mg/kg, nei sedimenti argillosi da 14 a 40 mg/kg e nelle rocce magmatiche acide da 10 a 25 mg/kg.

Esistono due tipi di Piombo, uno primario e uno secondario. Il primo è di origine naturale ed è stato incorporato nel minerale durante la sua formazione; il secondo è di tipo radiogenico, dato dal decadimento dell'U e del Th. Il rapporto isotopico del Pb è usato per datare i materiali e identificare le fonti d'inquinamento.

I minerali di Pb sono: galena PbS , anglesite $PbSO_4$, cerussite $PbCO_3$, piromorfite $Pb_5(PO_4)_3Cl$, mimetite $Pb_5(AsO_4)_3Cl$.

Il piombo è usato nelle batterie, nelle leghe per la saldatura, nelle leghe e per altri scopi.

Oggi l'uso del Pb nella benzina come additivo antidetonante, nei paesi sviluppati, è stato eliminato per ridurre l'inquinamento atmosferico.

Suolo

Il valore medio del Pb nei diversi terreni nel mondo è stimato in 27 mg/kg. Nei diversi paesi il suo contenuto varia (in mg/kg) da 18 per la Svezia, a 27 per la Cina.

La distribuzione del Pb nel suolo mostra una correlazione positiva con la frazione granulometrica fine. Ad esempio, in Polonia i suoli indicano un aumento del Pb con il contenuto di frazione argillosa, 12.6 mg/kg nei suoli sabbiosi, 16.4 nei suoli argillosi-sabbiosi, 20.9 mg/kg nei suoli argillosi (A. Kabata-Pendias 2011). Inoltre, rivela un'associazione con idrossidi di Fe e Mn, dove noduli di Fe-Mn possono raggiungere concentrazioni fino a 20000 mg/kg (Kabata-Pendias e Pendias 1999).

La mobilitazione del Pb è lenta, ma alcuni parametri del suolo, come l'aumento dell'acidità, formazione di legami complessi Pb-OM, possono aumentare la solubilità. Al contrario, Steinnes e Friedland (2005), hanno riportato che il Pb tende a concentrarsi in orizzonti più profondi nei suoli norvegesi, mentre questo fenomeno non è stato osservato nei suoli americani.

Secondo Jin et al.,(2005) la sostanza organica è il fattore più importante a causare l'aumento della biodisponibilità del Pb.

Hildebrand e Blume (1974) hanno riferito che l'illite mostra un'affinità maggiore ad assorbire il Pb, rispetto ad altri minerali argillosi.

In accordo, alcuni autori hanno mostrato i possibili meccanismi di assorbimento di specie idrossidi e hanno suggerito che l'assorbimento del Pb nella montmorillonite può essere interpretato come processo di scambio tra cationi, mentre nell'illite e nella caolinite il Pb è assorbito.

Pianta

La concentrazione di Pb nelle piante dipende dalla disponibilità della specie vegetale; infatti, Davies (1995) ha riportato che solo lo 0.003-0.005 % del Pb totale del suolo è disponibile per le piante..

L'assorbimento del Pb da parte delle piante dipende da diverse proprietà del suolo, come SOM, composizione granulometrica, CEC, pH e alcuni fattori genetici delle piante, come superficie della radice, essudati radicali (Davies 1995).

Zimdahl (1975) e Hughes et al., (1980) hanno mostrato i risultati sull'assorbimento del Pb dalle radici e hanno concluso che la modalità del suo assorbimento è passivo, e che il processo di assorbimento è ostacolato dal processo lyming e dalla bassa temperatura.

Altri autori hanno riferito che il contenuto di Pb nelle piante coltivate in zone mineralizzate è correlato con la concentrazione di Pb nel suolo, anche se questo rapporto differisce nelle varie parti della pianta.

Esistono interazioni tra il Pb e alcuni elementi, come il Ca, Zn, P. L'antagonismo Zn-Pb influenza in modo negativo la traslocazione di ogni elemento dalle radici alla pianta. Invece, l'interferenza del Pb con il Ca è d'importanza metabolica, poiché può simulare il comportamento fisiologico del Ca e inibire alcuni enzimi.

Un elemento benefico per le piante è il P che riduce gli effetti di tossicità del Pb. Questa capacità è dovuta alla capacità del Pb di formare fosfati insolubili nei tessuti vegetali.

La concentrazione di Pb nelle piante, nei diversi paesi, dipende dal tipo di specie vegetale; ad esempio: grano 0.2-0.6 mg/kg, lattuga 0.7-3.6 mg/kg, pomodoro 1-3 mg/kg, mela 0.05-0.2 mg/kg.

L'Arsenico

L'arsenico è distribuito in tutti i materiali geologici a concentrazioni variabili. Nella crosta continentale della terra si ha una concentrazione media di 1,5 fino a 2,0 mg/Kg. L'abbondanza dell'arsenico nella crosta si colloca in più di 245 minerali (O'Neill, Arsenic 1995).

Questi sono contenuti in minerali di solfuro di rame (Cu), nickel (Ni), piombo (Pb), cobalto (Co), zinco (Zn), oro (Au) o di altri tipi di metalli.

La concentrazione più elevata dei minerali dell'arsenico si riscontra nelle aree minerarie, dove si rinvengono in stretta associazione con metalli di transizione, come Cd, Pb, Ag, Au, Sb, P, W e Mo. Il più abbondante minerale puro dell'arsenico è l'arsenopirite (FeAsS), seguito da altri due minerali arsenosolfati, quali il realgar As_4S_4 e l'orpimento As_2S_3 .

Nelle rocce ignee le concentrazioni medie variano da 1,5 a 3,0 mg/kg, mentre nelle rocce sedimentarie variano da 1.7 a 400 mg/kg (Smith, Goycolea, et al. 1998).

Le rocce ignee con un maggiore contenuto di silice presentano valori lievemente più alti, generalmente inferiori a 5 mg/kg. I vetri vulcanici sono gli unici che presentano valori abbastanza elevati, intorno ai 5.9 mg/kg.

L'Arsenico può precipitare in idrossidi e solfuri di Fe nelle rocce sedimentarie. Pertanto, nei depositi di sedimenti ricchi in Fe, si possono trovare quantità di arsenico fino a 20 a 30 mg in kg⁻¹. Nell'ambiente naturale l'arsenico si presenta ad una concentrazione media da 5 a 6 mg/kg, in funzione della geologia regionale.

I vulcani sono considerati fonti geogeniche, poiché le emissioni totali in atmosfera annuali sono stimati in 31.000 mg (A. Kabata-Pendias 2011).

L'Arsenico triossido (As₂O₃) è ampiamente utilizzato nella produzione di ceramica e vetro, elettronica, pigmenti e agenti antivegetativi, cosmetici, fuochi d'artificio, e leghe di Cu e As.

L'arsenico e i suoi derivati trovano diversi impieghi nelle lavorazioni odierne: unito al piombo viene utilizzato per la preparazione di pallini da caccia; allo stato di estrema purezza trova applicazione in elettronica, per le sue proprietà semi conduttrici; viene utilizzato anche come componente di leghe metalliche nelle quali, introdotto in piccole quantità, ha la proprietà di conferire durezza e resistenza termica (produzione di acciaio, ottone e piombo).

Suolo

Il contenuto medio di As nel suolo è stimato in 6.83 mg/kg. Le concentrazioni dipendono dalla roccia madre e dal tipo di sedimento.

Le sabbie e le arenacee (rocce di sabbia cementate con argilla o quarzo) tendono ad avere una quantità più bassa, perché riflettono la scarsa dotazione di arsenico dei loro minerali dominanti, quali il quarzo e i feldspati.

In media le arenacee presentano circa 4 mg/kg dell'elemento tossico. Invece, i depositi di argilla hanno una concentrazione più alta rispetto alle arenacee, tipicamente intorno ai 13 mg/kg. I sedimenti non consolidati, fanghi e argille, solitamente hanno un contenuto di arsenico variabile tra 3-10 mg/kg, in funzione della loro tessitura e mineralogica.

L'arsenico si introduce anche nell'ambiente attraverso varie attività antropiche. Queste fonti di rilascio, in composti, differiscono notevolmente dalla natura chimica (speciazione) e dalla biodisponibilità. Le principali fonti di Arsenico nel suolo provengono da rifiuti

commerciali (40%), ceneri di carbone (22%), dall'industria mineraria (16%), e dall'industria dell'acciaio (13%) (Eisler 2004).

Le concentrazioni di arsenico presenti nel carbone sono piuttosto variabili (2-82 mg/kg), in funzione dell'origine geologica (Adriano, et al. 1980). Sebbene concentrazioni di 2.5-17 mg/kg siano state riportate da Palmer e Klizas (1997), alcuni campioni di carbone hanno mostrato quantità del metalloide molto elevate, addirittura pari a 35.000 mg/kg (Belkin, Zheng e Finkelman August 2000). La combustione del carbone, oltre a determinare il rilascio di arsenico nell'atmosfera, determina la produzione di ingenti quantità di ceneri leggere (fly ash) e pesanti (bottom ash) contenenti arsenico, il che ne riduce drasticamente le possibilità di impiego. Lo smaltimento di questi materiali, spesso, porta alla contaminazione di arsenico del suolo e dell'acqua (Beretka e Nelson 1994)

In passato sono stati adoperati in agricoltura numerosi pesticidi (insetticidi e anticrittogamici) a base di arsenico: arseniato di piombo (PbAsO_4), arseniato di calcio (CaAsO_4), arseniato di magnesio (MgAsO_4), arseniato (ZnAsO_4) e arsenito (ZnAsO_3) di zinco, e Paris Green [$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$], i quali sono stati per lunghi anni utilizzati in pieno campo, soprattutto sotto serra per la difesa di specie floricole ad alto reddito. In molte parti del mondo hanno contribuito alla contaminazione del suolo nei frutteti.

La contaminazione nel suolo da arsenico è stata causata dai pesticidi, utilizzati per ovini e bovini e per controllare zecche, pulci e pidocchi (Peryea e Creger 1994).

Studi condotti da alcuni ricercatori australiani hanno evidenziato che in numerosi suoli del sud dell'Australia e della Tasmania, adibiti alla coltivazione delle orchidee, le concentrazioni di arsenico superano i 2500 mg kg^{-1} (A. Kabata-Pendias 2011). Ure e Berrow (1979) hanno rilevato, in suoli coltivati a frutteto, concentrazioni del metalloide variabili tra 366 e 732 mg kg^{-1} , a causa di continue applicazioni di pesticidi a base d'arsenico per il trattamento delle colture. Prove sperimentali sull'uso di pesticidi contenenti arsenico nella zootecnia australiana hanno, inoltre, evidenziato la capacità di quest'elemento di accumularsi nei tessuti animali e di mantenersi su livelli di concentrazione piuttosto elevati, anche dopo la macellazione del bestiame, con conseguenze assai negative per la salute dell'uomo (Vaughan 1993)

L'arsenico viene introdotto nel terreno e nell'acqua durante i processi di erosione delle rocce e da una successiva lisciviazione e ruscellamento; infatti, la fonte primaria di As nel suolo è costituita dalla rocca madre da cui deriva (Yan.Chu 1994)

La concentrazione di arsenico nei suoli non contaminati può variare da 1 a 40 mg/kg, con più basse concentrazioni nei suoli sabbiosi, o derivanti da granito, e più elevate nei suoli alluvionali ed organici (Mandal e Suzuki 2002).

Nel suolo l'arsenico è presente con una grande varietà di forme, sia organiche che inorganiche. Le forme inorganiche sono le più abbondanti, presenti soprattutto nei minerali ferrosi e solfuri di origine vulcanica, come l'Arsenopirite (FeAs), Realgar (As₂S₃) e Orpimento (As₂S₃). Le principali forme inorganiche sono rappresentate dall'arseniato (V) e dall'arsenito (III) (Manning e Goldberg 1997).

Pianta

Vari studi suggeriscono una correlazione lineare tra il contenuto di arsenico nel suolo e nelle specie vegetali, dato dall'assorbimento passivo dell'As attraverso l'acqua.

Le concentrazioni di As nelle piante coltivate in suoli non contaminati varia da 0.5 a 80 mcg/kg.

Secondo Greger et al., (2007) il contenuto di As nei cereali varia nel seguente modo (in mg/kg): farro 18, grano 40-90, grano duro 174-500. In accordo, Williams et al., (2007) hanno studiato l'assimilazione di As nei cereali e hanno osservato che le concentrazioni sono maggiori nel riso rispetto grano e nell'orzo.

Molte specie vegetali soffrono di inquinamento di As e alcuni sono noti per tollerare un'elevata concentrazione nei tessuti. La tossicità è stata osservata nelle piante coltivate in prossimità di miniere, in suoli trattati da pesticidi ricchi di arsenico e in suoli trattati con fanghi di depurazione. I sintomi di tossicità sono descritti da un avvizzimento e una colorazione violetta delle foglie, scolorimento delle radici e riduzione della crescita.

Un altro esempio di tossicità da As è stato riportato nelle zone del Bangladesh, per la coltivazione di riso e del frumento. Il riso ha bisogno di 1000 mm di acqua d'irrigazione per una stagione di crescita e il carico di As nelle acque varia tra 1,36 e 5,5 kg/ha/anno, mentre il frumento in inverno necessita di 150 mm di acqua e ciò ha comportato l'aggiunta di As tra 0,12 e 0,82 kg/ha/anno. L'accumulo di As nel riso e nel frumento è distribuito nel seguente modo (valori medi in mg/kg): radici, fusto, 23 > 4 > foglia, 1,5 > grano, 0,2 > buccia, 0,1 (Huq e Naidu 2005). Secondo Khan et al. (2005) la resa del riso diminuisce con l'aumento della concentrazione di As nell'acqua di irrigazione.

L'Antimonio^{*6}

Il contenuto medio dell'antimonio nella crosta terrestre è di 0,2 mg/kg. Le sue caratteristiche geochimiche sono correlate a quelle dell'As e in parte a quelle del Bi. Sb ha valenza 3⁺ e 5⁺ e mostra anche un comportamento calcofilo.

I minerali di Sb sono: Sb₂S₃ stibnite, valentinite Sb₂O₃; Sb può sostituire l'As nei diversi minerali Pyrargyrite, Ag₃SbS₃ e Bournonite PbCu₂Sb₂S₃.

Suolo

La concentrazione di Sb nel suolo varia da 0.25 a 1.04, con un valore medio di 0,67 mg/kg.

Alti contenuti di Sb sono stati segnalati nei suoli slovacchi, con valori fino a 247 mg/kg.

Sb nel suolo è facilmente assorbito e tende ad accumularsi nei sedimenti argillosi.

L'antimonio può essere associato a depositi di minerale non ferrosi ed è considerato un inquinante negli ambienti industriali. Infatti, in prossimità di una fonderia di rame, sono state trovate concentrazioni di Sb fino a 200 mg/kg e in atmosfera concentrazioni elevate di Sb, causate dalle diverse operazioni di fusioni (A. Kabata-Pendias 2011).

Pianta

Sb è un elemento facilmente assorbito dalle piante ed è presente in forma solubile.

Il contenuto di antimonio nelle piante coltivate ha un contenuto da 2 a 29 µg/kg. Nelle piante, la sua concentrazione diminuisce nel seguente ordine: radici > foglie e germogli > chicco. Ozoliniya e Kiunke (1978) hanno mostrato che il contenuto di Sb nell'orzo e nelle radici di lino varia tra 122 e 167 mg/kg; le stesse piante coltivate in un suolo torboso contenevano una concentrazione di Sb inferiore nelle radici, mentre nelle foglie ha circa lo stesso valore.

Il Bismuto

Il bismuto è considerato un metallo raro nella crosta terrestre ed è associato ad alcuni metalli come Ag, Co, Pb e Zn. Il suo valore medio nei vari paesi è di 0.2 mg/kg, nei

⁶ L'antimonio in alcuni casi presenta un comportamento siderofilo

sedimenti argillosi è di 0.5 mg/kg. I minerali di bismuto sono Bismutinite Bi_2S_3 e Bismite Bi_2O_3 . Il Bi è largamente usato nelle leghe a basso fondenti, fusibili, vetro, produzione di ceramiche. In sostituzione al Pb, il Bi è utilizzato nei diversi impianti di trasformazione alimentare e nei pellet.

Suolo

Il contenuto Bi nei suoli della Cina varia da 0.04 a 1.2 mg/kg, negli Stati Uniti da 0.03 a 0.69 mg/kg (Govindaraju 1994), in Giappone è di 0.32 mg/kg e nei suoli del Madagascar di 10 mg/kg (A. Kabata-Pendias 2011).

I fanghi di depurazione, i fertilizzanti, sono spesso fonti significative di Bi nei suoli (Eriksson 2001).

Pianta

Il contenuto di Bi nelle piante non è stato approfondito in letteratura ed esistono poche recensioni sulle concentrazioni.

Alcuni autori hanno riferito il contenuto di diverse specie vegetali dei vari paesi nel seguente modo: 1-5 mg/kg negli Alberi (Shacklette, Erdman e Harms 1978), 0.06 mg/kg verdure, 20 mg/kg nelle piante (Kabata-Pendias e Pendias 1999).

Il Selenio

Il contenuto medio di selenio nella crosta terrestre è di 0.05 mg/ kg, nelle rocce mafiche 0.1 mg/kg, nei sedimenti argillosi 0.3-0.6 mg/kg, arenarie e calcari 0.01-0.1 mg/kg.

I minerali di selenio più comuni sono: Klockmanite CuSe , Berzelianite Cu_2Se , Clausthalite PbSe , Tiemannite HgSe , Ferroselenite FeSe_2 e Crookesite $(\text{Cu,Tl,Ag})_2\text{Se}$.

Il selenio è utilizzato per i pigmenti, vetro, produzione di ceramiche, insetticidi, fertilizzanti e spray fogliari. Nella produzione dell'ottone sostituisce il Pb poiché è considerato un elemento tossico.

Suolo

Le distribuzioni di Se nel suolo riflettono la roccia madre e i processi di formazione del suolo. Il contenuto medio di Se nel suolo è stimato in 0.44 mg/kg e i valori nei vari paesi sono di seguito indicati (in mg/kg): 0.21 in Finlandia (Eurola, et al. 2003), 0.14 in Lituania (Antapaitis, et al. 2004), 0.14 in Polonia (Kabata Pendias 2004), 0.18 in Russia (Jermakov e Kovalskiy), 0.23 in Svezia (Eriksson 2001).

La maggior parte dei suoli in zone climatiche umide, derivate da rocce sedimentarie, contengono bassi valori di selenio e sono considerati non idonei per la produzione di piante alimentari; per tale ragione, è stata segnalata l'aggiunta di letame per aumentare i livelli di selenio (Blagojević, Jakovljević e Zarković 1998).

Elevate concentrazioni di selenio, sono state osservate in suoli organici e altri suoli derivati da rocce madri ricchi in selenio (A. Kabata-Pendias 2011).

La concentrazione e la distribuzione del Se lungo il profilo del suolo dipende dalla topografia, dal clima della zona, dall'età, pH, Eh, presenza di sostanza organica e ossidi di Fe. E' stato stimato che circa il 15-40% del Se totale del suolo si trovi in forma adsorbita (Kabata-Pendias e Pendias 1999).

La mobilità e la disponibilità del Se nel suolo dipendono dalla forma chimica presente; l'elemento esiste in natura in 4 diversi stati di ossidazione: selenato(VI) dominante in condizioni altamente ossidanti, selenito(IV), Se(0), selenuro(II) in condizioni riducenti. In suoli ben areati e alcalini il Se (Se(VI)) è abbastanza mobile e biodisponibile (A. Kabata-Pendias 2011).

La tossicità di selenio, negli ultimi anni, è diventata una preoccupazione per diversi paesi. Ad esempio, nei suoli della California l'elevata concentrazione di selenio, derivante da pratiche d'irrigazione, ha creato grande preoccupazione.

A tal proposito, grazie alla fitodepurazione e alle diverse pubblicazioni sull'argomento si hanno informazioni sul potenziale di alcune piante (spesso transgeniche), che riducono l'elevata quantità di selenio nei suoli. (Vallini, Di Gregorio e Lampis 2005, Banuelos, Lin e Terry 2002, Parker, et al. 2003)

Pianta

Il contenuto di Se nelle piante coltivate ha ricevuto molta attenzione a causa della sua importanza nella catena alimentare. Anche se non è considerato un elemento essenziale per

le piante, con alcune eccezioni, viene aggiunto al suolo per garantire ai prodotti alimentari e mangimi quantità adeguate di Se.

Esistono tre categorie di piante, suddivise in base alla capacità di assorbimento di selenio: piante accumulatrici (>1000 mg/kg), piante di medio assorbimento (100 mg/kg) e piante non accumulatrici con 30 mcg/kg. Un'altra specie erbacea conosciuta per le sue capacità elevate di assorbimento di Se (5 mg/kg) è la *Astragalus*. (A. Kabata-Pendias 2011).

Studi hanno dimostrato che il Se è assorbito direttamente dalla deposizione atmosferica in muschi e funghi, con concentrazioni medie di 390-2900 mcg/kg (Berg e Steinnes 1997). Muschi campionati in Germania, durante il periodo 1995-1996, contenevano Se tra 140-560 mg/kg, e un aumento delle concentrazioni di selenio è stato osservato nelle regioni fortemente industrializzate (Oldfield 2002).

Un meccanismo che governa la disponibilità di Se nel suolo e il suo assorbimento nelle piante è il pH. Reuter (1975) ha riportato che l'assorbimento di Se da parte delle radici è controllato da diversi fattori, tra cui la più importante è la temperatura. Infatti, con una temperatura maggiore a 20° C, si ha un assorbimento maggiore di Se, rispetto ad una temperatura inferiore a 15° C. Ad esempio, si ha un contenuto basso di Se in aree con alte precipitazioni.

Il Tellurio

L'abbondanza di Te nelle rocce varia da 0.001 a 0.01 mg/kg, con elevate concentrazioni nelle rocce argillose e un contenuto medio nella crosta terrestre di 0.005 mg/kg.

I minerali di Te sono: tellurite, TeO_2 ; sylvanite, $(\text{Ag}, \text{Au})\text{Te}_4$; hessite Ag_2Te , calaverite AuTe_2 , tetradyomite $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$; krennelite $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$ e nagayagite $\text{Au}(\text{Pb}, \text{Sb}, \text{Fe})_3(\text{TeS})$.

Durante i processi di alterazione, il tellurio è ossidato in tellurite ed essendo leggermente mobile, è assorbito dall'idrossido di ferro. Grazie alla sua conduttività, il Te è utilizzato come semiconduttore e nei dispositivi elettronici.

Suolo

Concentrazioni di Te nei vari paesi del mondo: Stati Uniti 0.04 mg/kg (Burt, et al. 2003), Cina 0.03-4.0 mg/kg (Kobayashi 2004), Giappone 0.035, Corea 0.031 mg/kg.

Asami et al., (1999) hanno riportato che il valore di Te nel suolo, in prossimità di fonderie,

varia da 0.1 a 0.5 mg/kg, con un valore massimo di 6.55 mg/kg.

Pianta

Le piante assorbono Te allo stesso modo del Se e il suo contenuto oltre alla presenza del Se varia in funzione della concentrazione presente nel suolo. Piante ricche di selenio hanno contenuti alti di Te, fino a 6 mg/kg. Il contenuto di Te nelle specie vegetali varia da 0.013 a 0.35 mg/kg. Il valore più basso è stato registrato nella mela e quello più alto, fino a 300 mg/kg, nell'aglio e nella cipolla (A. Kabata-Pendias 2011).

Il Molibdeno

La concentrazione media di Molibdeno nella crosta terrestre è di 1.5 mg/kg e arriva a 2.5 mg/kg nei graniti e nei sedimenti argillosi. Il minerale più comune di Mo è il Molybdenite, MoS_2 , il quale si forma in diverse formazioni geologiche. I minerali meno frequenti sono: Molibdite MoO_3 , Wulfenite PbMoO_4 e Powellite CaMoO_4 e altri minerali, principalmente ossidi, associati al Fe e al Ti.

L'elemento Mo possiede diversi stati di ossidazione e comportamenti geochimici sottoforma di ossidi; in condizioni riducenti ha un'alta affinità con il solfuro.

Il Mo è usato in metallurgia per rinforzare le leghe, in elettronica e nei processi chimici (A. Kabata-Pendias 2011).

Suolo

L'elemento Mo ha un comportamento sia calcofilo che litofilo nel suolo e in condizioni anaerobiche esiste in forma ossidata. Il contenuto medio nel suolo è di 1.1 mg/kg e riflette la composizione della roccia madre; ad esempio, in alcuni suoli sabbiosi, il valore di Mo è di 1.3 mg/Kg e nei suoli argillosi di 2.8 mg/kg.

La mobilità di Mo nell'ambiente è influenzata dalla sostanza organica; infatti, queste reazioni sono dipendenti dalle condizioni di pH e Eh.

Durante i processi di alterazione, i solfuri di Mo vengono ossidati in condizioni di pH alcalino neutro e producono principalmente MO_4^{2-} , e a valori di pH più bassi formano HMoO_4 .

Questi processi producono un assorbimento differenziale di Mo da Fe, Al, Mn e ossidi idrati e permettono la conservazione di Mo nei depositi superficiali.

Il comportamento del Mo nel suolo ha una certa importanza, perché tra i micronutrienti essenziali ha una posizione unica, in quanto meno solubile nei suoli acidi e abbastanza mobile in quelli alcalini. Da alcuni studi è emerso che il Mo è associato alla sostanza organica e agli ossidi idrati di Fe. C̃umakov et al., (1988) hanno studiato la speciazione del Mo in diversi suoli e hanno trovato un'alta percentuale di Mo, associato a composti organici polimerici resistenti ai processi di ossidazione. Altri tipi di sostanze organiche rivelano una maggiore affinità del Mo con i minerali argillosi. A causa di quest'affinità con la materia organica, la concentrazione di Mo nel bosco arriva ad una concentrazione di 50 mg/kg.

Alcuni autori hanno concluso che il comportamento del Mo, nella forma inorganica nei suoli, è associato con gli ossidi di Fe, probabilmente nella fase assorbita. Il molibdeno assorbito, dalla forma precipitata del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ è facilmente sostituibile, ma con il passare del tempo il Mo precipita e diventa meno solubile, formando Ferrimolibdite ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) o altre semi cristalline di Fe MO poco solubili (Krauskopf 1972), (Norrish 1975) , (Lindsay 1979).

Il processo di Liming è una pratica comune, che aumenta la disponibilità di Mo per le piante. Tuttavia, a tassi di Liming elevati, la solubilità del Mo può diminuire e causa il suo assorbimento da parte del CaCO_3 (Temple, Linzon e Chai 1977).

Pianta

L'elemento molibdeno è un micronutriente essenziale per le piante; la sua mobilità e biodisponibilità aumentano con il pH del suolo. Le piante assorbono il Mo sotto forma di ione molibdato e la sua quantità dipende dal tipo pianta.

Normalmente, il contenuto medio di Mo nei tessuti fogliari è di 1 mg/kg, mentre nelle radici è maggiore, con valori da 0.2 a 5 mg/kg.

Il molibdeno è conosciuto per essere un elemento essenziale, oltre che alla piante, anche ai microrganismi; infatti, alcuni batteri sono in grado di ossidare molibdenite nei suoli. Altri batteri (Rhizobium) e microorganismi di N hanno bisogno di una maggiore quantità di Mo, con concentrazioni di Mo fino a 100 mg/kg , ad esempio funghi e batteri.

La funzione del Mo nelle piante è importante, poiché una riduzione di questo elemento provoca sintomi simili alla carenza di N. La carenza di Mo dipende da vari fattori, in

particolare, dalle interazioni con altri elementi. Anche se nel suolo il Mo è abbastanza solubile e facilmente assorbibile dalle piante, alcune specie vegetali sono note per accumulare molto Mo; questo può comportare casi di tossicità del Mo. L'unica concentrazione elevata di Mo è stata riportata da Davis et al., (1978) per piante di orzo, con valori di 135 mg/kg. Alcune piante autoctone, in particolare i legumi, sono noti per accumulare circa 500 mg/kg (AW) di Mo, o circa 350 mg/kg, senza mostrare tossicità. Tuttavia, l'aumento di molibdeno nel suolo e sulle piante è dovuto all'uso di fertilizzanti. Esistono alcune interazioni di elementi con il Mo e dipendono da processi chimici e biologici. L'interazione del Mo-Fe è dovuta dalla disponibilità di Mo in suoli ricchi di Fe, e mentre aumentano i livelli di Mo si riducono quelli di Fe, o accentuano quelli di Mn. Sebbene i meccanismi di questa interazione non siano ben chiari, le formazioni di Fe-Mo precipitano all'interno di tessuti radicali e possono essere responsabili di un basso trasferimento di Mo (Olsen 1972). Altre interazioni con il Mo sono: Mo-W, Mo-V e Mo-P; quest'ultimo permette di migliorare l'effetto del P sulla disponibilità del Mo nei suoli acidi. L'antagonismo Mo-Mn è dato dalla acidità del suolo e dalla disponibilità di questo elemento. Quindi, il processo di liming può correggere sia carenza di Mo che tossicità Mn.

Il Rutenio

La concentrazione media nella crosta terrestre è stimata in 1 mg/g, mentre il suo contenuto nelle rocce varia da 0,01 a 60 mcg /kg. Il Ru è spesso associato con Os e Ir, nonché con alcuni metalli, quali Fe o Cu. I depositi di Ru sono strettamente associati con Pt e Pd .

Il Ru è un metallo molto duro e non soggetto agli attacchi di acidi, ma reagisce con alcali, soprattutto in condizioni ossidanti. Viene utilizzato come indurente per Pt, Pd leghe e per aumentare la resistenza alla corrosione di alcune leghe metalliche. Ru è utilizzato in alcuni dispositivi elettronici, vernici speciali, ceramiche, strumenti ottici.

Suolo e Pianta

Il Contenuto di rutenio nei suoli e nelle piante è molto basso; ad esempio, nei suoli e nelle piante di cereali in Svezia, il contenuto varia da 1 a 40 mg/kg (Eriksson 2001).

Nei suoli in prossimità di autostrade le concentrazioni variano da 0,01 a 5,77 mcg/kg, mentre, contenuti elevati di ^{106}Ru sono stati trovati nel fondale del fiume Danubio, sotto il reattore nucleare (Pavlotskaya 1974).

Alcuni studi hanno riferito che piante esposte a scarichi di automobili contengono Ru nel range di 0.3-0.9 mg / kg, con il valore più alto per il muschio e il più basso per i funghi (Djingova, et al. 2003).

L'Osmio^{*7}

L'elemento Osmio fa parte del gruppo dei platinoidi, ma a differenza di altri metalli di questo gruppo, non si concentra nella fase di nickel e ferro. La sua abbondanza nella crosta terrestre è calcolata in 0.5 mcg/kg. Non ci sono minerali di Os, ma questo metallo è probabile che sia associato (circa 3 %) con laurite (Ru ,Os) S₂.

Tutti i composti Os sono tossici per gli esseri umani e gli animali e possono causare congestione polmonare e gravi lesioni oculari.

Suolo e pianta

Le concentrazioni Os nei suoli in prossimità di autostrade variano tra 0.03 e 2.36 mg/kg. La specie Solubile è OS₄ + ed è facilmente mobile, quindi può essere disponibile per le piante ed è relativamente tossica (Farago e Parsons , 1994). Sebbene Os sia considerato un metallo biologicamente non reattivo, il maggiore contenuto nelle piante ad uso alimentare è considerato dannoso per la salute.

L'Indio

L'elemento indio è presente nelle rocce ignee, soprattutto ultrafemiche e nelle rocce sedimentarie. Il suo contenuto medio nella crosta terrestre varia da 0.11 a 0.25 mg/kg. A causa delle sue proprietà calcofile è associato a minerali di solfuro, come Indite FeInS₄, Roquesite CuInS₂, Sfalerite ZnS, Galena PbS. Generalmente, in questi minerali la sua concentrazione varia tra 10 e 20 mg/Kg.

L'indio è impiegato nelle leghe, elettronica, fotoconduttori e reattori nucleari.

⁷ L'Osmio ha un comportamento geochimico siderofilo e calcofilo

Suolo

A livello mondiale la concentrazione d'indio nel suolo varia da 0.03 a 0.5 mg/kg. Nel suolo è associato alla sostanza organica e si concentra nella parte superficiale. Durante i processi di alterazione è ossidato nella forma In^{3+} , seguito da Mn^{4+} , Fe^{3+} e Al^{3+} .

La distribuzione di indio nel suolo è associata alla frazione argillosa e ad idrossidi di Fe e Mn. Concentrazioni elevate di In, fino a 4,2 mg/kg, sono state osservate nei suoli, in prossimità di zone industriali, ricchi in Pb e Zn (Smith, Carson e Hoffmeister 1978a).

Pianta

Il contenuto di In nei tessuti vegetali varia tra 1 a 2 mg/kg. Gli effetti fisiologici sulle piante sono stati riportati, principalmente, riguardo alla tossicità indotta nelle radici, nei suoli con concentrazioni elevati di indio.

Fergusson (1990) ha riportato dati riguardanti la concentrazione d'indio, espressa in $\mu\text{g}/\text{kg}$, su varie specie vegetali, quali: barbabietole, 80-300; foglie di alberi da frutto, 0,64-1,8; foglie di pomodoro, 0,64-1,8; verdure 30-710.

Il tallio

La concentrazione del tallio nella crosta terrestre varia da 0.85 a 1.0 mg/kg; tale valore dipende dalla roccia madre, poiché aumenta nelle rocce magmatiche acide e con il contenuto di argilla nelle rocce sedimentarie.

È un elemento associato ai minerali potassici (feldspati, miche), solfatici (pirite, sphalerite, lorandite) e ad altri minerali, come crookesite $(\text{Cu}, \text{Tl}, \text{Ag})_2\text{Se}$.

Il suo utilizzo è stato limitato, a causa delle sue proprietà tossiche, anche se, negli ultimi anni, il suo maggiore utilizzo è stato nell'industria elettronica (A. Kabata-Pendias 2011).

Suolo

La concentrazione del Tallio nel suolo riflette sia la presenza di frazione argillosa che la sostanza organica. Il suo comportamento geochimico è simile a quello del K; pertanto, grande affinità con i minerali micacei. In più, inibisce le attività sinergiche rilasciate da questi minerali. Il Tl può essere immobilizzato o ossidato in forma Tl^{3+} con la presenza di solfati, in ambienti terrestri.

Le Fonti antropiche che rilasciano Tl nei suoli sono: fanghi di depurazione, smaltimento di metalli e cemento industriale.

Xiao et al., (2004a, 2004b) in uno studio condotto su suoli in prossimità di una miniera, hanno riportato valori di tallio nei diversi campioni: suolo 40-124 mg/kg, materiale utilizzato per i lavaggi 20-28 mg/kg, depositi alluvionali 14-62 mg/kg, suolo indisturbato 1.5-6.9 mg/kg.

In accordo, Asami (1988) ha riferito che i suoli campionati, vicini ad una miniera di Hg, hanno un valore compreso tra 20-80 mg/kg (Asami 1988).

Pianta

Il contenuto di Tl nelle piante riflette la concentrazione del suolo. Secondo Nolan et al., il Tl nei tessuti vegetali, è presente come Tl^+ .

Alcuni autori hanno calcolato la concentrazione di Tl nelle piante, con valori di 0,02-1,0 mg/kg, e negli alberi di pino, da 2 a 100 mg/kg.

In accordo, Smith e Carson (1977b), hanno determinato i livelli di Tl negli ortaggi 02-0.125; trifoglio 0.008-0.01 e fieno 0.02-0.025 (in mg/kg).

Lo Stagno

Il contenuto medio di stagno nella crosta terrestre è di 2.5 mg/kg, nelle rocce magmatiche di 1.3- 3.6 mg/kg e nei sedimenti argillosi di 6-10 mg/kg. I minerali di stagno sono: Cassierite SnO_2 , Montesite $PbSn_4S_3$, Stannite Cu_2SnFeS_4 .

Lo stagno è usato come componente di leghe metalliche e rivestimenti protettivi, di pesticidi, produzione di vetro, vernici.

Suolo

La distribuzione dello stagno nel suolo è abbastanza omogenea e il suo valore medio è di 2.5 mg/kg. La mobilità dello stagno nel suolo dipende dal suo pH; la forma Sn^{2+} è presente solo in ambienti acidi e riducenti. La solubilità dello Sn segue il comportamento di Fe e Al, e una volta esposto all'aria, forma idrossidi con questi metalli. Lo Sn ha la capacità di formare legami complessi con la sostanza organica e si accumula in orizzonti superficiali.

Il contenuto di Sn nel suolo è stato riportato da alcuni autori: 2-3.1 mg/kg in Giappone (Takeda, Kimura e Yamasaki 2004), 0.4-8.6 in Svezia (Eriksson 2001), 2.5-17.7 mg/kg (Govindaraju 1994).

Pianta

Lo stagno è considerato un elemento tossico per le piante ed è assorbito dalle radici nelle forme Sn^{2+} e Sn^{4+} .

Le concentrazioni medie nelle piante alimentari vanno da 0.04 a 0.1 mg/kg, nell'erba da 0.2 a 1.9 mg/kg (A. Kabata-Pendias 2011), nel grano in Svezia da 0.01 a 0.12 mg/kg (Eriksson 2001).

Alcuni studi hanno dimostrato che piante di barbabietola da zucchero, cresciute su suoli contaminati, possono accumulare stagno fino a 1000 mg/kg e a 2000 mg/kg in prossimità di una fonderia. (A. Kabata-Pendias 2011).

1.4 Elementi Siderofili

Il Ferro^{*8}

Il ferro è il maggiore costituente della crosta terrestre, con una media del 5%. La sua abbondanza si aggira intorno al 4.5% ed è considerato un elemento maggiore. L'elemento ferro gioca un ruolo importante nella sua posizione tra macro-micronutrienti nelle piante, animali ed essere umani.

⁸ Il Ferro ha un comportamento siderofilo ma può essere considerato anche litofilo e calcofilo.

In natura, vi sono due cicli del Fe: esogeno, che avviene sulla superficie terrestre e coinvolge l'azione dell'aria e dell'acqua; endogeno, che si svolge all'interno della superficie terrestre e comprende processi geologici, come la fusione e il metamorfismo. È presente in tutte le rocce magmatiche, metamorfiche e sedimentarie. I minerali principali di Fe sono: ematite Fe_2O_3 , goethite $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$, pirite, ilmenite.

Il comportamento geochimico del Fe è molto complesso nel sistema ambientale, a causa della sua capacità di scambio con altri elementi, in risposta al suo stato di ossidazione e in determinate condizioni chimiche. Infatti, in diverse condizioni ambientali, può essere considerato siderofilo, calcofilo o litofilo.

Risulta molto reattivo chimicamente e possiede comportamenti simili con altri metalli, specialmente con Co e Ni.

Il 90% di Fe è utilizzato per la ghisa, un processo che è ulteriormente elaborato per la produzione di acciaio e varie leghe. Essendo un metallo molto reattivo, si ossida velocemente in aria o in acqua.

Suolo

Il contenuto medio di Fe nel suolo è del 3.5% ed è in aumento nei suoli argillosi e organici. Il colore è associato alla quantità di composti di ferro ed è usato per la classificazione del suolo. I processi di alterazione del suolo dipendono da Eh e pH sull'ambiente e nella fase di ossidazione dal Fe. Le norme generali che disciplinano la mobilitazione e la fissazione del Fe riguardano le condizioni ossidanti e alcaline, che favoriscono la precipitazione del ferro. Questo elemento precipita facilmente come ossido e idrossido, ma sostituisce il Mg e Al in altri minerali.

Nei suoli il Fe si palesa, principalmente, nelle forme di ossidi e idrossidi di piccole particelle o associato, in forma amorfa, con le superfici di altri minerali.

Tuttavia, in orizzonti ricchi di sostanza organica, il Fe sembra essere principalmente nelle forme chelate. I Minerali di Fe che si formano nel suolo, nei processi pedologici, sono utilizzati come marker per gli orizzonti dei suoli (A. Kabata-Pendias 2011).

I principali sono:

- ematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$); si verifica principalmente in suoli in zone aride, semiaride e tropicali.
- maghemite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; si forma nei suoli delle zone tropicali e si verifica in concrezioni di ematite, magnetite o goethite.

- magnetite Fe_3O_4 ; ereditato dalla roccia madre.
- Goethite; è il minerale più comune nei suoli in zone climatiche temperate e tropicali. La cristallinità e la composizione variano e possono riflettere l'ambiente in cui si sono formate.
- Ilmenite FeTiO_3 ; non si verifica comunemente nei terreni, essendo un minerale resistente ai processi di alterazione di solito. È ereditato dalle rocce madri.

La Goethite è il minerale di Fe più coinvolto nei processi di assorbimento, quali: (1) assorbimento dei metalli sulla superficie esterna, (2) diffusione allo stato solido di metalli e (3) legame metallo e fissaggio all'interno dei minerali.

La capacità di questo minerale di legare, oltre agli idrossidi di ferro, anche con altri metalli, suggerisce che può essere usato per migliorare i suoli inquinati da metallo. Diversi autori hanno presentato ordini di assorbimento preferenziale dei metalli da goethite; i più comuni sono: $\text{Cu} > \text{Zn}, \text{Co}, \text{Pb} > \text{Mn} > \text{Cd}$ (A. Kabata-Pendias 2011).

La distribuzione dei minerali Fe e dei suoi composti nel suolo è molto variabile e riflette diversi processi. L'idrolisi e la formazione di specie complessate sembrano essere le più importanti. Difatti, la solubilità del Fe^{3+} e Fe^{2+} , ossidi idrati amorfi, controllano la mobilità del Fe nel suolo.

Ad esempio, suoli sviluppati su sedimenti costieri o su suoli acidi hanno una scarsa produttività agricola a causa della loro acidità. Quest'acidità è il risultato dell'ossidazione di pirite. A pH elevato, la pirite è ossidata chimicamente, ma, a valori di pH inferiori a 4,5, è mediata dai microrganismi. Questi processi possono far apparire un basso pH del suolo e influenzare il rilascio di metalli (Salomon e Förstner 1984).

La concentrazione di Fe in soluzione circolante varia da 30 a 550 mg/l, ma, in terreni molto acidi, può essere superiore a 2000 mg/L; in terreni calcarei e argillosi (pH 7-7.8) il contenuto di Fe varia da 100 a 200 mg/l, mentre, nei terreni sabbiosi acido leggeri (pH 2.5-4.5), il contenuto di Fe varia da 1000 a 2223 mg/L.

Pianta

Il contenuto di Fe nelle piante è indispensabile sia per la salute delle piante che per la fornitura di nutrienti per l'uomo e gli animali. La capacità di assorbire ferro nelle piante non è sempre coerente ed è influenzata dalle condizioni del terreno, del clima che cambia e dalle fasi di crescita delle piante. Generalmente, i legumi sono noti per accumulare più Fe di altre piante. Tuttavia, dove il Fe è facilmente solubile, le piante possono assumere una

grande quantità di Fe. Questo è chiaramente dimostrato da terreni derivati dal serpentino, dove l'erba contiene Fe nell'intervallo 2127 - 3580 mg/kg (Johnston e Proctor 1977).

Il contenuto naturale di Fe nelle piante foraggere varia da 18 a circa 1000 mg / kg.

Alcune verdure, come carote e semi di soia, contengono Fe entro valori medi 33-65 mg/kg.

Valori superiori a 100 mg/kg sono riportati solo per alcuni paesi, per esempio 218 e 133 mg/kg, nell'orzo del Regno Unito e nell'avena proveniente dal Canada.

Le condizioni del suolo che rendono il Fe non disponibile sono dovute ai fattori di interazione con altri elementi sia maggiori che in traccia.

I principali processi sull'assorbimento e trasporto del Fe, da parte delle piante, possono essere riassunte come segue :

- Varie specie Fe possono essere assorbite, principalmente come Fe^{2+} , ma anche Fe^{3+} e chelati Fe.
- Le radici delle piante possono ridurre Fe^{3+} a Fe^{2+} , fondamentale per l'assorbimento Fe da parte di più piante.

Tali processi sono fortemente influenzati da diversi fattori vegetali e ambientali. Ad esempio, le condizioni di Eh e pH nel suolo, il contenuto di Ca e P ed i rapporti di diversi metalli in tracce, sono i più comuni.

Le interazioni tra il Ferro e altri elementi in traccia sono molto complesse e possono verificarsi nella struttura della pianta e nell'apparato radicale. Nella maggior parte dei casi, si tratta d'interrelazioni antagoniste e possono essere presentate come segue :

- Quantità in eccesso di Mn, Ni, Co provoca una riduzione dell'assorbimento e traslocazione di Fe, che provoca una diminuzione di clorofilla .
- Alti livelli di composti Fe diminuiscono l'assorbimento di alcuni metalli in tracce, soprattutto di Mn , Ni , e Co.
- Interazioni tra Fe e Mn, durante la crescita e nei tessuti vegetali, hanno l'impatto più importante sul metabolismo delle piante.
- L'interazione di Fe-Zn sembra essere associata con la precipitazione di franklinite , $ZnFe_2O_4$ che deprime la disponibilità di entrambi i metalli .

Sono state osservate, inoltre, interazioni antagoniste tra Fe e Si e Se .

Il Cobalto

Il cobalto è presente nella crosta terrestre, in particolare nella parte della crosta continentale con valori da 10 a 12 mg/kg. Si concentra nelle rocce mafiche (200 mg/kg) e nelle argille.

I minerali, che formano le rocce più comuni, ricchi di cobalto, sono: cobaltite CoAsS , smaltite CoAs_2 , linneite Co_3S_4 e arsenosulfide CoAsS . Il cobalto, come il Fe e Mn, è associato ad altri elementi in traccia. La maggior parte del Co è usato per leghe speciali, utilizzate in molte industrie. È utilizzato anche in catalisi chimiche e sintesi.

Suolo

Come per la maggior parte degli elementi, il cobalto nei suoli è ereditato dalla roccia madre. A livello mondiale il Co, nei suoli superficiali, è calcolato a 10 mg/kg; di solito, sono più ricchi i suoli argillosi e a volte i suoli ricchi di sostanza organica.

La distribuzione nel suolo dipende dai processi di formazione e si differenziano in base alle zone climatiche. I contenuti maggiori di Co si trovano nelle regioni aride e semiaride, ad esempio, nei terreni egiziani, i quali contengono 16.5-26.8 mg/kg di Co (Nasseem e Abdalla 2003).

Alcuni ossidi, come Fe e Mn, hanno grande affinità per l'assorbimento del Co. Tale fenomeno è stato osservato nella maggior parte di suoli, che mostrano una certa somiglianza tra i livelli di Fe e Co, negli orizzonti del suolo.

K. Pendias (2011) ha osservato che noduli di Fe possono accumulare Co fino a 300 mg/kg, accumuli di Fe-Mn fino a 390 mg/kg e alcuni suoli ricchi di Mn fino a 20000 mg/kg.

Argille montmorillonitiche ed illitiche sono citate da numerosi ricercatori, a causa della loro grande capacità di rilascio del Co.

Svolgono un ruolo importante sul comportamento del Co nel suolo anche la sostanza organica e la tessitura. Diversi legami organici stimolano l'assorbimento del cobalto su composti Si-Fe e ne aumentano la solubilità quando gli idrossidi di ferro sono assenti.

Esistono casi di inquinamento di suoli da cobalto. Questo fenomeno è presente vicino alle zone industriali che si occupano di lavorazione di metallo; qui i valori di cobalto raggiungono i 154 mg/kg. Altri casi simili sono stati registrati nei terreni agricoli vicino a fanghi di depurazione o autostrada.

Pianta

I contenuti di Co nelle piante sono controllati dal suolo e dalla capacità delle piante di assorbire questo elemento.

Diversi studi sono stati eseguiti sul processo di assorbimento dal suolo alla pianta, ed è stato dimostrato che un suolo arricchito di Co aumenta i suoi livelli nelle piante .

Infatti, il Co assorbito dalle piante non è altro che il contenuto delle sue frazioni mobili e della sua concentrazione nella soluzione.

Durante l'assorbimento, il Co si comporta come altri metalli in tracce (ad esempio, Fe, Mn) e viene trasportato, in forme complesse, a composti organici con peso molecolare nell'intervallo 1000-5000, con una carica negativa (Wiersma e Van Goor 1979).

Le piante sono conosciute per accumulare quantità di Co e sviluppare un meccanismo di tolleranza di Co, che è sostanzialmente simile a quella che si verifica in tutte le specie vegetali metalliferi. Alcune specie vegetali, soprattutto quelle delle famiglie di *Cruciferae*, *Caryophyllaceae*, *Violaceae*, *Leguminosae*, *Myrtaceae* e *Nyssaceae*, sono note per il loro elevato accumulo di Co e sono anche utilizzate come indicatori biogeochimici.

Queste piante crescono in suoli ricchi di serpentino e minerali di Cu-Co, che possono contenere Co con valori da 2500 a 17.200 mg/kg (Petrunina 1974).

*Il Nichel^{*9}*

L'abbondanza del Nichel nella crosta terrestre è stimata intorno a 20 mg/kg. È un elemento abbastanza comune nelle rocce, in particolare nelle rocce magmatiche, con valori da 1440 a 2000 mg/kg, nelle rocce sedimentarie (5.90 mg/kg) e nei sedimenti argillosi.

Da un punto di vista geochimico, il Nichel ha comportamenti sia calcofili che siderofili ed è associato al ferro. I principali minerali di Ni sono: pentlandite (Ni,Fe)₉S₈, pirrotite (solfuro di ferro con contenuto variabile Fe). È usato per componenti magnetici, apparecchiature elettriche, metallurgia, tecnologia alimentare, attrezzatura da cucina, ceramica, vetro e batterie.

⁹ Il nichel ha un comportamento geochimico sia calcofilo che siderofilo.

Suolo

I suoli di tutto il mondo contengono Ni in diverse concentrazioni. I più alti contenuti di Ni si trovano in Canada, Cina, Giappone, Italia, Sud Africa. La presenza di Nichel è influenzata dai processi di formazione del suolo, dalla roccia madre e dalle attività antropiche.

La distribuzione di Ni è correlata alla sostanza organica del suolo o ossidi amorfi e alla frazione argillosa. Infatti, si ha una buona correlazione tra Ni nel suolo e CEC con contenuto di argilla.

Il valore più basso di Ni è di 7.6 mg/kg nei suoli con lo 0.9% di argilla e il più alto di 53.8 mg/kg nei suoli con il 4.6 % di argilla.

Il nichel è facilmente mobile nei processi di alterazione ed è stabile in soluzione acquosa, a differenza di alcuni metalli, come Mn^{2+} e Fe^{2+} Ni^{2+} . Risulta associato ad ossidi di Fe-Ni, Mn-Ni con alti valori di concentrazione. La mobilità del Ni è inversamente proporzionale al pH del terreno.

È stato chiaramente dimostrato da Siebielec e Chaney (2006) che si ha una drastica diminuzione del Ni a pH del terreno superiore a 6.5. Nei suoli non calcarei con pH 3.6-6.7 si ha, invece, il trasferimento del Ca, Mg, Na nella soluzione del suolo, con una diminuzione del pH (Ponizovsky, Thakali, et al. 2008b).

Alcuni cambiamenti sulla mobilità e sulla sua conservazione nel suolo sono stati osservati da numerosi studiosi (Echevarria, et al. 1998). Infatti, aggiungendo Ni nel suolo calcareo, esso è diventato con il tempo immobile e ha provocato una forte diminuzione delle concentrazioni di Ni in soluzione (Ponizovsky, Thakali, et al. 2008b).

Pianta

Studi sull'assorbimento e sul comportamento del Nichel sono legati principalmente alla tossicità che potrebbe avere con animali e umani. Il meccanismo della tossicità del Ni e dei suoi effetti biologici sono molto legati alla sua specie.

La forma cationica Ni^{2+} è più facilmente assorbita e più tossica delle altre forme complessate. Il contenuto del Ni nelle piante sembra essere controllato dalle proprietà del suolo e dalla sua origine; tuttavia, ciò dipende dalla capacità delle piante di assorbire il Ni. Staunton et al., (1999) hanno osservato che la secrezione di anioni organici, il cambiamento del pH nel suolo, nelle radici e nei batteri della rizosfera, possono diminuire

l'assorbimento del Ni e aumentare la sua disponibilità nelle piante. La fitodisponibilità del Ni per le piante è stata dimostrata durante un esperimento con l'isotopo ^{63}Ni , dove la sua composizione isotopica della soluzione circolante era la stessa nelle piante e nello stesso periodo (Echevarria, et al. 1998).

Un meccanismo coinvolto nella tossicità del Ni è l'interazione con altri elementi, in particolare il Fe. Cataldo et al., (1978) hanno provato che l'assorbimento del Ni da parte delle radici di soia avviene sotto forma di Ni^{2+} e che il trasferimento dalle radici ai germogli è ostacolato dalla presenza di Cu^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{2+} , a causa dei meccanismi di interazione.

Wallace et al., (1977c) in uno studio condotto sulle foglie di fagioli, hanno osservato che un eccesso di Ni sulla pianta provoca una carenza di Fe, ostacolando la traslocazione di Fe dalle radici alla pianta.

I contenuti di Ni nelle piante che crescono su suoli incontaminati possono variare, poiché riflettono sia i fattori ambientali che biologici. Tuttavia, le concentrazioni nelle piante alimentari provenienti da diversi paesi non differiscono.

Nelle piante ad uso alimentare il contenuto di Ni varia da 0.06 mg/kg, con il valore più basso nelle mele, a 2 mg/kg, con il valore più alto nei cetrioli.

Nella media i contenuti di Ni nei cereali, provenienti da diversi paesi, variano da 0.34 a 1.28 mg/kg e il valore più alto lo si trova nei chicchi d'avena. Orzo e frumento provenienti dalla Svezia contengono Ni con valori medi di 0.15 e 0.16 mg / kg (Eriksson 2001).

Un contenuto di Ni molto alto è stato riportato per l'erba del prato (13-75 mg/kg) e per l'erba della foresta (10-100 mg/kg), nella zona di Taiga della Siberia occidentale (Kabata Pendias 2004).

Negli ecosistemi il Ni è un inquinante dell'aria; infatti, le cime delle piante e degli alberi sono in grado di contenere valori di Ni elevati. Un'ultima fonte inquinante di Ni per le piante sono i fanghi di depurazione.

Il Palladio^{*10}

Il palladio è abbondante nella crosta terrestre con un contenuto medio di 4 mg/kg; è presente nelle rocce ultramafiche, carbonatiche, scisti neri, basalti. I minerali sono: Arsenopalladinite Pd_3As , Stibiopalladinite Pd_3Sb e Potarite PdHg .

¹⁰ Il palladio ha un comportamento geochimico sia calcofilo che siderofilo.

Questo elemento è associato a parecchi minerali di solfuro di Cu e Ni con una concentrazione di 0.7-10 mg/kg, ed è associato a ilmenite, zirconio e cromite.

I suoi composti sono usati nella fotografia, nella sintesi organica, nei convertitori catalitici per autoveicoli, per ridurre idrocarburi.

Suolo

Alte concentrazioni di palladio si sono osservate solo in prossimità di autostrade.

Secondo Wichman et al., (2007) la massima concentrazione di Pd nel suolo, lungo le strade, avviene durante il traffico di vetture pesanti, in Germania, con 43.3 mcg/kg.

I terreni lungo le autostrade austriache contengono Pd fino a 25 mcg/kg e i suoli di Città del Messico fino a 70 mcg/kg (Morton, et al. 2001).

I suoli lungo la strada di Sao Paulo contengono valori di Pd fino a 1,1-58 mcg/kg (A. Kabata-Pendias 2011). I Contenuti di Pd nei terreni in prossimità dell'area metropolitana di Napoli variano da 8 a 110 mg/kg, con un valore medio di 12.7 mg/kg e indicano una relazione positiva con la densità di traffico, mentre nelle aree urbane della regione Campania i suoi contenuti variano da 0.5 a 4327 mcg/kg (Cicchella, De Vivo e Lima 2003) (Cicchella, Fedele e De Vivo 2008)

Pianta

Il Palladio è un elemento disponibile per le piante nelle forme mobili. Il suo accumulo nelle piante avviene sia in condizioni sperimentali che naturali.

Il contenuto di Pd negli arbusti e negli alberi è di 30-400 mg/kg AW; nei ramoscelli di betulla cresciuti vicino ai giacimenti minerari di PGES in Canada, il Pd si accumula fino a 4014 mcg / kg. Nell'Orzo e nel frumento, in Svezia, il Pd ha un valore medio di < 1 mg/kg (Eriksson 2001).

Le piante esposte a scarichi di automobili contengono Pd con valori da 0.43 a 2.4 mg/kg, con il valore più alto per il muschio e il più basso per le piante (Djingova, et al. 2003).

In alcune piante cresciute in prossimità di una strada ad alto traffico, i contenuti di Pd sono aumentati da 10.9 a 129 mg/kg, ad una distanza da 5 a 0 m dalla strada. Tuttavia, non è stata trovata alcuna relazione con la concentrazione del suolo.

Per l'erba esposta all'impatto del traffico veicolare sono aumentati livelli di Pd da 10.9 a 129 mg/kg, ad una distanza di 5 e 0 m dalla strada. Tuttavia, non è stata osservata alcuna relazione con la sua concentrazione nel suolo (Hooda, Miller e Edwards 2007).

*Il Platino^{*11}*

Il contenuto del platino nelle rocce varia da 0.05 nei calcari a 3 mcg/kg nelle rocce ultramafiche. Essendo un metallo molto reattivo il platino forma leghe con gli altri platinoidi. I minerali più comuni sono: Sperryllite PtAs₂, Coo-perite, (Pt, Pd) S, Braggite (Pt, Pd, Ni) S. Il Platino è utilizzato in vari settori, principalmente come catalizzatore nei processi chimici.

Suolo

I valori di Platino nel suolo variano da 2 a 40 mg/kg. In alcuni studi è stato osservato che la fonte principale è data dal traffico dei veicoli e dalla roccia madre.

I livelli massimi di Pt sono stati segnalati in diverse nazioni nei seguenti studi: (in mg/kg) (1) Australia Occidentale, (Whiteley 2005); (Wichmann, et al. 2007) (2) Germania, 330 (Ravindra, Bencs e Van Grieken 2004) e 50.4; (3) Athens 141 (Riga-Karandinos, Saitanis e Araois 2006); (4) Città del Messico, 300 (Morton et al, 2001); (5) Paolo, Hawaii, 506 (Sutherland et al, 2007); (6) regione Campania, Italia, 278 (Cicchella, Fedele e De Vivo 2008).

Sulla base delle concentrazioni di Pt trovati nei suoli vicino le strade, nelle diverse nazioni, il volume di traffico calcolato potrebbe essere di 0,27 mg/km.

La presenza del platino si conosce sotto forma di nanocristalli di Pt metallico; tali specie potrebbero essere facilmente mobilitate per complessazione e sottoposte a biotrasformazione (ad esempio, biomethylation).

Secondo Colombo et al., (2008) il Pt rischia di formare complessi con alcuni ioni inorganici (Cl, N, S), che contribuirebbero alla sua mobilità nei sistemi ambientali e biologici. I livelli di Cl aumentato, soprattutto in soluzione del suolo e favoriscono la mobilità del Pt. Secondo Ljubomirova et al. (2008), solo fino al 5 % di Pt in polvere della strada è frazione mobile.

¹¹ Il platino ha un comportamento geochimico sia calcofilo che siderofilo.

Pianta

Il platino dalla pianta è facilmente assorbito e il suo comportamento per alcuni autori è simile a quello del Cu.

La sua concentrazione varia in base al luogo di origine; infatti, nelle piante cresciute in prossimità di autostrade vi è più concentrazione di platino (Ravindra, Bencs e Van Grieken 2004).

Le concentrazioni maggiori sono state registrate in aree al alto traffico, con valori di 0.8-3.0 mg/kg.

Secondo Leiterer et al., (2004) una parte principale di Pt emessa dai veicoli si deposita sotto forma di particelle sospese, sulla superficie della pianta. Alcune piante raccolte dalla strada, in Francia, sono segnalate per contenere 100-830 mcg Pt/kg (Cabrera, et al. 1996).

Secondo questi autori (Leiterer e Cabrera), la concentrazione di Pt nei vini provenienti dalle diverse regioni della Francia è di circa 10 mg/L e non rappresenta alcun rischio tossicologico imminente.

Il Tungsteno

L'elemento Tungsteno (W) è presente nelle rocce magmatiche acide e nei sedimenti argillosi, con una concentrazione media sulla crosta terrestre di 1.5 mg/kg. La sua concentrazione aumenta nel petrolio (2.5 mg/kg) e nel carbone (0.5-1 mg/kg).

Da un punto di vista geochimico, il tungsteno ha proprietà simili al Mo e in diversi minerali sostituisce tale elemento. I minerali che contengono tungsteno sono: Wolframite (Fe,Mn) (WO₄), Sanmartine (Zn,Fe)(WO₄), Scheelite CaWO₄.

Il W è un importante metallo utilizzato in diverse applicazioni industriali, soprattutto in metallurgia come aggiunta alla lega per abrasivi e utensili da taglio. W è utilizzato per i motori a razzo, tubi a raggi X e vari strumenti elettrici, oltre che nell'illuminazione (ad esempio, lampadine).

Suolo

Il contenuto dell'elemento tungsteno nel mondo è stimato in 1.7 mg/kg, con un range di 0.7-5.0 mg/kg. I valori più alti sono stati osservati nei suoli argillosi (1.7-3 mg/kg) (A. Kabata-Pendias 2011).

Ure et al., (1979) hanno osservato che il valore di W da 0.68 a 2.7 mg/kg, nei suoli scozzesi, deriva da rocce madri differenti, i valori più alti da un suolo ricco in quarzo, miche, scisti; il più basso da un suolo ricco di serpentino.

Pianta

Il comportamento del W nelle piante è simile a quello del Mo ed è facilmente disponibile a determinate condizioni. La similarità di questi elementi è stata osservata in alcuni processi biochimici e qualche sostituzione è stata osservata da alcuni autori (Buc, et al. 1999) (Makdessi, Andreesen e Pich 2001) (Tajima 2005). Ci sono state alcune osservazioni sulle interazioni antagonistiche tra W e Mo, causando un lento processo di fissazione dell'azoto che dipende dal pH .

I valori di W nelle piante vanno da 1 a 150 mg/kg. Ad esempio, in alcune verdure, il range è di 1-350 mg/kg, invece per quanto riguarda frumento e orzo, in Svezia, i valori sono di 6-5 mg/kg (Eriksson 2001).

L'Oro

La concentrazione media dell'Oro nella crosta terrestre è di 4 µg/kg; è presente sia nelle rocce sedimentarie che magmatiche, con valori da 0.5 a 6 µg/kg. L'elemento Oro si presenta nella forma nativa, ma esistono minerali di oro associati ad altri elementi, come calaverite $AuTe_2$, montbrayite Au_2Te_3 , petzite $Au,AgTe_2$ e sylvanite $AuAgTe_4$.

È un elemento molto resistente alla corrosione e all'ossidazione, ed è usato nei gioielli, nelle monete, nell'elettronica.

Suolo

Secondo Lakin et al., (1974) la distribuzione dell'oro nel suolo dipende dall'origine della roccia madre e dagli agenti atmosferici (Lakin, Curtin e Hubert 1974).

Questo elemento tende ad arricchirsi nei suoli con una granulometria fine o ricchi di ciottoli o in strati ricchi di humus.

L'Au, nel suolo, è trasportato sotto forma di composti organometallici o chelati e non esistono semplici cationi di Au in soluzione.

In alcune foreste fluviali legami complessi di Au sono mobilizzati e facilmente disponibili.

Pianta

L'oro è assorbito dalle piante nelle forme solubili e facilmente trasportato alla pianta attraverso le radici.

Un volta assorbito, precipita sulla superficie cellulare e inibisce la permeabilità della membrana. Nella maggior parte dei casi, i microorganismi della rizosfera sono responsabili della mobilità e della fitodisponibilità di questo metallo (Eisler 2004).

Piante coltivate in luoghi incontaminati contengono Au nel range di 0.5-10 mcg/kg.

*Il Gallio^{*12}*

Il gallio è presente nelle rocce ultramafiche, calcaree e nei sedimenti argillosi, con una concentrazione media nella crosta terrestre di 15-19 mg/kg. Da un punto di vista chimico, ha valenza 3⁺, stati di ossidazione 1⁺ e 2⁺ e un comportamento geochimico simile all'Al. Questa caratteristica gli permette di essere associato all'interno dei minerali argillosi, anfiboli, miche e feldspati. I minerali più comuni di Ga sono: Gallite CuGaS₂, Sohngite Ga(OH)₃ e Tsungeite GaO(OH). Il gallio è utilizzato nei componenti elettronici come GaAs e GaN e nelle leghe metalliche.

Suolo

La distribuzione del Gallio nel suolo presenta una correlazione positiva con la frazione argillosa e con gli idrossidi di Fe e Mn. Il suo contenuto medio è di 15.2 mg/kg.

Nel suolo, il gallio, è poco mobile, a causa di una bassa solubilità della specie più comune di Ga (OH)₃; pertanto è considerato un utile indicatore per la caratterizzazione della genesi del suolo.

¹² Il Gallio ha un comportamento geochimico sia siderofilo sia litofilo

Il contenuto elevato di Ga nei fanghi di depurazione e nei materiali di scarto può essere una fonte di contaminazione del suolo. Tuttavia, non sono ancora state riportate concentrazioni elevate di Ga in suoli superficiali.

Pianta

Esistono pochi studi in letteratura che dimostrano la tossicità o la necessità dell'elemento gallio nelle piante, sebbene alcuni studiosi suggeriscano ruoli benefici sulla crescita di alcuni organismi, come i funghi (A. Kabata-Pendias 2011).

*Il Germanio ^{*13}*

Il contenuto medio di Germanio nella crosta terrestre è di 1.4- 1.6 mg/kg, nei sedimenti argillosi varia da 1 a 2.5 mg/kg e nei sedimenti calcarei è di 0.3 mg/kg.

Le caratteristiche chimiche del germanio sono simili a quelli del silicio ed entrambi hanno stato di ossidazione 4⁺. I minerali più comuni di germanio sono: Cu₃(Ge,Fe)S₄ e Argyrodite Ag₈GeS₆.

Il germanio è un'importante risorsa in diversi settori industriali, come elettronica, metallurgia, applicazioni elettriche solari, sistemi ottici.

Suolo

Il contenuto medio nei suoli è di 2.0 mg/kg e varia da 0.5 a 2.5 mg/kg. Durante i processi di alterazione il Ge è facilmente mobilitato e trasportato nella forma Ge (OH)₂, mentre nella forma Ge(OH)₄ è fissato dai minerali argillosi, idrossidi di Fe e sostanza organica.

Kurtz et al. (2002) hanno descritto il comportamento del Ge nei processi di alterazione, usando il sistema Ge-Si. Hanno indicato che la concentrazione del Ge nel suolo aumenta con il Si e diminuisce con il Fe (Kurtz, Derry e Chadwick 2002).

¹³ Il Germanio ha un comportamento geochimico sia siderofilo sia litofilo

Pianta

Le piante assorbono una quantità relativamente alta di Ge nella forma di GeO_2 , sebbene non si conoscano le funzioni fisiologiche. Alcuni studi hanno mostrato che a basse concentrazioni il Ge blocca la geminazione di alcune piante.

CAPITOLO 2

Glera nell'area veneta

2.1 Glera: Prosecco DOC e DOCG

La zona di produzione del Prosecco è suddivisa in due parti, una DOC (Denominazione di origine controllata) e una DOCG (Denominazione di origine controllata e garantita). Il Prosecco DOC comprende cinque province (Treviso, Venezia, Vicenza, Padova, Belluno), nella regione Veneto, e quattro nel Friuli Venezia Giulia (Gorizia, Pordenone, Trieste e Udine) (Fig.2). All'interno della zona di produzione del Prosecco DOC si ha l'area della DOCG, denominata Prosecco di Conegliano Valdobbiadene e Colli Asolani, che comprende una zona più ridotta, delineata da una fascia collinare, che va da Conegliano a Valdobbiadene, in provincia di Treviso, mentre l'altra zona dalla Pedemontana a Nervesa della Battaglia, incluse le colline di Asolo e del Montello

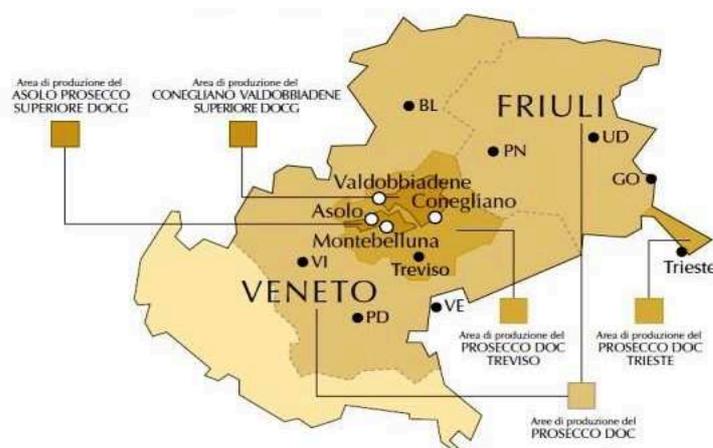


Fig.2 Area di produzione del prosecco DOC e DOCG (fonte consorzio di tutela della denominazione di origine controllata Prosecco www.discoverproseccowine.it)

Secondo il disciplinare di produzione del DM 17.07.2009, pubblicato in GU 173-28.07.2009, “la denominazione d'origine controllata «Prosecco» e' riservata ai vini che rispondono alle condizioni ed ai requisiti stabiliti nel presente disciplinare di produzione, per le seguenti tipologie: Prosecco, Prosecco spumante, Prosecco frizzante”; nell'ultimo decreto ministeriale DM 30.11.2011 i DOC e i DOCG rientrano nella sezione DOP (Denominazione di Origine Protetta).

Il vino a denominazione di origine controllata «Prosecco» deve essere ottenuto da uve provenienti da vigneti costituiti dal vitigno Glera; possono concorrere, in fase di produzione, da soli o congiuntamente, fino ad un massimo del 15%, i seguenti vitigni: Verdiso, Bianchetta trevigiana, Perera, Glera lunga, Chardonnay, Pinot bianco, Pinot grigio e Pinot nero.

“L'areale della Denominazione Prosecco è caratterizzato da una giacitura di tipo pianeggiante con alcune zone collinari. Il clima è temperato con a nord la catena montuosa delle Alpi che funge da barriera alle correnti fredde settentrionali e a sud il mare Adriatico dove arrivano i venti di scirocco. L'area di produzione è ricca di minerali e microelementi; i suoli sono prevalentemente di origine alluvionale e mostrano una tessitura dominante argillosa-limosa, con una buona presenza di scheletro derivante dall'erosione delle dolomiti e dai depositi fluviali, che permette un buon drenaggio dei terreni” (Art. 9a.,DM 17.07. 2009- GU 173 - 28.07.2009).

“I suoli alluvionali, con tessitura argillosa-limosa, presentano una buona fertilità che consente di ottenere ottime produzioni in termini quantitativi, favorendo un moderato accumulo degli zuccheri e rendendo disponibili minerali e microelementi necessari all'ottenimento dell'equilibrata composizione chimico – sensoriale della bacca” (Art. 9c., DM 17.07. 2009- GU 173 - 28.07.2009).

Per difendere il nome del Prosecco, legandolo non al vitigno, ma ad un territorio che è unico e non replicabile, la varietà con cui si ottiene il prosecco è stata disciplinata con il decreto del 22/04/2011, pubblicato nella GU n.170 del 23/07/2011, il quale definisce che il vitigno adottato per la produzione del prosecco è “*La Glera*” (Tomasi, Marcuzzo e Gaiotti 2011)

Il vitigno Glera è localizzato nella fascia collinare della provincia di Treviso, compresa la zona di Conegliano e Valdobbiadene, ai piedi delle alpi Trevigiane, ad una altitudine compresa tra i 100 e 500 metri. La creazione di questa varietà fu opera di selezione, condotta dal Conte Marco Giulio Balbi Valier, che intorno al 1870 iniziò una attenta selezione della Glera, individuando i biotipi dal grappolo spargolo.

Oggi esistono due tipi di Glera: Glera lunga con acino ovale e Glera tonda o Balbi con acino rotondo. La Glera presenta una buona fertilità e una conseguente produttività medio alta, una scarsa resistenza al secco e necessita di attenti apporti nutritivi (Tomasi, Marcuzzo e Gaiotti 2011). I portinnesti maggiormente utilizzati per il vitigno Glera sono il Kober 5bb

(incrocio tra *Vitis Berlandieri* e *Vitis Riparia*) e il 110 Richter (incrocio tra *Vitis Berlandieri* e *Vitis Rupestris*) in suoli argillosi, mentre nei suoli di medio impasto si usa il 420 A (incrocio tra *Vitis Berlandieri* e *Vitis Riparia*).

2.2 La caratterizzazione e la valorizzazione del vino Prosecco nell'area Veneta.

La tesi di dottorato rientra all'interno del progetto riguardante la caratterizzazione, la valorizzazione e l'ampliamento delle principali aree DOC del Prosecco.

Tale progetto consente di definire la qualità in termini di metalli ed individuarne l'impronta geochimica, caratteristica per i vigneti delle province venete inserite nell'area DOC.

Lo scopo della ricerca è caratterizzare i macro e microelementi, essenziali per la produzione del Prosecco, vincolandone la qualità con geocertificati, mirati non solo alla difesa dei prodotti mediante la territorialità geografica, ma anche per informare il consumatore sull'elevato valore nutrizionale delle produzioni nell'area Veneta.

Nel vino il concetto di territorialità è importante, perché la sua provenienza, in genere, definisce il prezzo e la fiducia dei consumatori. La relazione tra il consumatore e il territorio è legata dalla stessa parola: l'associazione tra geografia, geologia, clima e tecniche di produzione, che dal vino di una determinata zona definiscono un singolare carattere (Gladstones e Smart 1994).

Questa distinzione territoriale può essere eseguita utilizzando gli elementi maggiori, in traccia ed in ultra traccia (Larrechi, et al. 1987). I macro e microelementi, infatti, svolgono un ruolo importante nella "tracciabilità e nella valorizzazione del territorio", perché definiscono, in base alla provenienza geografica, una relazione diretta con la composizione del suolo (Álvarez, et al. 2007).

Il progetto di ricerca è stato sviluppato su campioni rappresentativi delle cinque zone di riferimento, facenti capo, rispettivamente, alla Cantina Sociale Riviera del Brenta, alla Cantina Sansovino di Conselve, al Consorzio Lison-Pramaggiore, alla Cantina Sociale Lonigo e Zonazione del Piave (Tab.3).

In ogni area test i vigneti sono coltivati secondo forme di allevamento e metodi di potatura differenti. Il tipo di allevamento e potatura sono importanti, perché permettono di gestire le viti durante la vendemmia e controllare il carico di grappoli, che deve essere scelto considerando le caratteristiche del suolo e l'esposizione.

Le forme di allevamento (Fig. 3) dei vigneti in studio sono:

- Il *Cordone Speronato* è un sistema di potatura corta, adatta a viti che fruttificano su

gemme poste alla base dei tralci ed è sconsigliato per le piante con scarsa fertilità. L'allevamento realizzato con questo impianto è costituito da un cordone orizzontale posto a 90-100 cm dal terreno sul quale vengono lasciati gli speroni corti a due, tre gemme. Una delle caratteristiche da non trascurare in questo tipo di allevamento è la densità dell'impianto, cioè la distanza che esiste tra le viti sia sul filare sia tra i filari (Fig.3a).

- La *Cortina Centrale* è formata da uno sdoppiamento del cordone su due, tre fili, che si alzano anche a 170 cm dal suolo. In tal modo la vegetazione può ricadere verso il basso, mantenendo inalterato il suo vigore e consentendo una buona illuminazione dei grappoli (fig.3b).

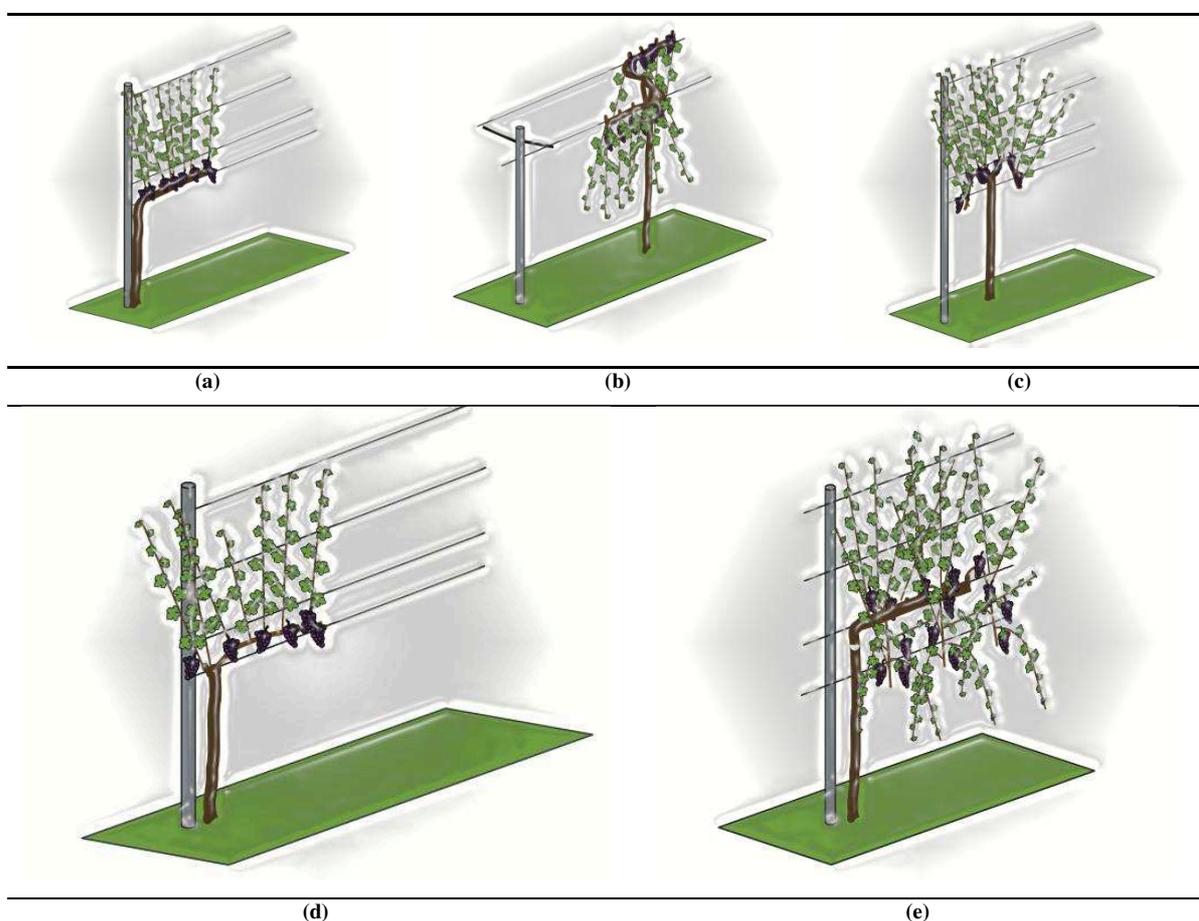


Fig.3 Descrizione metodi di allevamento: (a) Cordone Speronato; (b) Cortina Centrale; (c) Doppio Capovolto; (d) Guyot; (e) Sylvoz

- Il Doppio Capovolto è costituito da un ceppo relativamente basso, sul quale sono inseriti due speroni, di 1-2 gemme e due capi da frutto di 9-12 gemme, che vanno curvati uno per parte, rispetto il ceppo, lungo il filare (Fig.3c).

- Il Guyot è costituito da tronco che varia dai 30 ai 100 cm di altezza, sul quale è inserito un capo a frutto (mediamente di 6-12 gemme), che viene piegato parallelamente al terreno in direzione del filare e uno sperone (di 1-2 gemme) utilizzato per dare i rinnovi per l'anno successivo (fig.3d).
- Il *Sylvoz* consiste in una potatura lunga con un fusto alto 1.5-2 metri, da cui si sviluppa un cordone orizzontale, che origina più capi fruttiferi, potati lunghi e curvati verso il basso (Fig.3e).

Bacino	Riferimento	Località	Azienda	Coltivazione
Adige	Cantina Sansovino di Conselve	Bagnoli di Sopra	Agr. S. Anna	Cortina centrale
		Candiana	Agr. Broscagin	Sylvoz
		Candiana	Agr. Braga	Sylvoz
		Terrassa Padovana	Agr. Peraro	Sylvoz, Guyot
Agno-Guà	Cantina sociale Lonigo	Lonigo	Lonigo	Sylvoz-Cordone Speronato
Brenta	Cantina sociale Riviera del Brenta	Mirano	Pattarello Ludovico	Sylvoz
Livenza-Tagliamento	Consorzio Lison-Pramaggiore	Motta di Livenza	Aleandri	Sylvoz
		S.Stino di Livenza	Na3rdin Walter	Doppio capovolto
Piave	Zonazione Piave	Casale sul Sile	Agr. Bottazzo	Sylvoz
		Gaiarine	Soc. Agr. Gaiarine	Sylvoz

Tab.3 Localizzazione area studio

2.3 Inquadramento geologico e geomorfologico dell'area

Le aree di campionamento sono situate nella bassa pianura veneto-friulana e appartengono geologicamente alle aree alluvionali dei bacini idrografici del Veneto: Piave, Brenta, Adige, Livenza Tagliamento, Agno Guà.

La pianura veneto-friulana rappresenta la superficie del riempimento di età quaternaria di un bacino deposizionale, situata all'estremità nord orientale della microplacca adriatica. Si tratta dell'avampaese, condiviso fra il settore orientale delle Alpi meridionali e gli Appennini settentrionali (Fig.4). La prima corrisponde ad una catena a *thrust* sud-vergenti sviluppatesi a partire dal Paleogene, mentre la seconda è una catena a thrust con vergenza nord-orientale formatasi dal Neogene (Massari 1990, Doglioni 1993).

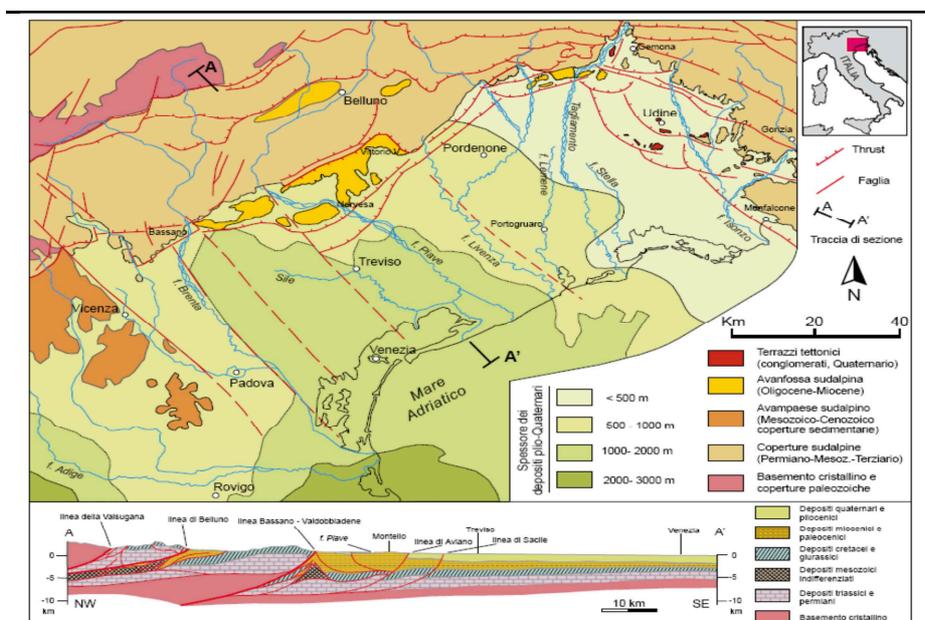


Fig.4 Schizzo geologico strutturale della pianura veneto-friulana, con profilo del settore centrale (da Regione Veneto, 1990; Gasperi, 1997; Perruzza et al.,2002).Tratto da: *Le unità geologiche della provincia di Venezia* (Bondesan, et al. 2008)

Il fronte alpino meridionale è sepolto sotto la piana alluvionale pedevalpina, mentre nel settore orientale, quello friulano, alcuni dei sovrascorrimenti più esterni affiorano in parte nel mezzo della pianura friulana, creando alcuni terrazzi tettonici sollevati di pochi metri, vicino a Udine (Zanferrari, Avigliano, et al. 2008); (Fontana 2006).

Il settore più a sud della pianura veneta, invece, è stato influenzato fin dal Miocene superiore dall'attività di espansione verso nord dell'avampaese appenninico, i cui thrust più esterni si trovano sepolti al di sotto dell'attuale corso del fiume Po (Carminati,

Martinelli e Severi 2003).

Oltre alle deformazioni tettoniche, l'evoluzione plio-quadernaria è stata fortemente influenzata dall'evento Messiniano -circa 5 milioni di anni fa- che, in risposta all'abbassamento del livello del Mediterraneo, causò l'emersione dell'area e l'azione di notevoli processi erosivi fluviali.

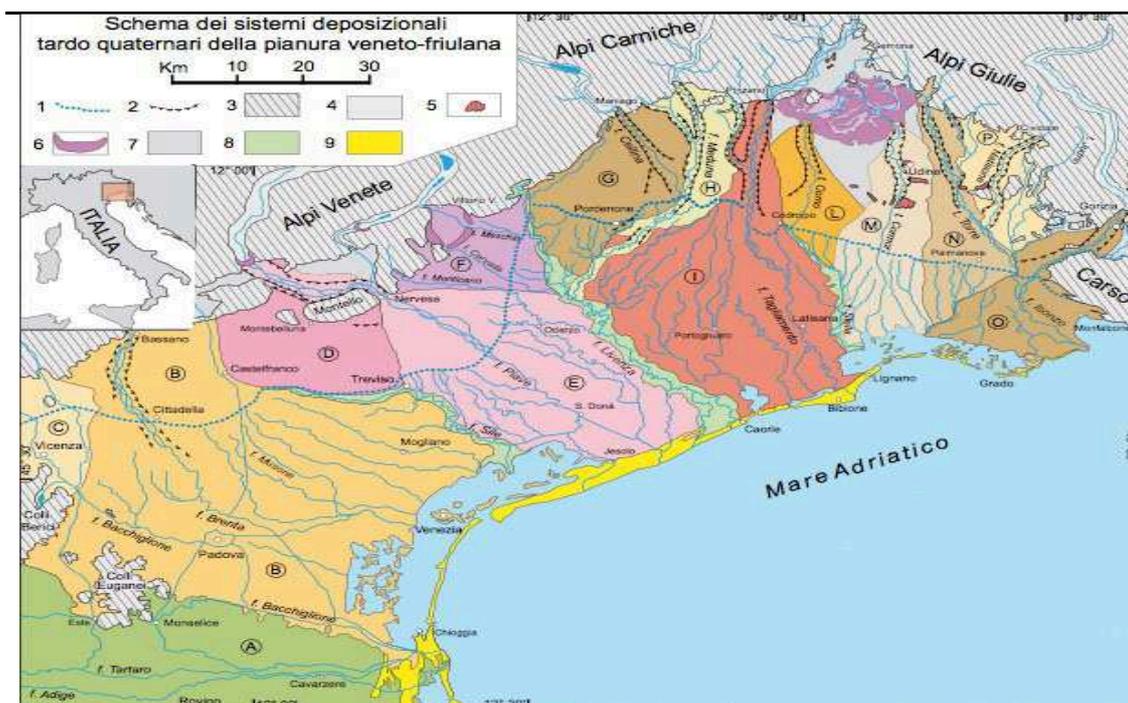


Fig. 5. Schema dei sistemi deposizionali tardo quaternari della pianura veneto-friulana (modificato da Fontana et al., 2008). Nel riquadro in basso a destra uno schizzo semplificato dei conoidi e megafan. Simboli: 1) limite superiore delle risorgive; 2) orlo di terrazzo fluviale; 3) aree montuose e collinari; 4) principali valli alpine; 5) terrazzi tettonici; 6) cordoni morenici; 7) depositi di interconoide e delle zone intermontane; 8) depositi dei principali fiumi di risorgiva; 9) sistemi costieri e deltizi. Lettere: (A) pianura dell'Adige, (B) megafan del Brenta, (C) conoide dell'Astico, (D) megafan di Montebelluna, (E) megafan di Nervesa, (F) conoide del Monticano-Cervada-Meschio, (G) conoide del Cellina, (H) conoide del Meduna, (I) megafan del Tagliamento, (L) conoide del Corno, (M) megafan del Cormor, (N) megafan del Torre, (O) megafan dell'Isonzo, (P) conoide del Natisone. Tratto da: *Le unità geologiche della provincia di Venezia* (Bondesan, et al. 2008).

Questi ultimi portarono alla riorganizzazione del reticolo fluviale, dando origine a molte delle principali valli alpine e delle maggiori depressioni esistenti nel substrato della pianura. Tali elementi hanno poi guidato la sedimentazione marina e alluvionale quaternaria. L'aspetto della pianura veneto-friulana è fortemente legato all'evoluzione tardo pleistocenica e olocenica dei maggiori fiumi alpini: Isonzo, Tagliamento, Piave, Brenta e Adige (Fig. 5).

Essi hanno ripetutamente variato il loro percorso a valle del loro sbocco montano, interessando aree molto ampie. Si sono così formati sistemi sedimentari, allungati fino al

mare, che in pianta presentano una morfologia a ventaglio, mentre nelle tre dimensioni, possiedono una forma simile a un cono appiattito (Castiglioni e Pellegrini 2001).

I diversi tratti di pianura costruiti dai maggiori fiumi sono ben distinguibili anche nella bassa pianura, dove i sedimenti sono essenzialmente fini. La separazione tra i vari bacini deposizionali si fonda su dati geomorfologici, stratigrafici e mineralogici.

La porzione montana (Fig.6) è caratterizzata dall'affioramento di formazioni calcaree, dolomitiche e calcareo marnose, di età comprese tra il Giurassico e il Cretaceo, quali i Calcari Grigi, la Dolomia di S. Boldo, il Biancone, la Scaglia Rossa, ripiegati a formare la cosiddetta "flessura pedemontana". Questa, rappresenta il fronte di un importante sovrascorrimento in movimento verso sud, il cui piano di scivolamento si immerge a profondità di oltre 5 km.

Al piede dei versanti strutturali dei rilievi prealpini si estendono i sistemi collinari di Asolo, Castelcucco e del Montello a ovest del Piave, di Valdobbiadene, Conegliano e Fregona a est. Questi sono decisamente più bassi, non raggiungendo quote superiori ai 500 metri s.l.m., e sono costituiti da formazioni terziarie prevalentemente terrigene, quali calcari marnosi, marne, argilliti, siltiti, fino a termini più grossolani, come arenarie e conglomerati.

La pianura trevigiana si è formata per opera dei principali fiumi di origine alpina, il Brenta e il Piave. E' dunque costituita da depositi alluvionali, formatisi durante il Quaternario, che giungono a spessori complessivi imponenti, localmente di alcune centinaia di metri.

Prendendo in considerazione solamente la porzione più superficiale di questa potente serie detritica, una prima, grande suddivisione può essere fatta tra una "alta pianura" e una "bassa pianura", la prima costituita da un sottosuolo prevalentemente ghiaioso-sabbioso, l'altra costituita prevalentemente da limo e argilla con intercalazioni sabbiose.

Nell'area "Euganea" sono presenti rocce d'origine sedimentaria marina (calcari e marne) e rocce magmatiche effusive e subvulcaniche di varia composizione. I prodotti lavici più antichi hanno composizione basaltica, ed affiorano con colate a *pillow* e breccie ialoclastiche, mentre i prodotti più recenti sono prevalentemente d'ambiente subaereo e consistono in cupole magmatiche, di composizione più o meno differenziate (latiandesiti, latiti, trachiti, rioliti).

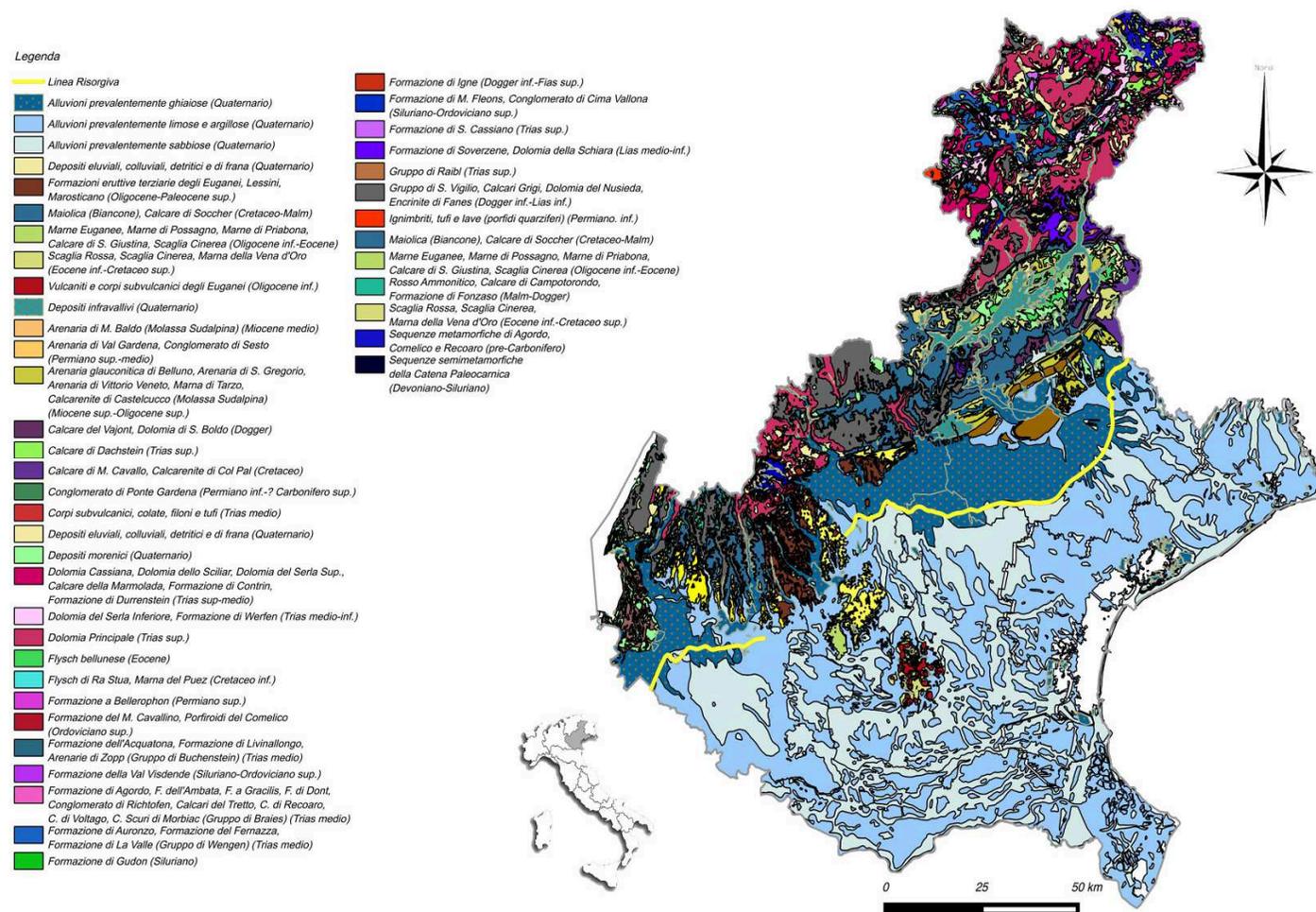


Fig.6 Carta Geologica della Regione Veneto. La carta Geologica è stato ottenuta elaborando i dati contenuti nel sito Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (www.isprambiente.gov.it) con il software QGis. (S.Cavaleri, S.Pepi).

Le rocce magmatiche predominano per estensione rispetto a quelle sedimentarie. La presenza di magmi viscosi dà luogo a corpi vulcanici d'elevato spessore di forma conica, dai fianchi ripidi, emergenti rispetto alla circostante pianura alluvionale..

I corpi vulcanici possono essere apparati isolati o multipli e in questo caso la cronologia delle manifestazioni vulcaniche è estrapolabile dai rapporti fra i corpi lavici, con le litologie sedimentarie. In molti casi la risalita dei magmi viscosi ha deformato le litologie sedimentarie, consentendone l'affioramento, per cui si ritrovano litotipi di varia età, che nel caso specifico, sono prevalentemente di età Giurassica sup-Oligocene inf. Le rocce sedimentarie presenti nell'area sono di composizione carbonatica, più o meno marnosa e sono rappresentate dalle formazioni Rosso Ammonitico, Biancone, Scaglia Rossa e Marne Euganee.

I vigneti oggetto di questo studio sono situati prevalentemente su suoli argilloso-sabbiosi quaternari della bassa pianura.

Del bacino Livenza-Tagliamento fa parte: il sito Nardin, localizzato nei pressi di Casarsa, con sedimenti costituiti da alluvioni singlaciali, prevalentemente sabbioso-argillose, della bassa pianura (Würmiano); il sito Aleandri, situato nei pressi del fiume Livenza all'altezza di Motta di Livenza, con sedimenti costituiti da alluvioni sabbioso-argillose della bassa pianura.

Nel bacino del Piave si ha il sito di Bottazzo, in prossimità dell'abitato di Casale sul Sile, con sedimenti limosi sabbiosi calcarei recenti ed attuali, e il sito Gaiarine, costituito da sedimenti alluvionali della bassa pianura.

Nella zona del fiume Adige si trovano: i siti di Broscagin e Braga, nella località Candiana, costituiti da sedimenti alluvionali (sabbie medie e grosse, limi sabbiosi, argille); il sito Peraro, nei pressi di Terrassa Padovana, formato da sedimenti alluvionali misti del Brenta e Bacchiglione, con qualche intercalazione d'Adige e sedimenti locali ai piedi dei Colli Euganei; il sito S.Anna, presso l'abitato di Bagnoli di Sopra, con sedimenti alluvionali dei vari corsi, seguiti dall'Adige.

Nel bacino idrografico del fiume Brenta si ha il sito di Pattarello, nella località Mirano. Nella zona di Agno Guà, infine, è localizzato il sito di Lonigo, i cui sedimenti sono costituiti da alluvioni terrazzate grossolane e minute dell'Adige e da alluvioni dei corsi d'acqua sbarrati dalla antica conoide dell'Adige (Fig.7).

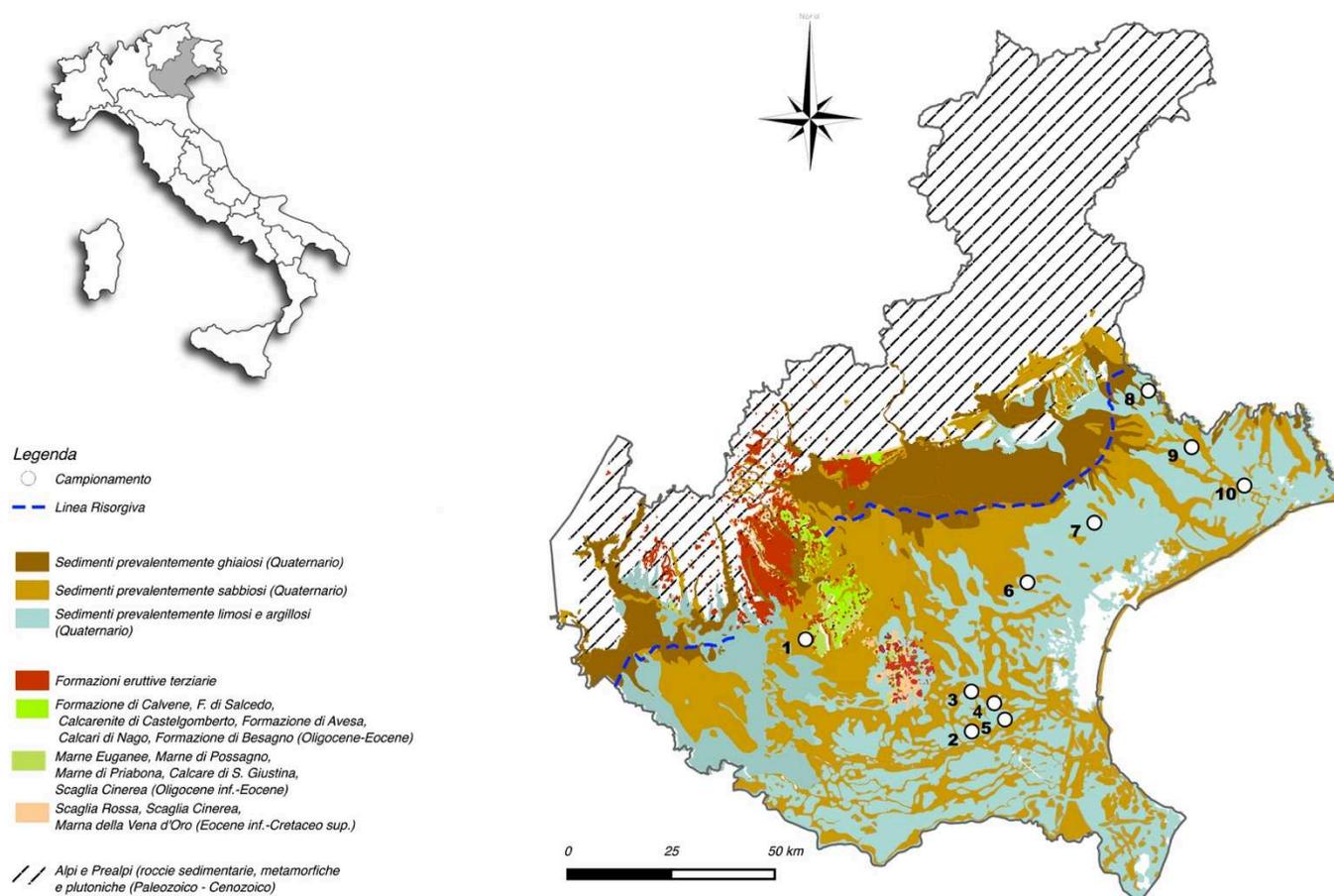


Fig.7 Localizzazione dei vigneti oggetto di studi . 1:Lonigo, 2 S.Anna, 3. Peraro, 4. Broscagin, 5.Braga, 6 Pattarello, 7 Bottazzo, 8 Gaiarine, 9 Aleandri, 10 Nardin . La carta Geologica del campionamento è stato ottenuto elaborando i dati contenuti nel sito Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (www.isprambiente.gov.it) con il software QGis. (S.Cavaleri, S.Pepi).

2.4 Inquadramento Climatico

Le aree oggetto dello studio presentano caratteristiche climatologiche complessivamente di tipo sub continentali, pur trovandosi a distanze relativamente brevi, dai 25 ai 60 km, dal mare. Tutto ciò deriva dalla notevole estensione della pianura padano-veneta, limitata a nord dalla catena prealpina, a sud-ovest dall'Appennino settentrionale e a sud-est dalla presenza del bacino adriatico settentrionale, mare chiuso poco profondo e dotato di scarso potere termoregolatore.

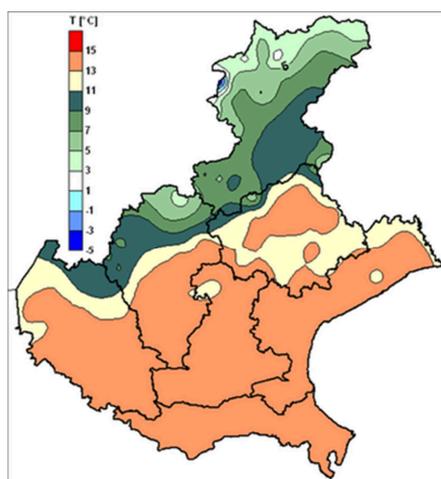


Figura 8 mappa delle temperature medie annue . base dati ARPA per il periodo 1961-2008

Ne deriva un clima termico medio caratterizzato da inverni piuttosto freddi e notevolmente umidi, estati molto calde e afose, stagioni intermedie miti ma piovose.

Le temperature medie dell'area sono comprese fra 11.5°C e 13.5°C (Fig.8-fonte ARPA), quelle del mese più freddo gennaio tra 2 e 3°C mentre quelle di luglio, periodo più caldo, tra 23 e 25°C. Le escursioni termiche sono di conseguenza lievemente maggiori di 20°C, tipiche dunque di un clima tendente alla continentalità.

Le precipitazioni sono distribuite abbastanza uniformemente durante l'anno e con totali annui mediamente compresi tra 800 mm circa dell'area padovana ed i 1100 mm dell'area di Conegliano (Fig. 9), il regime pluviometrico varia tra il regime di transizione nelle aree pianeggianti più settentrionali ed il padano interno nelle aree più meridionali (Fazzini 2006).

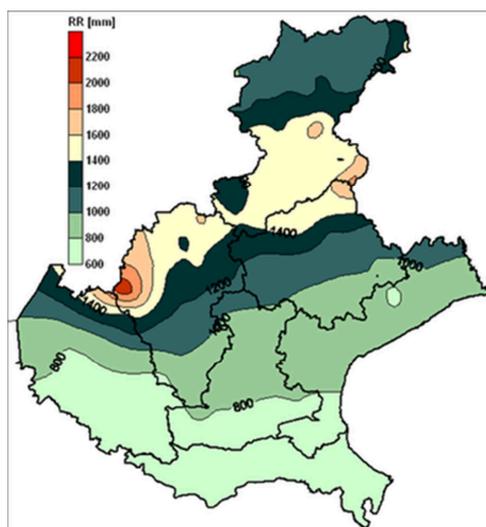


Figura 9– mappa delle precipitazioni media annue - base dati ARPA, periodo 1961-2008

In entrambe le situazioni, l'inverno risulta essere la stagione più secca vista la frequente persistenza di anticicloni termici estesi dalla Mittel-Europa verso il bacino padano settentrionale. Le stagioni intermedie sono umide e piovose perché caratterizzate dal prevalere di diffuse perturbazioni atlantiche e mediterranee mentre l'estate è caratterizzata da una discreta frequenza di fenomeni temporaleschi di tipo convettivo.

La neve è fenomeno ricorrente ogni anno ma i quantitativi che cadono stagionalmente non superano mediamente i 30-40 cm. Mentre, risultano elevati i giorni nebbiosi, mediamente compresi tra 50 e 70, specialmente tra ottobre e gennaio ma negli ultimi anni, a seguito di un evidente diffuso incremento termico, gli eventi di nebbia molto fitta (con visibilità inferiore ai 100 metri) si è ridotto del 50% circa (Fazzini et al, 2008).

2.5 Caratterizzazione climatica dei siti di Studio

Clima termico

LE quattro aree di studio poco differiscono dal punto di vista del clima termico, evidentemente man mano che ci si avvicina alla dorsale prealpina, i caratteri di continentalità si fanno lievemente meno intensi, con un aumento seppur lieve delle temperature invernali dovute alla minor presenza di nebbie e strati bassi e ad un lieve calo di quelle estive, grazie ad un minore surriscaldamento rispetto alla bassa pianura.

Non esistono serie storiche estese nelle immediate vicinanze dei vari siti di studio ma è possibile riassumere il clima termico medio ricorrendo ai dati storici della stazione

meteorologica di Padova aeroporto, situata in posizione piuttosto baricentrica rispetto alle aree analizzate, per il periodo CLINO 1971-2000.

Risulta evidente la notevole rigidità dei mesi invernali contrapposta alle elevate temperature del trimestre estivo. I valori medi del mese più freddo gennaio e più caldo luglio sono rispettivamente di 2.6°C e 23°C; quella media annua di circa 12.8°C. Forti sono le escursioni termiche annue, di oltre 21°C, così come quelle estreme assolute annue, con temperature che possono variare dai -19°C circa di gennaio ai 38.5°C di luglio. I giorni di gelo sono circa 60, quelli di ghiaccio non più di 10.

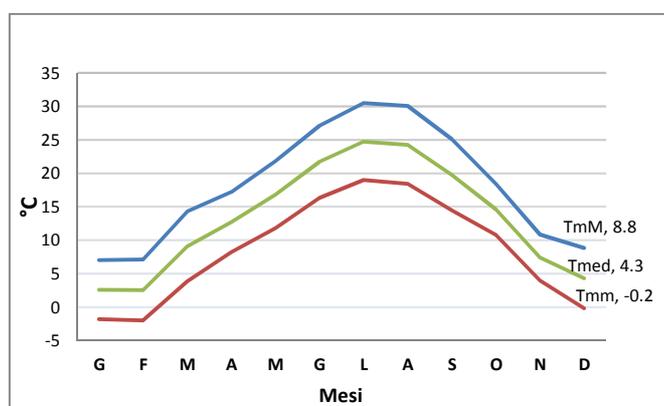


Figura 9– regime termometrico medio

Relativamente al periodo più recente sono stati recuperati i dati giornalieri della stazione meteorologica di Susegana, situata nell'area viticola di Conegliano, ad una quota di 57 m s.l.m.. I dati sono riferiti al periodo 1995-2013 (Fig. 10 e 11).

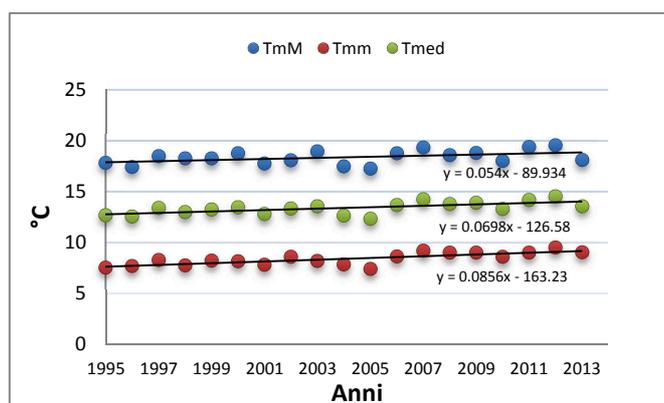


Figura 11 – Trend termico relativo al periodo 1995-2013

Le temperature medie dei mesi estremi (Fig.10) sono rispettivamente di 2.3 e 24.4°C, quella media annua di 13.2°C, con un'escursione termica annua di oltre 22°C. Gli estremi assoluti registrati in questo periodo variano dai -11.7°C ai 37.8°C.

Se si analizza il trend annuale (Fig.11), si osserva un comprovato incremento, quantificabile in circa 0.7°/decennio, valore molto elevato ma in linea con i segnali più recenti osservati nella Padania.

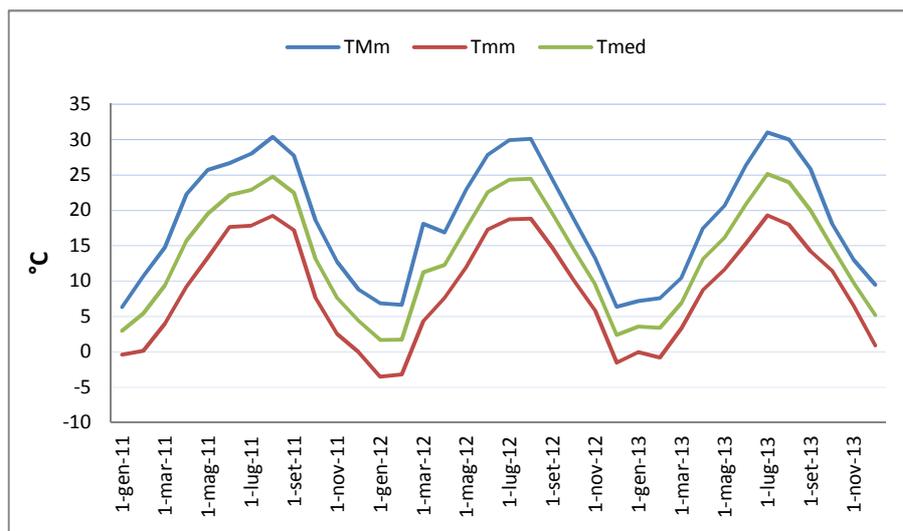


Figura 12 Andamento termico del triennio 2011-2014

MESE	TmM	Tmm	Tmed
G	7.0	-1.8	2.6
F	7.1	-2.0	2.5
M	14.3	3.8	9.0
A	17.2	8.2	12.7
M	21.8	11.8	16.8
G	27.1	16.3	21.7
L	30.4	19.0	24.7
A	30.0	18.4	24.2
S	25.1	14.4	19.8
O	18.4	10.8	14.6
N	10.8	4.0	7.4
D	8.8	-0.2	4.3
	18.2	8.6	13.4

Tabella 4 – valori medi mensili

Le temperature minime sono aumentate in maniera più sensibile di quelle massime; il numero di giorni di gelo si attesta intorno ai 48 con un trend in calo di 0.8 giorni/anno.

Se si analizza il comportamento termico del triennio 2011-2013 (Fig.12 e tab.4) si osserva che quasi tutti i mesi evidenziati con il colore rosso hanno presentato medie superiori di almeno un grado rispetto alle medie quasi ventennali, solamente le minime del febbraio 2012, caratterizzato da una intensa avvezione di aria polare continentale con neve estesa anche alla pianura, ha fatto registrare valori inferiori alle medie climatiche

Precipitazioni

Per ciascuna delle aree oggetto dello studio è stata selezionata una stazione pluviometrica di riferimento che permette di valutare i regimi pluviometrici ed i trend per un lungo periodo quasi secolare 1922-2011

Le stazioni analizzate sono state quelle di Portogruaro (VE), Stra (PD), Soave (VR) e Bovolenta (PD). Il comportamento dell'anno 2011 è stato maggiormente evidenziato, in quanto è caratterizzato da una notevole scarsità e irregolarità delle precipitazioni totali.

Per tutte e quattro le stazioni (figg. 13 a-d), il regime pluviometrico è di tipo *sublitoraneo adriatico* (Fazzini, 2006), di tipo bimodale, con i massimi mensili e stagionali nella stagioni equinoziali e minimi in inverno ed estate.

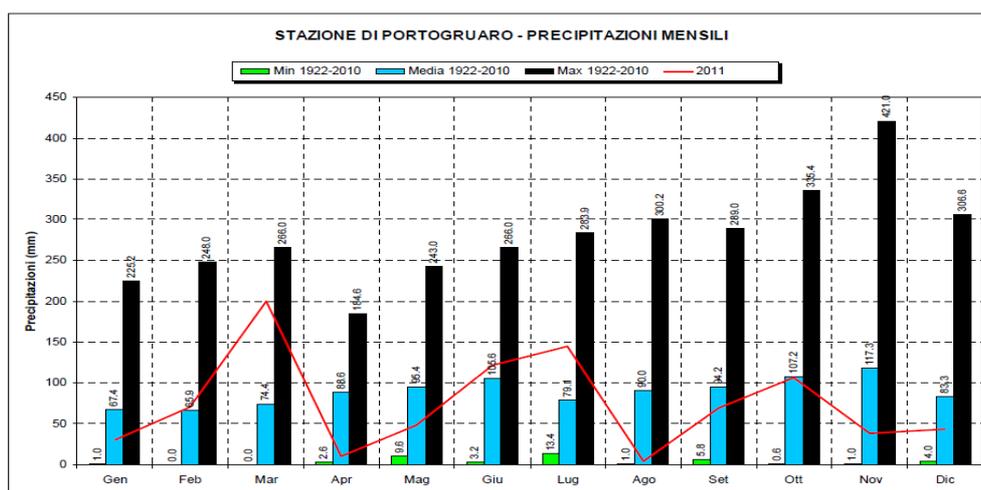


Figura 13a. regime pluviometrico medio (in blu) ed estremo (in nero). In rosso il segnale del 2011

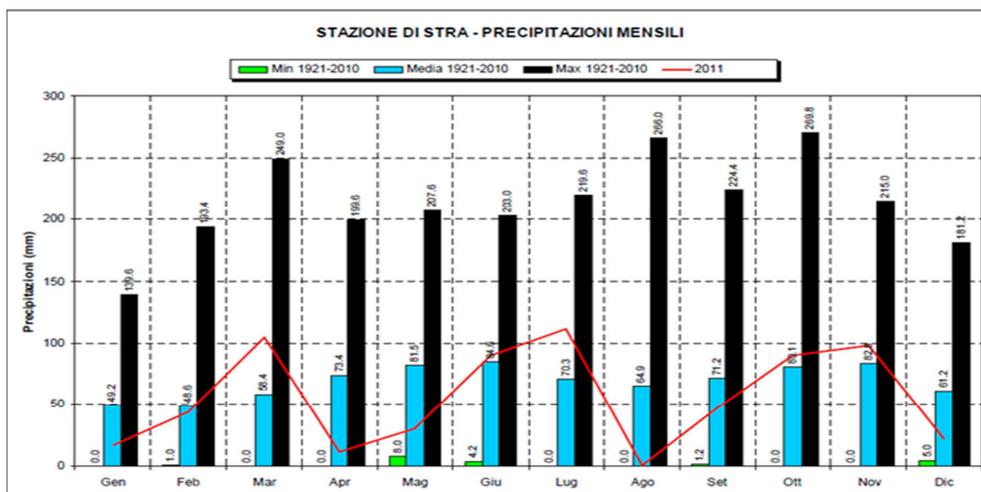


Figura 13b. regime pluviometrico medio (in blu) ed estremo (in nero). In rosso il segnale del 2011

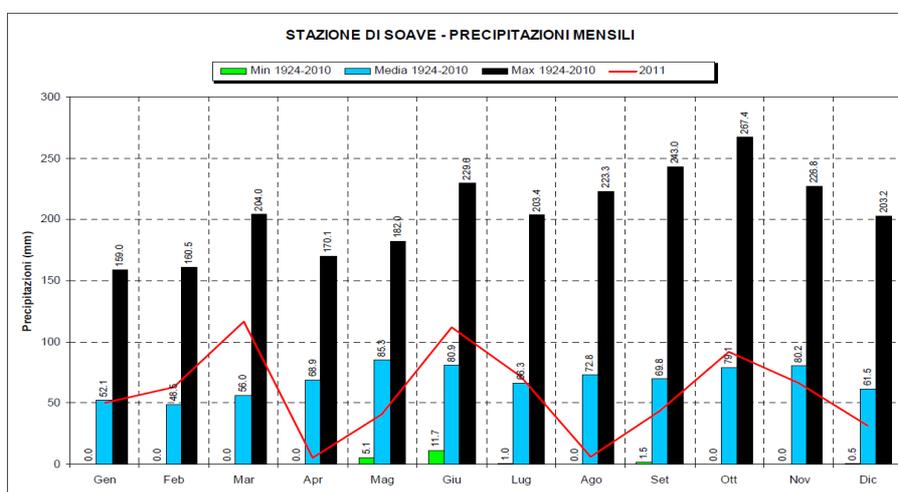


Figura 13c. regime pluviometrico medio (in blu) ed estremo (in nero). In rosso il segnale del 2011

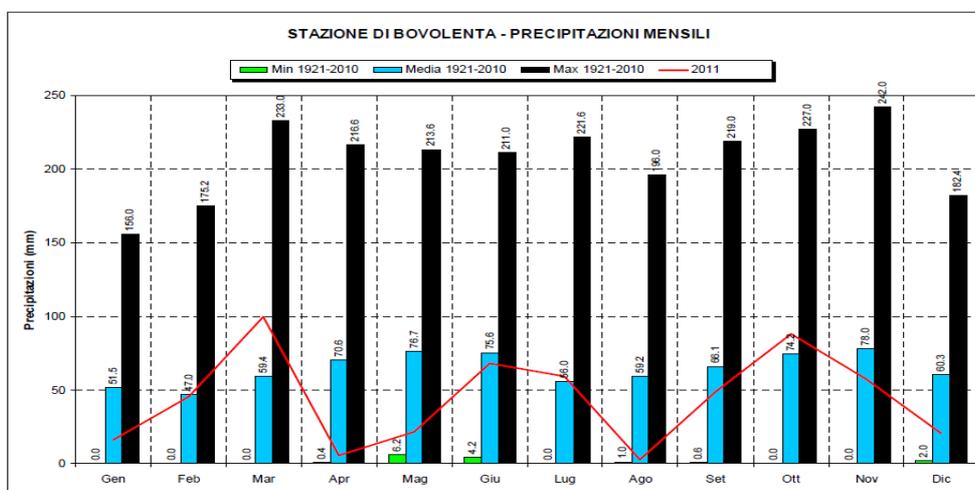


Figura 13d. regime pluviometrico medio (in blu) ed estremo (in nero). In rosso il segnale del 2011

Tuttavia, procedendo da est verso ovest, si osserva che il massimo principale migra dall'autunno (Novembre) a Portogruaro al mese di Maggio (Soave); nelle due restanti stazioni, i massimi sono praticamente equivalenti. In tutte le stazioni si osserva un minimo assoluto in inverno (Febbraio), tuttavia procedendo verso sud (Bovolenta) la differenza con il secondo minimo di luglio risulta essere sempre meno evidente (regime tendente al padano). I totali sono compresi tra 790 mm di Bovolenta e 1120 mm di Portogruaro.

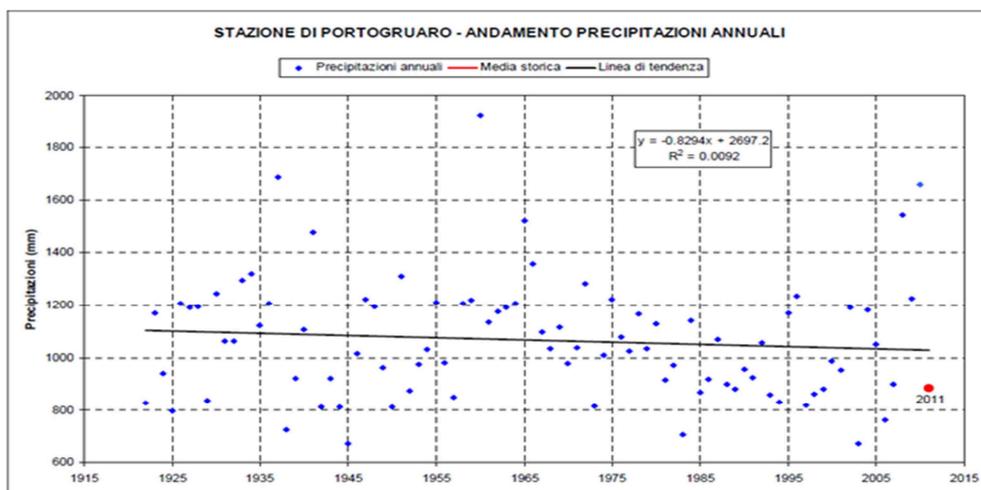


Figura 14a - trend pluviometrico annuale per il periodo 1922- 2011

Relativamente ai lunghi trend (fig.14 a-d), si osservano segnali alquanto contrastanti, a riprova che sottolineare un calo generalizzato delle precipitazioni è fonte di errore.

A Portogruaro (fig.13a), il calo è effettivo e significativo, quantificabile in oltre 80 mm/secolo mentre il segnale opposto si riscontra a Stra, dove si osserva un incremento meteorico di circa 72 mm/secolo. I trend sono invece privi di una tendenza evidente nelle due restanti stazioni di Soave e Bovolenta. Infine, per ciò che riguarda la distribuzione del numero di giorni con precipitazioni > 1 mm, essi sono compresi tra 80 giorni di Soave e 92 giorni di Portogruaro; in tutte le stazioni si osserva un decremento dei valori, compreso tra 6 giorni /secolo a Soave e 12 gironi/secolo a Portogruaro.

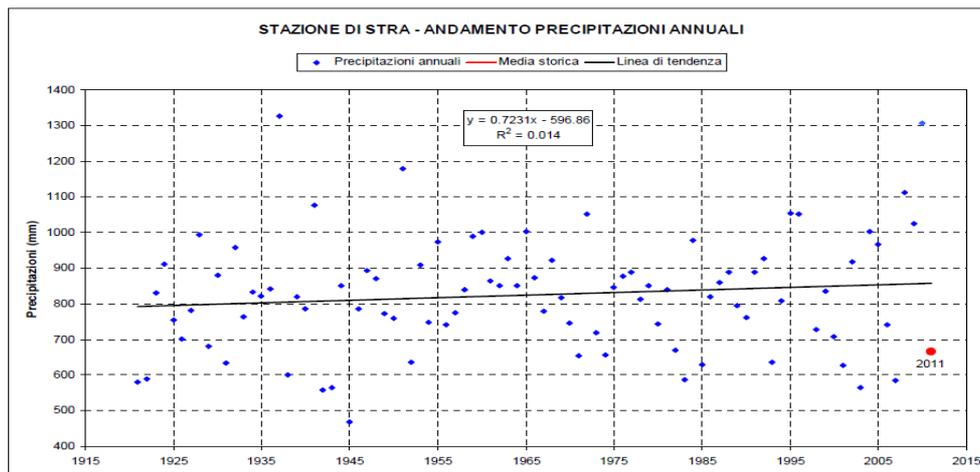


Figura 14b - trend pluviometrico annuale per il periodo 1922- 2011

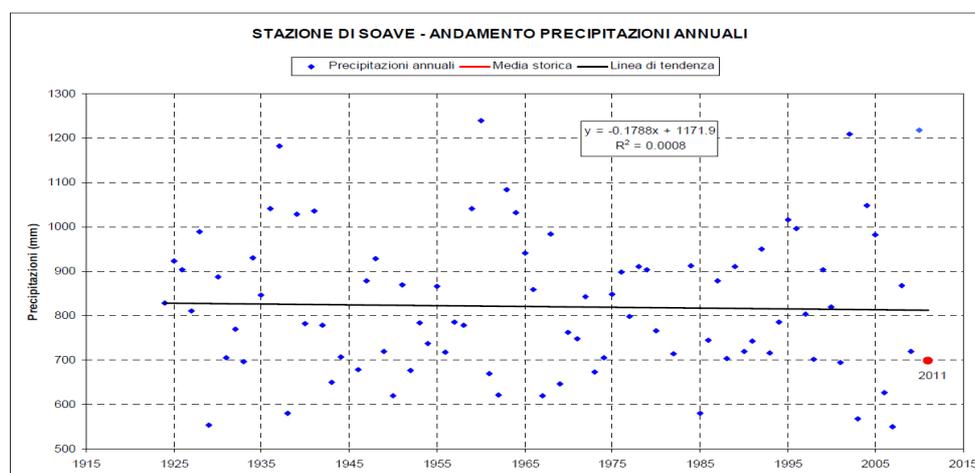


Figura 14c - trend pluviometrico annuale per il periodo 1922- 2011

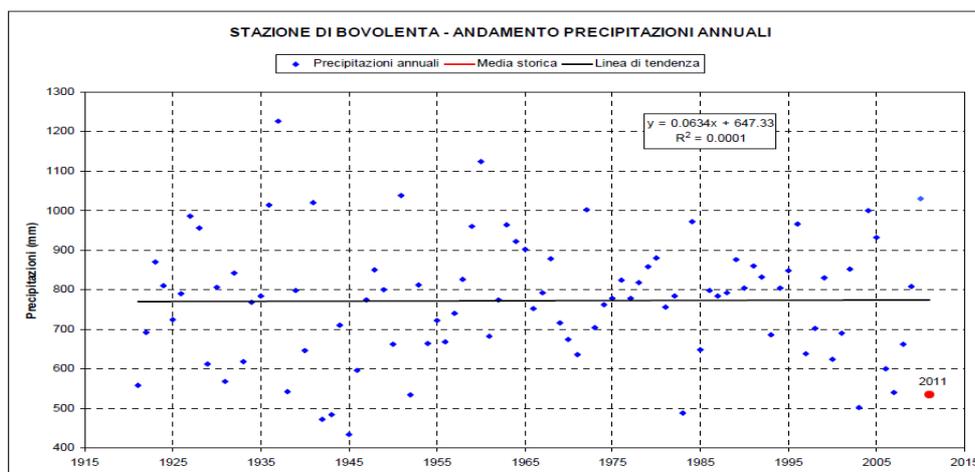


Figura 14d - trend pluviometrico annuale per il periodo 1922- 2011

CAPITOLO 3

Metodologie di analisi degli elementi in traccia per la caratterizzazione di prodotti vitivinicoli

3.1 Campionamento

Come descritto nel capitolo 2, le aree di campionamento sono situate nella bassa pianura veneto-friulana e appartengono, da un punto di vista geologico, alle aree alluvionali dei cinque bacini idrografici del Veneto, ossia Piave, Brenta, Adige, Livenza Tagliamento, Agno Guà (Tab. 5).

Bacino	Riferimento	Azienda	Sigla suolo	Frazione (cm)	Sigla Uva	
					succo	residuo
Adige	Cantina Sansovino di Conselve	Agr. S. Anna	BA1	0-20	BAS	BAR
			BA2	20-40		
			BA3	40-60		
		Agr. Broscagin	BR1	0-20	BRS	BRR
			BR2	20-40		
			BR3	40-60		
		Agr. Braga	CA1	0-20	CAS	CAR
			CA2	20-40		
			CA3	40-60		
		Agr. Peraro	TE1	0-20	TES	TER
			TE2	20-40		
			TE3	40-60		
Agno-Guà	Cantina sociale Lonigo	Lonigo	LO1	0-20	LOS	LOR
			LO2	20-40		
			LO3	40-60		
Brenta	Cantina sociale Riviera del Brenta	Pattarello Ludovico	DO1	0-20	DOS	DOR
			DO2	20-40		
			DO3	40-60		
Livenza-Tagliamento	Consorzio Lison-Pram	Aleandri	AL1	0-20	ALS	ALR
			AL2	20-40		
			AL3	40-60		
		Nardin Walter	NA1	0-20	NAS	NAR
			NA2	20-40		
			NA3	40-60		
Piave	Zonazione Piave	Agr. Bottazzo	BO1	0-20	BOS	BOR
			BO2	20-40		
			BO3	40-60		
		Soc. Agr. Gaiarine	GA1	0-20	GAS	GAR
			GA2	20-40		
			GA3	40-60		

Tab.5 Tabella descrittiva delle zone di campionamento del suolo a diverse profondità e dell'uva Glera

In accordo con il CRA-VIT, in ogni bacino idrografico, sono state scelte delle aree nelle cinque zone di riferimento, localizzate nella Cantina Sociale Riviera del Brenta, Cantina Sansovino di Conselve, Consorzio Lison-Pram, Cantina Sociale Lonigo, Zonazione del Piave (Tab.5).

La selezione e la campionatura sono state eseguite assieme al personale del CRA-VIT e all'Azienda Regionale Veneto Agricoltura, in base alle caratteristiche climatiche, pedologiche, ai piani di concimazione e alla tecnica irrigua.

Nelle zone considerate, la Glera era innestata sui tre portainnesti più utilizzati, come il 420A (*Vitis berlandieri* e *V. riparia*), il Kober 5bb (*V. berlandieri* × *V. riparia*) e il Richter 110 (*V. berlandieri* × *V. rupestris*), e allevata nei diversi sistemi di allevamento (vedi Paragrafo 2.1, Cap. 2).

Il prelievo è stato effettuato con opportuni accorgimenti e attrezzature, in modo da evitare contaminazioni. Il prelievo dei campioni di suolo è stato effettuato attraverso una trivella manuale e da ogni sito sono stati prelevati tre campioni a diverse profondità (Tab.5), posti successivamente all'interno di un sacchetto in nylon e siglati. I campioni di uva, invece, sono stati prelevati dai vigneti durante le stagioni di vendemmia, posti in sacchetti di polietilene e siglati.

3.2 Trattamento dei campioni

Il trattamento dei campioni è finalizzato a modificare lo stato fisico del campione, per ridurlo nella forma appropriata per la tecnica analitica scelta. In questo studio metodologico, l'adozione di una tecnica come l'ICPMS, ha richiesto la riduzione dei campioni di uva e suolo, in soluzione acquose, mentre l'utilizzo della spettrometria XRF, per l'analisi dei campioni di suolo, ha richiesto la preparazione di pastiglie di polvere pressata.

Per la decomposizione dei campioni agroalimentari, i trattamenti che si utilizzano sono: “Dry” o “Wet” digestion

Dry digestion

Il metodo consiste nel riscaldare il campione, in crogioli di porcellana, in una muffola ad una temperatura compresa tra 400-800 C°. Dopo la decomposizione, il residuo è dissolto con acido e trasferito nelle provette.

Con questo metodo, la componente organica è eliminata e la componente inorganica risulta altamente concentrata. Questo metodo, tuttavia, potrebbe portare alla perdita di alcuni elementi volatili o semi-volatili, come Hg, Pb, Cd, Ca, As, Sb, Cr e Cu. Anche se la dry digestion è il metodo più semplice, la tecnica potrebbe presentare diversi svantaggi: (a) richiedere molto tempo (12h-18h); (b) la non completa digestione di alcuni campioni, in particolar modo quelli che contengono un alto contenuto di zuccheri, per i quali è necessario aggiungere acidi al processo e prolungare il tempo di trattamento fino a 30 h (De La Guardia e Gonzalvez 2013).

Wet digestion

La *Wet digestion* o *Acid digestion* è un metodo che implica la decomposizione della matrice organica tramite l'aggiunta di una miscela di acidi forti/miscela di acidi e ossidanti, all'interno di un recipiente che verrà riscaldato. I reagenti comunemente utilizzati sono HNO₃, H₂SO₄ o H₂O₂.

La wet digestion si realizza in due diverse procedure: sistema aperto/chiuso o decomposizione tramite forno a microonde (Chao e Sanzalone 1992).

Nel sistema aperto, la dissoluzione avviene tramite riscaldamento del campione, miscelato ad acido, su piastra calda. Quando la miscela campioni/acidi raggiunge l'incipiente secchezza, si aggiunge una nota quantità di acido e poi si diluisce, fino ad ottenere un certo volume noto. In alcuni casi è necessario un ulteriore ciclo, con aggiunta di acido e successiva evaporazione su piastra, per ottenere una soluzione più limpida.

Nella dissoluzione del campione tramite forno microonde, invece, il riscaldamento della miscela campioni/acidi avviene all'interno di contenitori ben sigillati e posti all'interno di un forno microonde, che può raggiungere temperature di circa 300 °C e pressioni dell'ordine di 800 psi.

Questo tipo di sistema permette di ridurre il tempo di digestione, i rischi di contaminazione, di utilizzare meno acidi ed evitare la perdita di elementi volatili. Tutti

questi vantaggi sono dovuti al riscaldamento diretto delle componenti e all'uso di alte pressioni, che permettono di aumentare il punto di ebollizione dell'acido, facilitando così la decomposizione dei campioni (Chao e Sanzalone 1992) (De La Guardia e Gonzalez 2013).

Considerando che nel presente studio sono stati analizzati tre tipologie di campioni (suolo, uva, vino), sono state adottate tre diverse procedure di trattamento.

Suolo

Per la caratterizzazione dei campioni di suolo sono stati adottati due diversi trattamenti, in funzione della tecnica scelta (XRF, ICP-MS).

Il trattamento per l'analisi in XRF ha previsto la seguente procedura. I campioni di suoli sono stati essiccati, in forno, a 105 °C e in seguito frantumati con il frantoio o pressa idraulica e polverizzati, attraverso un mulino a vibrazione con giara in agata. Dopo la macinazione sono stati posti in una muffola ad una temperatura di 500-550 °C, per circa 24 h, così da rimuovere la sostanza organica mediante calcinazione. In seguito, sono state realizzate delle pasticche di polvere pressata su supporto di acido borico, con l'utilizzo di una pressa idraulica e di uno stampo cilindrico. La L.O.I. (*loss on ignition*) di ogni campione è stata determinata calcolando la perdita di peso (0,5 g di campione calcinato) riportata, dopo il trattamento termico in muffola, ad una temperatura di 1000 °C.

Per analizzare il suolo in ICP-MS sono stati utilizzati i campioni calcinati a 500-550 °C, per eliminare la sostanza organica e trattati secondo il metodo *wet digestion in sistema aperto su piastra calda*. È stata prelevata una quantità pari a circa 0.20 g di suolo, accuratamente pesata e posta poi all'interno di un becher in teflon. Nella prima fase sono stati aggiunti 3 ml di HNO₃ (acido nitrico concentrato 65% Merck Suprapur) e 6 ml di HF (acido fluoridrico concentrato a 40% Merck Suprapur).

Per una migliore omogeneizzazione, la miscela campione/acidi è stata sottoposta ad un trattamento di ultrasuoni, per circa 1 ora.

In seguito, i becher sono stati messi su una piastra a 180-200 °C, per circa 4-5 ore. Una volta raggiunta l'incipiente secchezza, è stato necessario aggiungere 3ml di HNO₃ e 3ml di

HF al composto e sottoporlo nuovamente ad ultrasuoni per circa 1 ora. Alla fine, i becher sono stati riposizionati sulla piastra e, una volta raggiunta di nuovo l'incipiente secchezza, sono stati aggiunti 4 ml di HNO₃. A completa dissoluzione, il campione è stato ripreso con 2 ml di HNO₃ e qualche millilitro di H₂O.

La preparazione si è conclusa portando, infine, a volume il composto in un matraccio da 100 ml con acqua milliQ®.

In ogni soluzione è stato inserito uno standard interno multi-elementare, costituito da Re, Rh, In e Bi a concentrazione di 10 ppb (Fig.15).

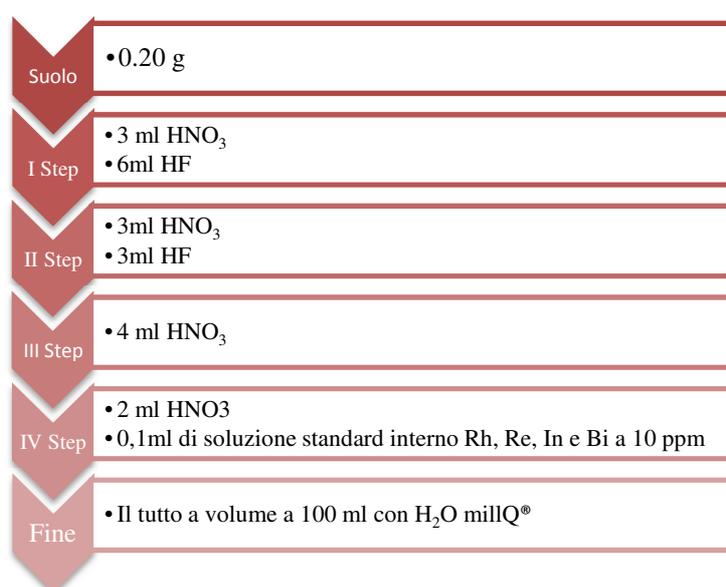


Fig. 15 Schema descrittivo del procedimento di dissoluzione del suolo

Uva

I campioni d'uva, prima del trattamento di dissoluzione, sono stati posti all'interno di un contenitore in plastica e lavati con acqua milliQ®, facendo attenzione a non ledere le bacche per evitare una fuoriuscita del succo.

Dopo la fase di lavaggio, i campioni sono stati separati in due parti, utilizzando una centrifuga: il succo d'uva e una componente solida, formata da buccia, polpa e semi, denominata "residuo solido". Anche nel processo di dissoluzione dei campioni d'uva è stato utilizzato un metodo di trattamento di *wet digestion in sistema aperto*.

Succo

La parte del *succo d'uva* è stata accuratamente pesata all'interno di un becher di teflon, con una quantità pari a circa a 4 ml. Nel primo step, 3 ml di HNO₃ (acido nitrico concentrato 65% Merck Suprapur) e 3 ml di H₂O₂ (acqua ossigenata concentrato 30% Merck Suprapur) sono stati aggiunti al succo d'uva. La miscela campione/acidi, poi, è stata sottoposta ad un trattamento ad ultrasuoni per circa un'ora, per omogeneizzare il composto e favorire l'azione dell'acido. Successivamente, la miscela è stata messa su piastra, a temperatura di 110-140 °C per 3-4 ore e fatta evaporare, fino ad incipiente secchezza. Nel secondo step, il composto è stato ripreso con 2 ml di HNO₃ e qualche millilitro di H₂O. Infine, la miscela è stata portata a volume in un matraccio da 100 ml, con acqua milliQ®. In ogni soluzione è stato inserito uno standard interno multi-elementare, costituito da Re, Rh, a concentrazione di 10 ppb, per il controllo e la correzione della deriva strumentale (Fig.16).

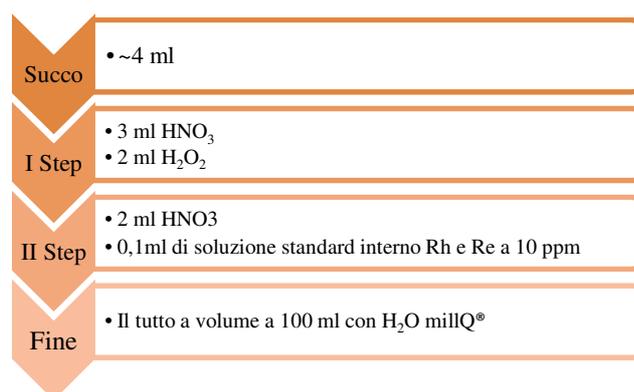


Fig. 16 Schema descrittivo del procedimento di dissoluzione del succo

Residuo Solido

Il residuo solido è stato diviso in due aliquote: uno come “*Fresh Weight*”, con sigla FW (campione umido), l'altro come “*Freezy-Drying*”, con sigla FD (campione secco). Il “*fresh weight*” indica il campione tal quale, mentre i campioni FD prevedono una particolare procedura. La parte FW è stata sottoposta direttamente a trattamento wet digestion, mentre la parte FD è stata prima liofilizzata e poi trattata con il medesimo metodo. Il processo di liofilizzazione o “*Freeze Drying*”, infatti, consiste nella disidratazione del campione,

condotta a bassa temperatura (-30, -40 °C) e sottovuoto, in modo da lasciare inalterata la struttura e le proprietà chimiche. I campioni sono stati inseriti in appositi contenitori, pesati ed inseriti nel liofilizzatore, per un ciclo di 72h, al fine di ottenere un campione secco. I campioni liofilizzati, in seguito, sono stati omogenizzati tramite un mortaio d'agata.

Ad entrambi i gruppi (FW, FD) è stato applicato lo stesso trattamento chimico: *wet digestion in sistema aperto su piastra calda*. Dai campioni FW è stata prelevata una quantità pari a circa 2.5 g, a garanzia di una buona rappresentatività anche in presenza di una certa eterogeneità, mentre solo 0.5 g per la frazione da FD, la quale risulta essere ben più omogenea.

Prima di sottoporre il composto al trattamento ad ultrasuoni (circa 1-2 ore) per l'omogeneizzazione del campione, la miscela residuo solido/acidi è stata trattata con 4 ml di HNO₃ (acido nitrico concentrato 65% Merck Suprapur) e 3 ml di H₂O₂ (acqua ossigenata Merck Suprapur). I becher, in seguito, sono stati messi su piastra a 150-180 °C, per circa 3-4 ore. Nella decomposizione del residuo è stato necessario un successivo step, rispetto alla dissoluzione del succo, con aggiunta di 3 ml di HNO₃. Anche in questo caso, dopo alcune ore, raggiunta l'incipiente secchezza, il residuo solido è stato ripreso con 2 ml di HNO₃ e qualche mml di H₂O milliQ®.

Come nel caso precedente, il trattamento si è concluso portando a volume la miscela in un matraccio da 100 ml con acqua milliQ®, previo inserimento della soluzione di standard interno (Fig. 17).

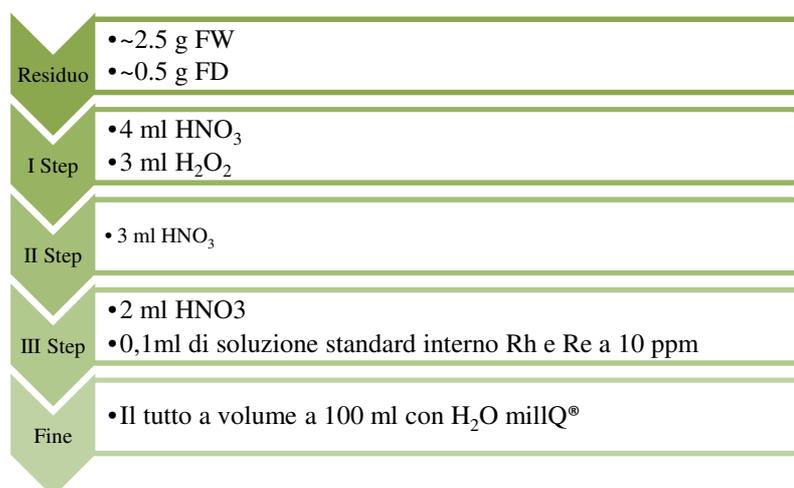


Fig. 17 Schema descrittivo del procedimento di dissoluzione del residuo.

Vino

Per quanto riguarda le analisi in ICP-MS del vino, i campioni sono stati semplicemente diluiti. La procedura di diluizione ha previsto 1 ml di campione, 8 ml di acqua acidificata (acqua milliQ con 2% di HNO₃ concentrato 65% Merck Suprapur) e 1 ml di standard interno multi-elementare costituito da Re, Rh, a concentrazione di 100 ppb (Fig.18).



Fig.18 Schema descrittivo del procedimento di diluizione del vino

3.3 Tecniche analitiche

La scelta delle tecniche analitiche deve considerare diversi fattori: (a) concentrazione dell'analita nel campione, (b) caratteristiche fisico-chimiche del campione, (c) quantità disponibile del campione (d) costo, (e) disponibilità strumentale e (f) tempo. In considerazione di tali fattori, le tecniche analitiche, di norma utilizzate per la caratterizzazione degli alimenti, sono: cromatografia liquida, gas cromatografia, spettroscopia infrarossa, UV-Vis, risonanza magnetica nucleare (NMR), calorimetria differenziale a scansione (DSC), FAAS (flame atomic absorption spectrometry), ETAAS (electrothermal atomic absorption spectrometry), ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry), ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) (De La Guardia e Gonzalez 2013).

Le tecniche analitiche utilizzate, in questo studio, sono: l'XRF (*X-Ray Fluorescence*), per la determinazione degli elementi maggiori, dei minori e di una parte di elementi in traccia dei campioni di suolo; l'ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry), per la determinazione degli elementi in traccia ed ultra-traccia per i campioni di suolo, di uva (succo e residuo solido) e di vino.

Lo strumento utilizzato per l'analisi XRF è uno spettrometro a dispersione di lunghezza d'onda "ARL Advant-XP", che ha permesso la determinazione degli elementi maggiori e minori, espressi come percentuale in peso del relativo ossido (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5) e dei seguenti elementi in traccia riportati in ppm (parti per milione): Ba, Ce, Co, Cr, La, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr, Cu, Ga, Nd, S, Sc.

<i>Elemento</i>	<i>Abbondanza naturale (%)</i>	<i>Isotopo</i>	<i>STD mode</i>	<i>CCT</i>	<i>KED</i>	<i>Elemento</i>	<i>Abbondanza a naturale (%)</i>	<i>Isotopo</i>	<i>STD Mode</i>	<i>CCT</i>	<i>D</i>
<i>Li</i>	92.41	7	X			<i>Cd</i>	12.80	111	X		
<i>B</i>	80.1	11	X			<i>Sn</i>	24.22	118	X		
<i>Na</i>	100	23		X		<i>Ba</i>	11.23	137	X		
<i>Mg</i>	78.99	24		X		<i>La</i>	99.91	139	X		
<i>Al</i>	100	24	X			<i>Ce</i>	88.45	140	X		
<i>K</i>	93.25	39			X	<i>Pr</i>	100	141	X		
<i>Ca</i>	96.94	40		X		<i>Nd</i>	17.2	146	X		
<i>V</i>	99.75	51			X	<i>Sm</i>	14.99	147	X		
<i>Cr</i>	83.79	52			X	<i>Eu</i>	52.19	153	X		
<i>Mn</i>	100	55	X			<i>Gd</i>	15.65	157	X		
<i>Fe</i>	91.75	56			X	<i>Tb</i>	100	159	X		
<i>Co</i>	100	59	X			<i>Dy</i>	24.90	163	X		
<i>Ni</i>	26.22	60			X	<i>Ho</i>	100	165	X		
<i>Cu</i>	30.83	65	X			<i>Er</i>	33.61	166	X		
<i>Zn</i>	18.75	68	X			<i>Tm</i>	100	169	X		
<i>Ga</i>	60.10	69	X			<i>Yb</i>	21.83	172	X		
<i>As</i>	100	75			X	<i>Lu</i>	97.41	175	X		
<i>Rb</i>	72.17	85	X			<i>Hf</i>	27.28	178	X		
<i>Sr</i>	82.58	88	X			<i>Ta</i>	99.98	181	X		
<i>Y</i>	100	89	X			<i>Tl</i>	70.47	205	X		
<i>Zr</i>	51.45	90	X			<i>Pb</i>	52.4	208	X		
<i>Nb</i>	100	93	X			<i>Bi</i>	100	209	X		
<i>Mo</i>	15.92	95	X			<i>Th</i>	100	232	X		
<i>Ag</i>	51.84	107	X			<i>U</i>	99.27	238	X		

Tab.6 Tabella riassuntiva degli elementi determinati tramite ICP-MS riportante il numero di massa dell'isotopo, l'abbondanza naturale e la modalità di lettura (standard mode, con CCT e con CCT più KED, Kinetic Energy Discrimination)

Per quanto riguarda le analisi in ICP-MS, invece, è stato utilizzato uno spettrometro Serie X, della Thermo Electron Corporation, dotato di CCT® (Collisional Cell Technology), che permette il controllo e la riduzione delle interferenze spettrali.

Ogni campione è stato analizzato due volte. Nella prima fase si sono determinati i seguenti elementi: Li, B, Na, Al, K, Rb, Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Fe, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Mo, Ag, Cd, Sn, Tl, Pb.

Nella seconda, sono state determinate le concentrazioni di elementi, solitamente utilizzate per la caratterizzazione petrologica, tra i quali le REE: Rb, Sr, Y, Zr, Nb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U.

La Tabella 6 riporta, per ogni elemento, l'isotopo analizzato e la modalità di lettura (standard mode, con CCT e con CCT più KED, Kinetic Energy Discrimination), per determinarne la concentrazione.

3.4 Approccio metodologico per il trattamento dei campioni

Nel trattamento dei campioni di residuo solido si è cercato di stabilire una relazione fra i risultati ottenuti sui campioni FW e FD, per verificare una possibile corrispondenza fra il contenuto d'acqua del campione ed il rapporto fra le concentrazioni nelle due aliquote (FD ed FW). Com'era possibile prevedere, i risultati dei due set di analisi hanno evidenziato che i campioni FD sono più concentrati rispetto agli omologhi FW.

Se consideriamo un diagramma cartesiano e riportiamo in ascissa gli elementi ed in ordinata le rispettive concentrazioni, si nota che i campioni (FD e FW) sono distanziati da una certa distanza (Fig.19).

Tale distanza media, espressa come ΔDr , è uguale al rapporto

$$\Delta Dr = \frac{\frac{C_{x_{iFD}} + \dots + C_{x_{nFD}}}{C_{x_{iFW}} + \dots + C_{x_{nFW}}}}{n} \pm \sigma$$

dove, per ogni campione:

ΔDr è la media dei rapporti delle concentrazioni degli elementi nei campioni FD e FW;

$C_{x_{iFD}}$ rappresenta la concentrazione dell'elemento i -esimo determinata nel campione FD;

$C_{x_{iFW}}$ rappresenta la concentrazione dell'elemento i -esimo nel campione FW;

n è il numero degli elementi considerati nel calcolo del rapporto medio;

σ è la deviazione standard.

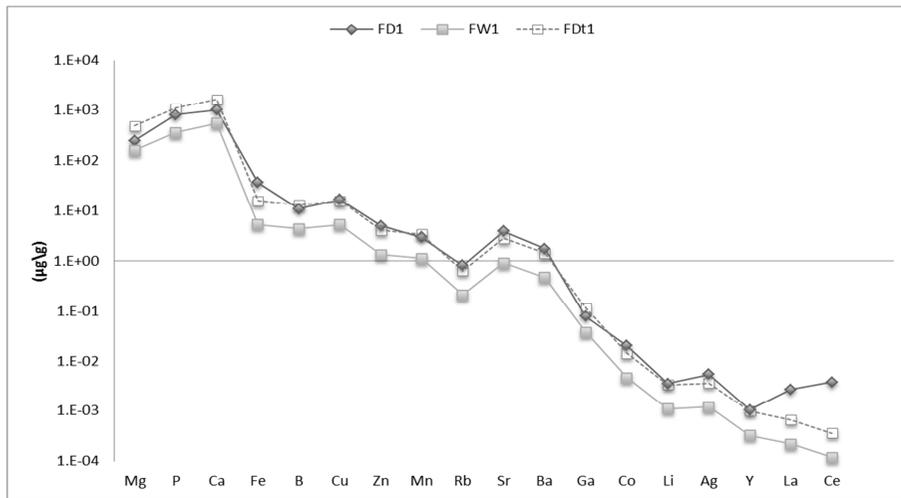
Per ciascun campione il valore di ΔDr , così calcolato, è stato confrontato con la diluizione teorica del campione FW rispetto a FD, prevista sulla base del contenuto d'acqua misurato come perdita in peso, nel processo di liofilizzazione.

$$\Delta Dic = \frac{1}{1 - X_{wi}}$$

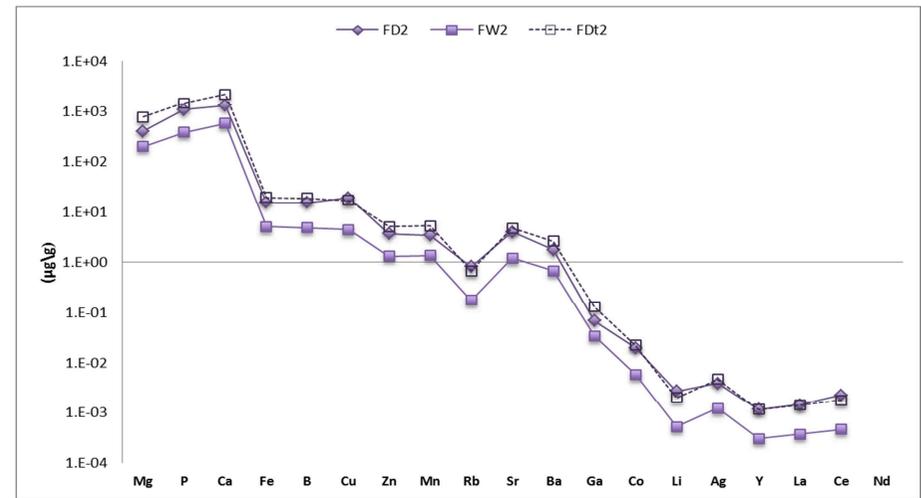
dove:

ΔDic rappresenta il valore per il quale il campione FD è diluito rispetto al corrispettivo FW, in base al contenuto di acqua calcolato;

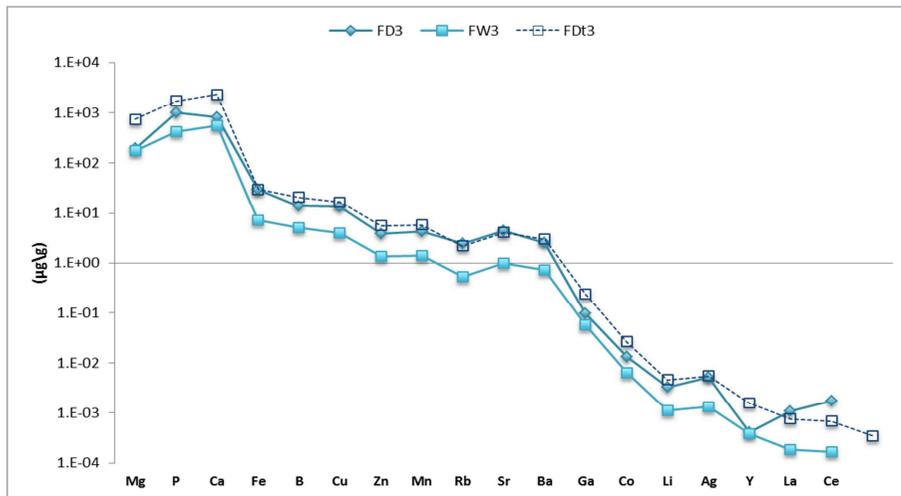
X_w è il contenuto di acqua determinato come perdita in peso durante il processo di liofilizzazione;



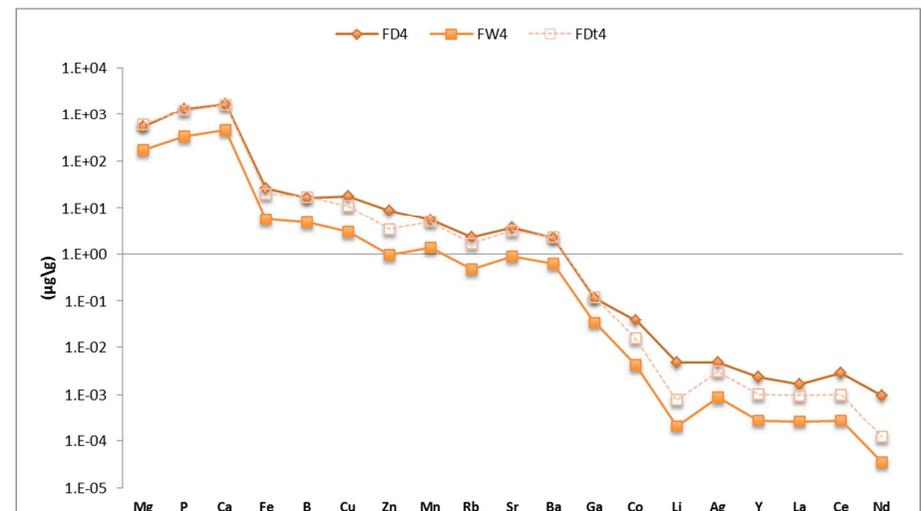
(a)



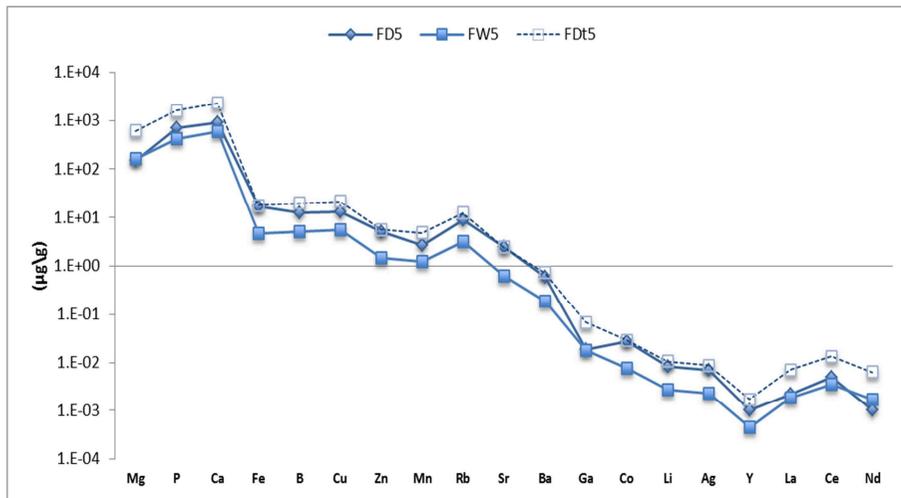
(b)



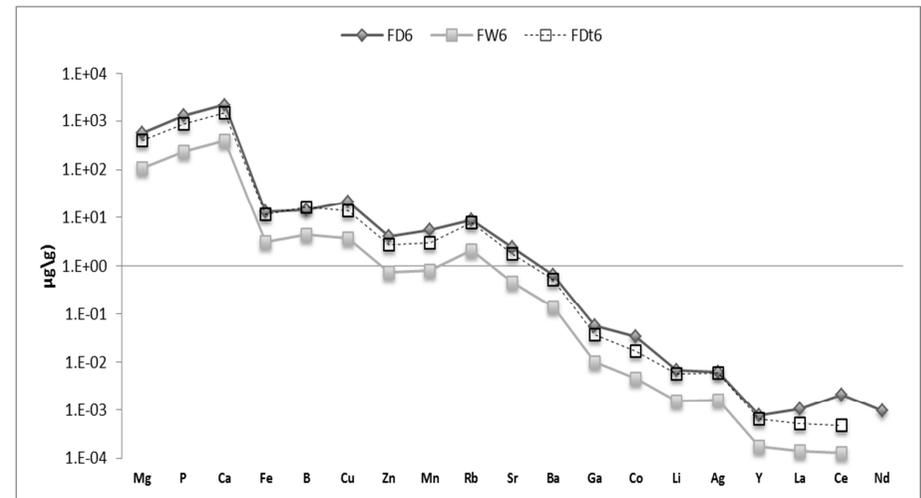
(c)



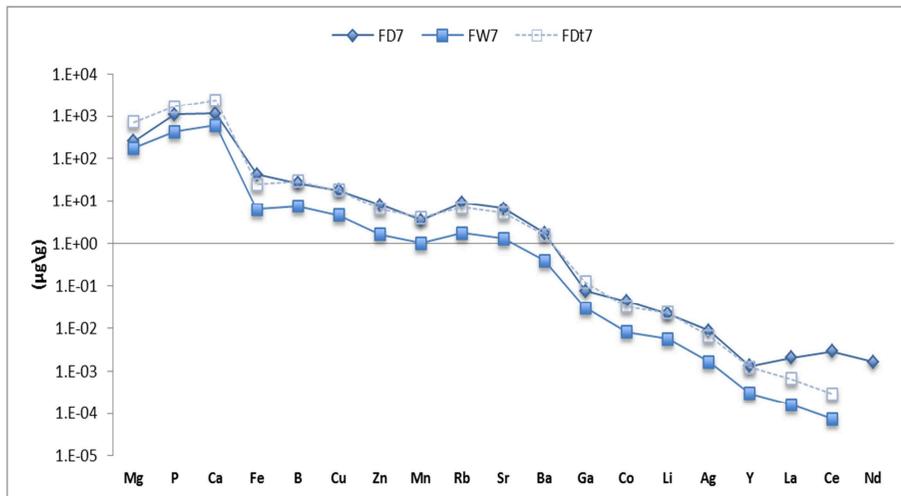
(d)



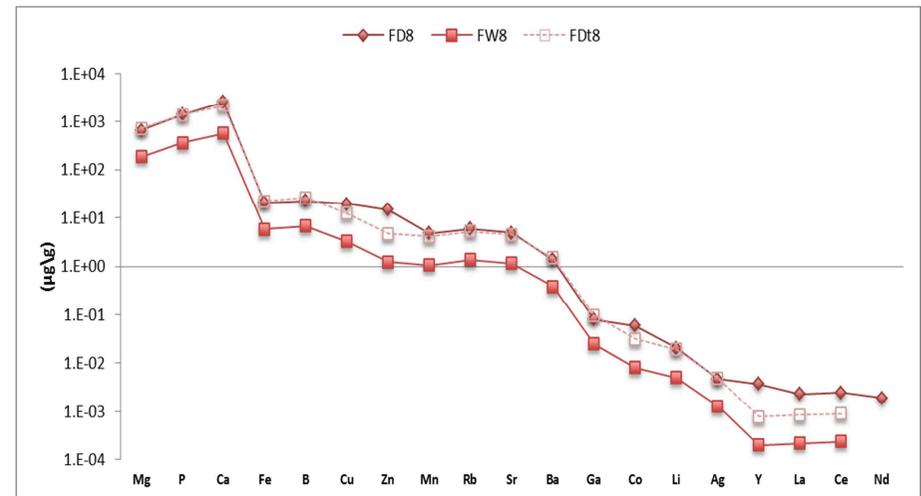
(e)



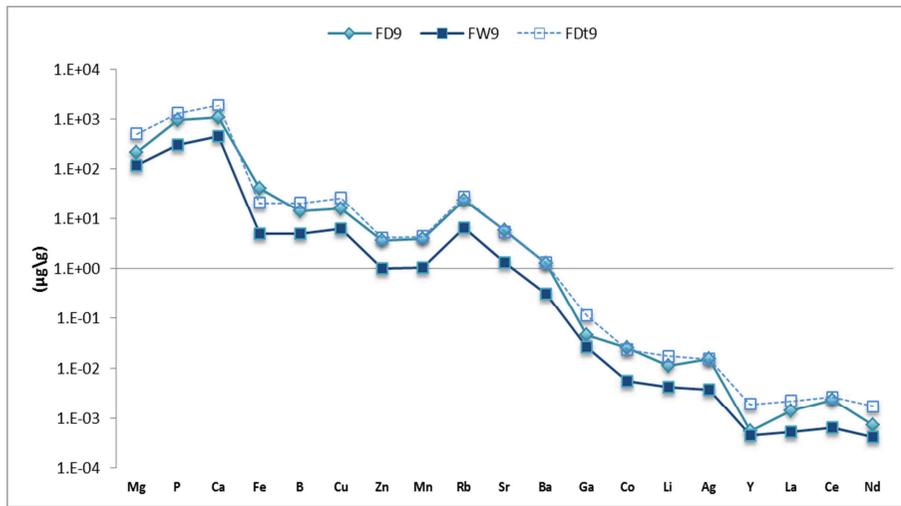
(f)



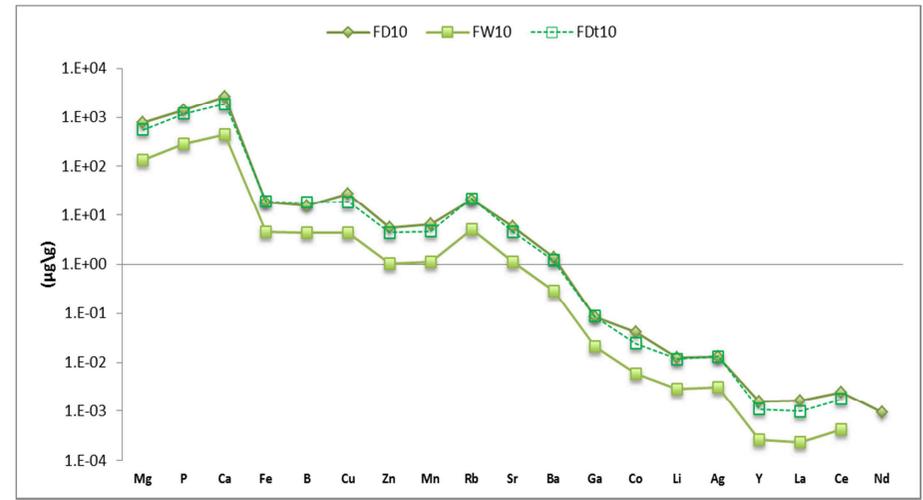
(g)



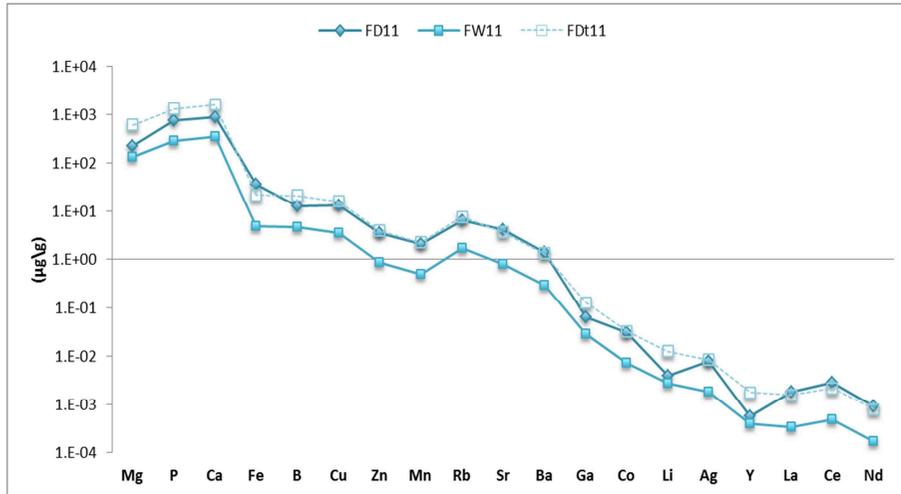
(h)



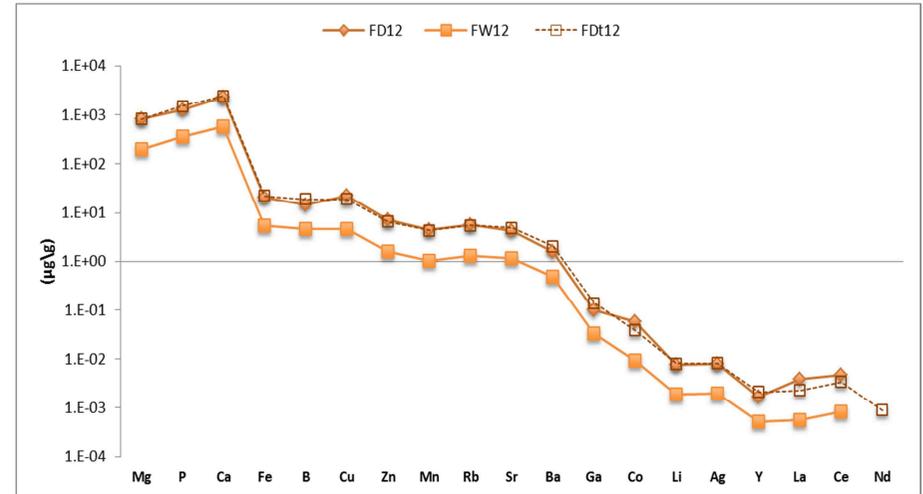
(i)



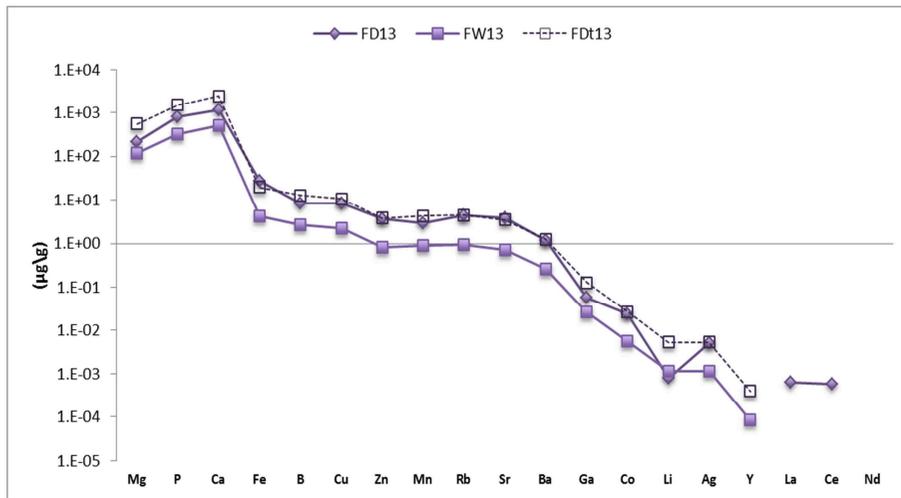
(l)



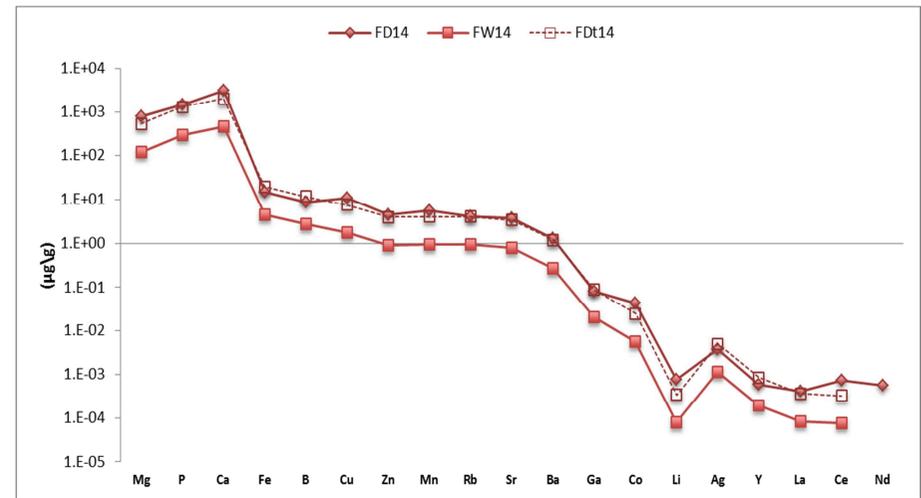
(m)



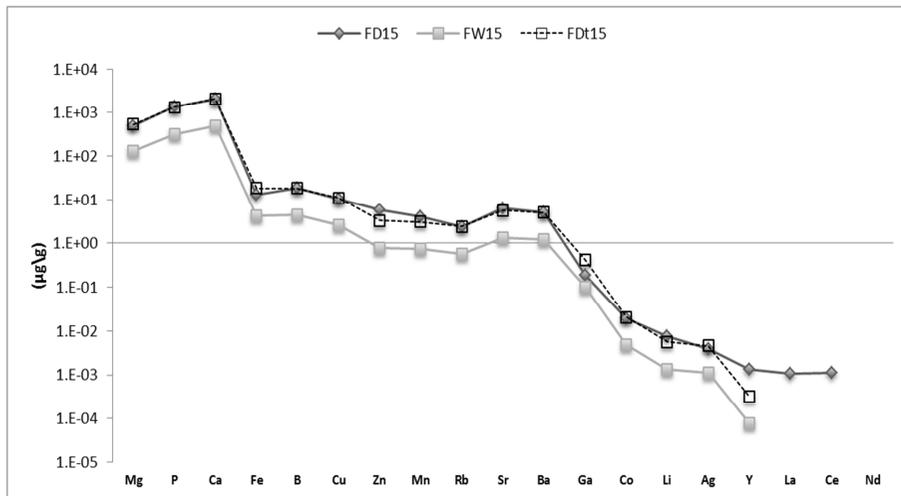
(n)



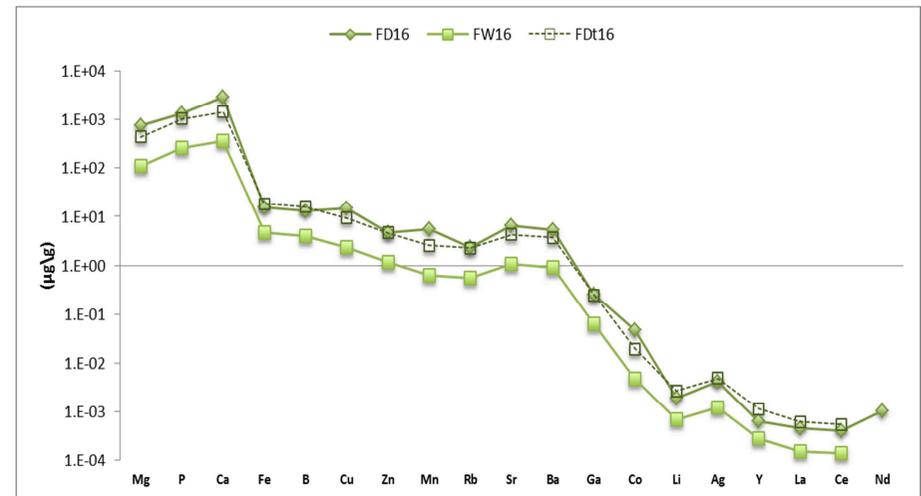
(o)



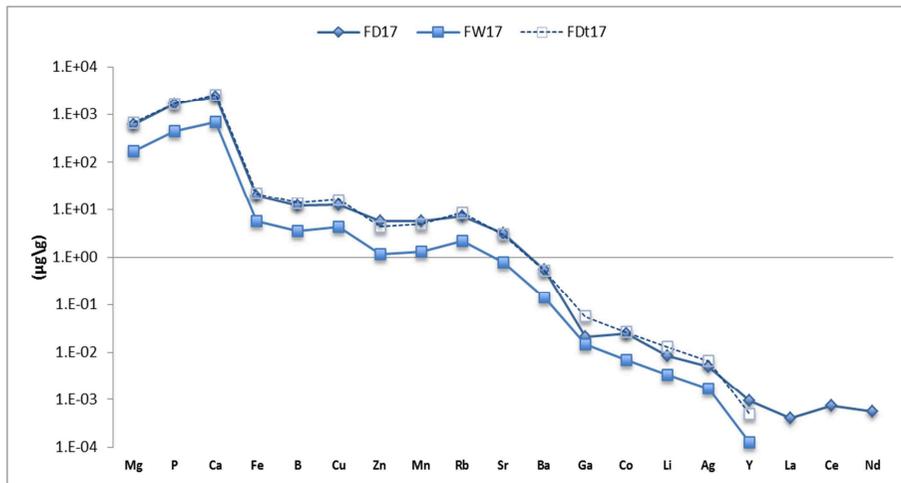
(p)



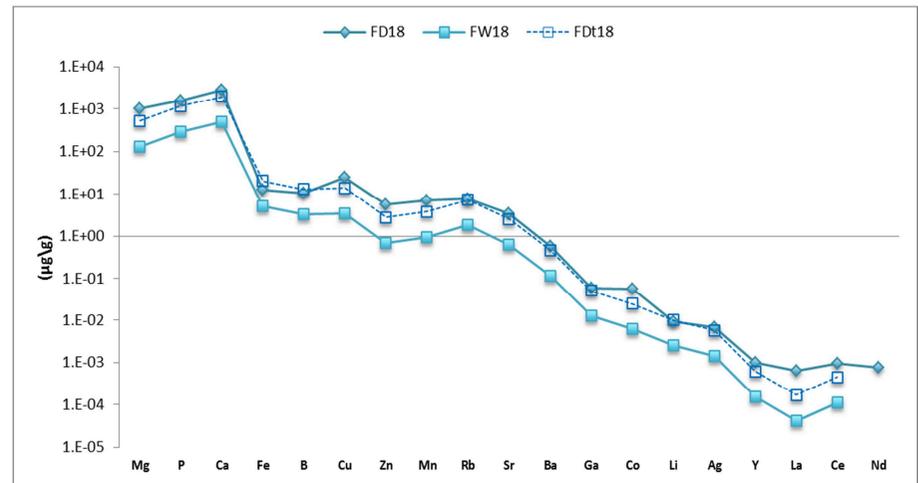
(q)



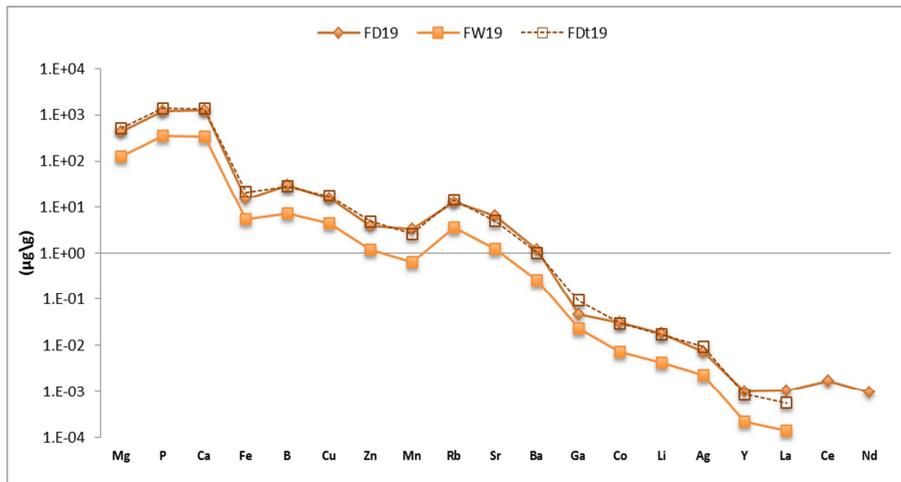
(r)



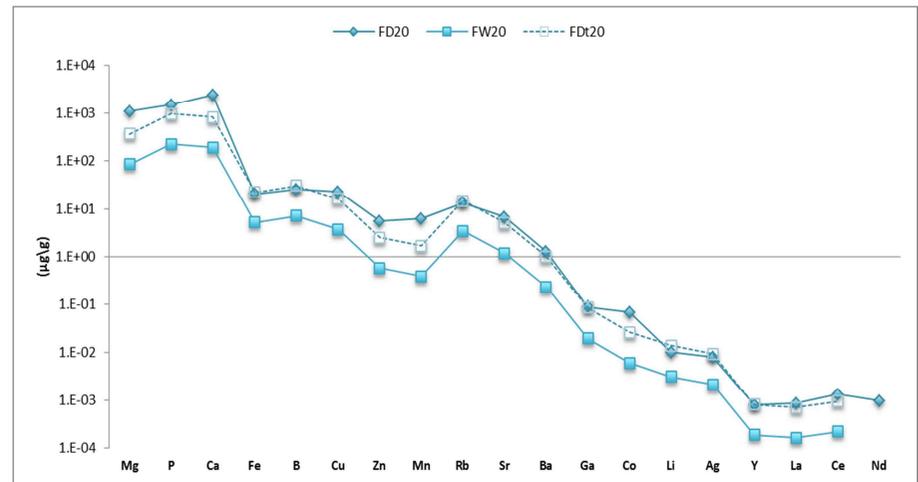
(s)



(t)



(u)



(v)

Fig.19 Rappresentazione grafica dei campioni FW, FD e FD_T

Campione	Xw	Δ Dic	Δ Dr			n.elementi
			x	Dev.St	RSD%	
1	0.67	2.9	3.9	0.6	15.8	10
2	0.74	3.8	3.8	0.6	16.5	10
3	0.76	4.1	3.8	0.5	12.5	10
4	0.72	3.6	3.8	0.3	7.6	10
5	0.74	3.8	3.4	0.3	8.6	8
6	0.73	3.7	4.3	0.5	12.3	9
7	0.75	4.0	3.9	0.6	14.5	9
8	0.74	3.8	4.0	0.5	13.4	13
9	0.76	4.1	3.9	0.5	12.0	10
10	0.76	4.1	4.3	0.5	10.8	10
11	0.78	4.5	4.1	0.5	11.4	10
12	0.76	4.1	4.0	0.5	12.7	15
13	0.79	4.8	4.0	0.6	13.8	10
14	0.77	4.3	4.3	0.7	17.1	11
15	0.76	4.1	4.0	0.5	11.4	13
16	0.75	4.0	3.9	0.5	12.7	8
17	0.74	3.8	3.8	0.5	12.2	15
18	0.75	4.0	4.0	0.7	17.9	9
19	0.75	4.0	4.0	0.5	13.6	18
20	0.77	4.3	4.0	0.5	11.6	8

Tab. 7 Rapporto tra FW e Fd, Dev.St Deviazione standard, RSD% deviazione standard relativa, n numero di elementi coinvolti nel calcolo di Δ Dr

Come evidenziato dalla Tabella 7, è possibile osservare una correlazione tra i valori X_w e ΔDic : quando il campione i -esimo, dopo il processo di liofilizzazione, mostra una perdita di acqua ($X_w\%$) del $\sim 75\%$, il corrispettivo ΔDic presenta valori pari a ~ 4 , ovvero la quarta parte dell'unità ($1/4$), corrispondente, quindi, al 25% . Ad esempio, nel campione 19, al valore di X_w pari a 0.75 (perdita di acqua) corrisponde 4 di ΔDic .

Considerando i valori ΔDr_i , calcolati rispetto alla concentrazione degli elementi, e quelli ΔDic , calcolati rispetto alla perdita di acqua, si osserva che entrambi i risultati si approssimano solitamente a circa 4. In funzione, quindi, del rapporto delle concentrazioni degli elementi nei campioni, è possibile ottenere informazioni relative alla diluizione del campione stesso.

Al fine di valutare l'affidabilità del metodo, è stato calcolato un *Fresh Dry Teorico*, dato da $FD_T = FW \times \Delta Dic$. Osservando i grafici (Fig.18), si può notare come il pattern di distribuzione del campione FD_T segue lo stesso andamento del campione FD . In questo modo, considerando il coefficiente di diluizione ΔDic , è possibile ottimizzare i risultati ottenuti dalle analisi sui campioni FW .

Nella scelta degli elementi da utilizzare per la rappresentazione grafica sono state osservate alcune problematiche, che hanno portato ad un'esclusione, nel calcolo, del rapporto medio di alcuni di essi. Di seguito, si riportano alcune considerazioni sugli elementi esclusi dal calcolo di ΔDr .

Stagno, Tellurio, Antimonio, Piombo, Cadmio

Nel confronto fra i campioni FW e FD , gli elementi Sn , Sb , Pb , Cd , Te , presentano un comportamento discordante nei risultati del rapporto di ΔDr . Un tale comportamento può essere dovuto alla scarsa accuratezza dei dati relativi ai campioni, con concentrazioni degli elementi prossimi ai limiti di rivelabilità del metodo. Questi elementi, infatti, sono presenti a concentrazioni molto basse in entrambe le frazioni, e sono quasi assenti (Sn , Sb) nei campioni FW . Il problema della scarsa accuratezza del dato riguarda, probabilmente, solo la frazione umida, dove gli elementi sono molto diluiti. Ad esempio, il contenuto di Pb nei FW varia, circa, da 1 a 4 ppb. Dunque, nelle soluzioni preparate diluendo il solido circa 40 volte (2.5 grammi di solido disciolto in un volume finale di 100 ml), la concentrazione del

Pb è dell'ordine di poche centinaia di pptr (pg/g), molto prossima al limite di rivelabilità del metodo.

Berillio e Bismuto

Nei due set di analisi, il Berillio e il Bismuto non hanno dato risultati significativi.

Molibdeno e Scandio

Nell'elemento Mo è stato osservato un comportamento sistematico fra il rapporto del campione FD e FW, con valori superiori (15-20) al valore 4 della diluizione teorica calcolata. Nei campioni FW, si nota che i valori delle concentrazioni del Mo si approssimano al limite delle potenzialità strumentali. La sistematicità osservata porterebbe, però, ad escludere un problema analitico. Tale problema si potrebbe spiegare considerando la perdita del campione FW, durante la sua preparazione, e/o la contaminazione del campione FD.

Considerando che la digestione dei campioni FW e FD avviene nelle stesse modalità di preparazione (tipologia e quantità di reagenti, temperatura di reazione, tempo di esposizione sotto cappa), si può escludere la perdita di campione durante la fase di preparazione e ipotizzare una possibile contaminazione in Mo delle frazioni liofilizzate.

Per quanto riguarda lo Sc, invece, è stato osservato un comportamento sistematico, ma con andamento opposto.

In conclusione, la sperimentazione della tecnica di trattamento "wet digestion con sistema aperto", effettuata sugli stessi campioni sia in *Fresh Weight* (FW) sia in *Freezy-Drying* (FD), ha permesso di evidenziare come anche il campione umido (FW) sia ottimale per le analisi in ICP-MS, diversamente da quanto indicato in letteratura, dove il metodo FD è considerato più affidabile per lo studio della territorialità alimentare.

CAPITOLO 4

Risultati e Discussioni

4.1 Analisi granulometriche

Nei campioni di suolo sono state eseguite analisi granulometriche e tessiturali, che hanno permesso di riconoscere una bassa dispersione fra i vari bacini, in relazione anche a diverse profondità di campionamento.

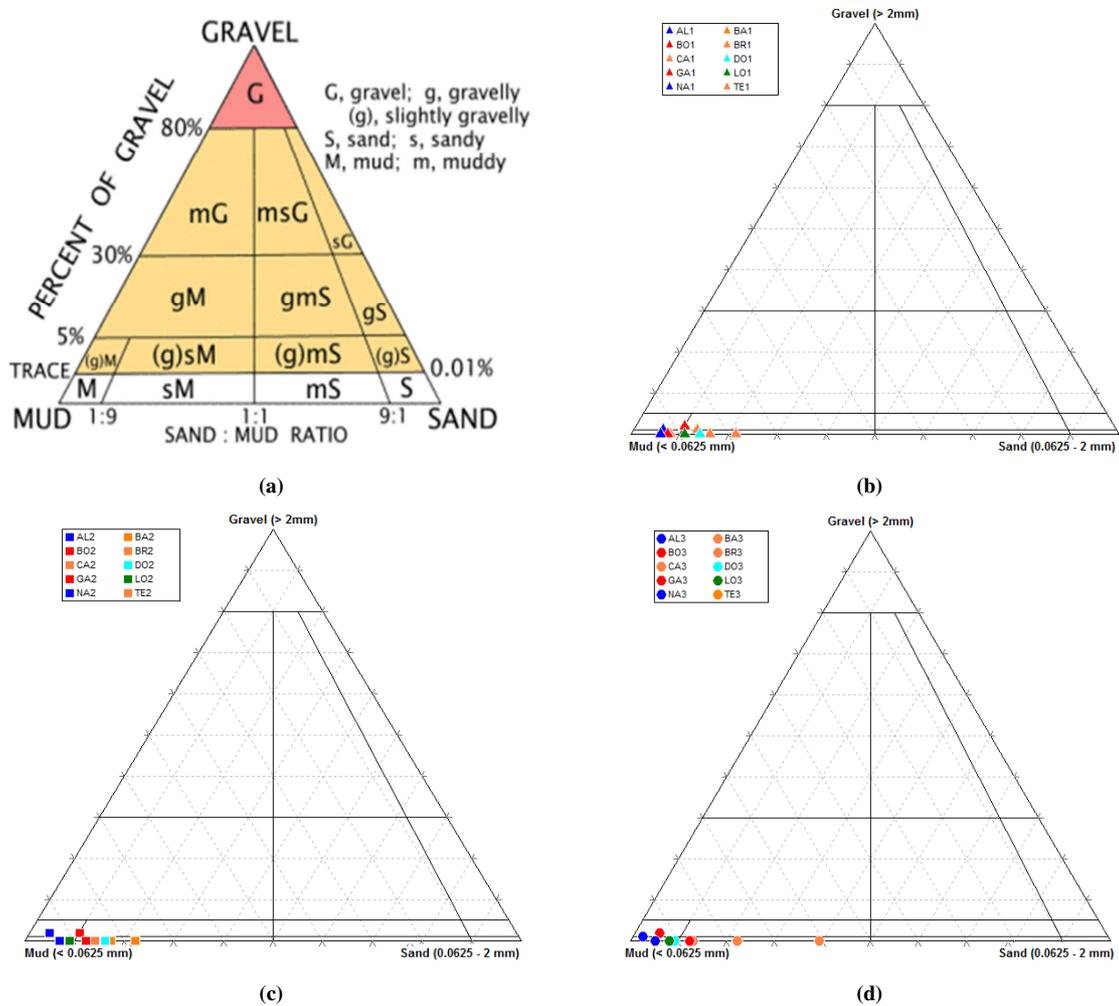


Fig.20 Diagramma ternario classificativo (a) di Folk delle miscele di ghiaia sabbia fango alle diverse profondità (b) 0-20 cm (c) 20-40 cm (d) 40-60 cm

Dal grafico (Fig. 20 b,c,d) possiamo notare che i campioni si dispongono in un range ben delimitato, all'interno dello schema proposto da Folk (1954) e possono essere classificati come suoli, fangosi debolmente sabbiosi o con sabbia.

La percentuale media di fango rilevata è dell' 86.74 %, mentre la percentuale di sabbia è del 12,50 % e la presenza di ghiaia è solo dello 0.76%.

La bassa dispersione granulometrica riscontrata consente di evidenziare che le aree indagate rientrano all'interno dei parametri previsti dall'Art. 9 del disciplinare di produzione della denominazione di origine controllata dei vini «PROSECCO». Tale disciplinare sottolinea il legame dell'ambiente geografico con i suoli delle aree di produzione, che devono presentare una tessitura dominante argillosa-limosa, con buona presenza di scheletro, in modo da garantire il mantenimento e la corretta disponibilità dei macro e microelementi.

Considerando che tutti i vigneti indagati in un'area Mesoclimatica omogenea (ARPA 2011) appartengono ad un unico macro settore, si può affermare che la bassa dispersione delle caratteristiche granulometriche dei suoli garantisce una richiesta idrica, un drenaggio ed una infiltrazione efficace delle acque, favorendo una buona qualità del prodotto.

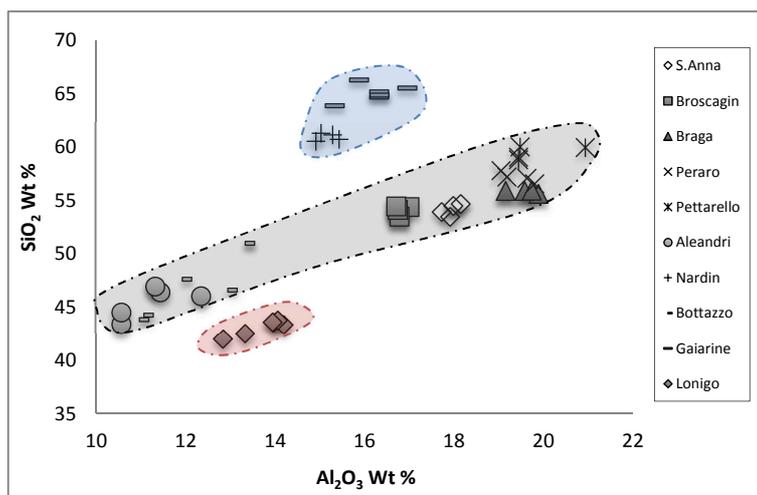
4.2 Analisi XRF dei suoli

Oltre alle analisi granulometriche, sono state condotte analisi in XRF e XRD, per la caratterizzazione dei suoli da un punto di vista chimico-mineralogico ed in ICP-MS, utili alla determinazione dei macro e microelementi essenziali.

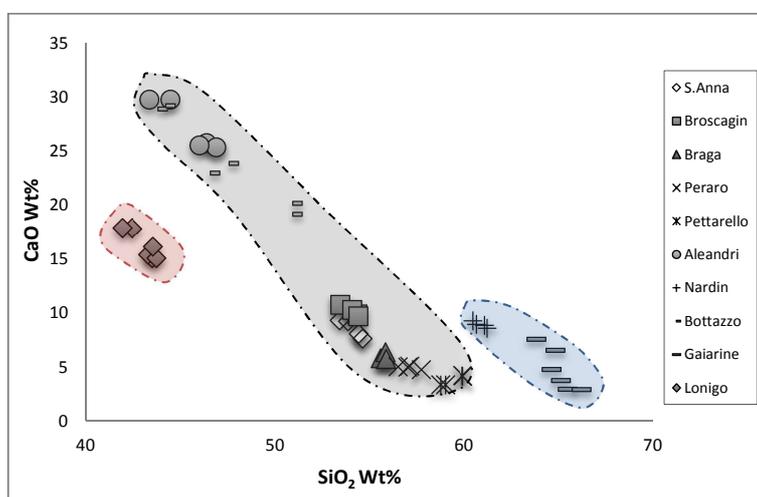
La caratterizzazione geochemica dei suoli è stata realizzata principalmente tramite l'analisi XRF dei campioni, con la realizzazione di diagrammi binari, relativi agli elementi maggiori-minori e ad elementi in traccia, per ottenere informazioni di natura mineralogica e tessiturale.

La composizione degli elementi maggiori nel suolo, è caratterizzata da un'eterogeneità di elementi sialici e carbonatici, che variano geograficamente.

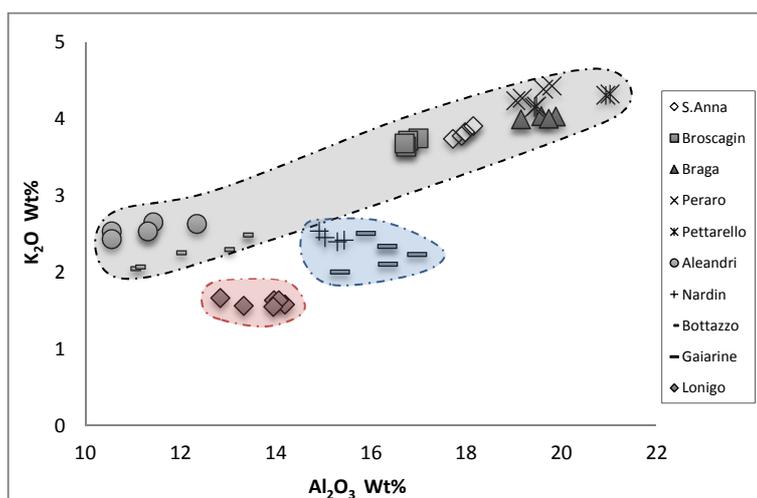
I suoli di alcune aziende (Braga, Gaiarine, Pattarello, Nardini, Broscagin, S.Anna) presentano un alto valore di SiO_2 , insieme ad altri elementi silicatici, come Al_2O_3 , K_2O , (Fig.21a,c), in contrasto con suoli ricchi in CaO (Fig.21b), che è particolarmente abbondante in campioni provenienti dalle aziende Aleandri, Lonigo, Bottazzo.



(a)



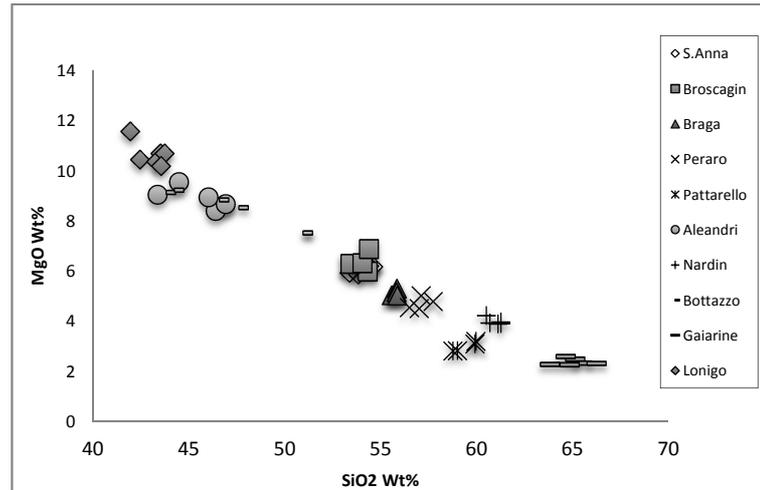
(b)



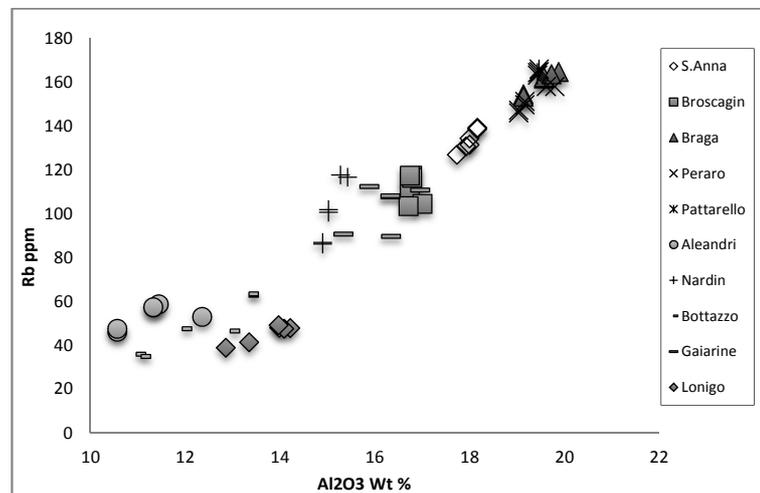
(c)

Fig.21 Diagrammi binari dei suoli delle aree test (a) Al_2O_3 - SiO_2 ; (b) SiO_2 - CaO ; (c) Al_2O_3 - K_2O .

I campioni della Cantina Sociale Lonigo (Fig.22a) suggeriscono un apporto dell'area perimetrale meridionale dei Colli Berici, caratterizzata da una successione vulcano-sedimentaria. Tale successione consiste in sedimenti di piattaforma calcarea, che evolvono verso sud-est a marne bacinali, in cui, nel Paleocene-Oligocene, si sono susseguite numerose eruzioni: colate laviche, depositi vulcanoclastici ed intrusioni sub-vulcaniche (Beccaluva , et al. 2001, Macera, et al. 2003).



(a)



(b)

Fig.22 Diagrammi binari dei suoli delle aree test (a) SiO_2 -MgO;(b) Al_2O_3 -Rb.

I suoli delle aziende Bottazzo e Aleandri risentono della presenza di sedimenti della flessura Pedomontana del Veneto e dei depositi alluvionali della bassa pianura veneta, ricchi in elementi litici, descritti nel diagramma MgO-SiO₂ (Fig.22a).

La correlazione negativa tra CaO-SiO₂% in peso (Fig.21b) è legata, per la maggior parte dei campioni (Broscagin, Braga, S. Anna, Gaiarina, Peraro, Pattarello, Nardin), ad una

diluizione della componente carbonatica nei suoli argillosi. Invece, Aleandri e Bottazzo sono legati a suoli ricchi di minerali carbonatici e dolomitici, Lonigo a minerali sialici.

Analogamente, la correlazione positiva Al_2O_3 - $SiO_2\%$ in peso, per entrambe le popolazioni, è indicatore della presenza di allumosilicati (feldspati/argille) (Fig.21a), confermata dalla relazione esistente tra Al_2O_3 - $K_2O\%$ (Fig.20c) e $Al_2O_3\%$ -Rb (Fig.22b), data dalla presenza di sedimenti fini ad alto contenuto di minerali argillosi (Braga, Pattarello, Peraro).

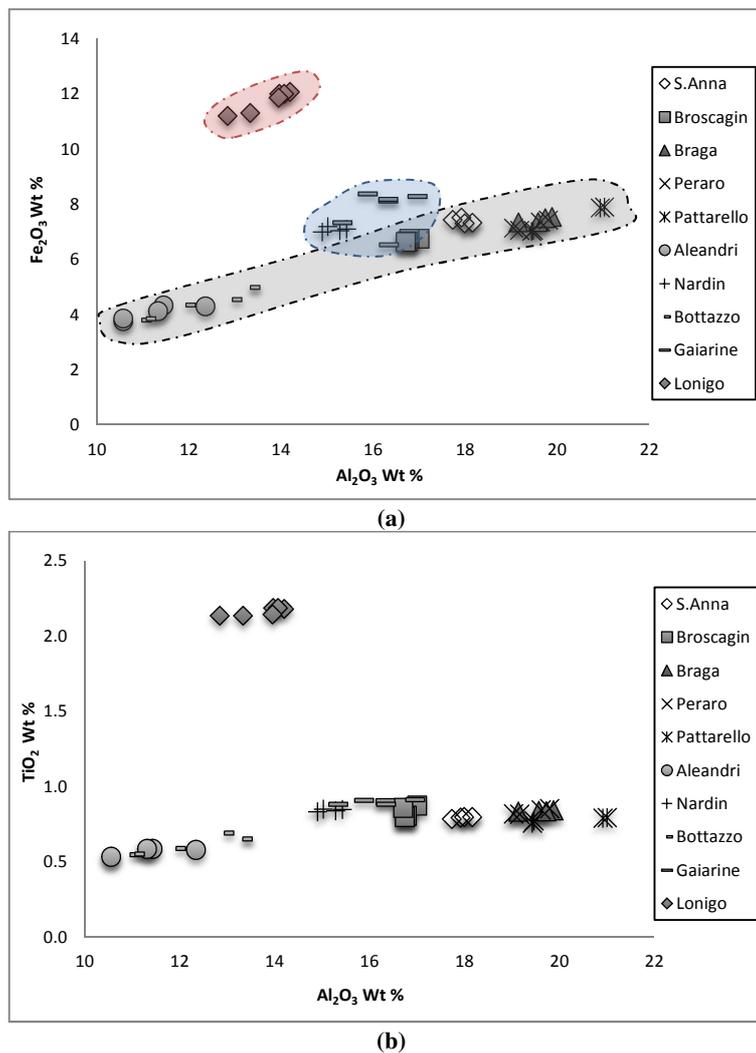


Fig.23 Diagrammi binari dei suoli delle aree test Al_2O_3 - Fe_2O_3 e Al_2O_3 - TiO_2 .

La correlazione positiva tra $Al_2O_3\%$ con $Fe_2O_3\%$ (Fig.23a) e tra $Al_2O_3\%$ con $TiO_2\%$ (Fig.23b), indicano la presenza di una componente tessiturale fine, costituita da minerali argillosi e probabili ossidi e idrossidi di Fe e Al, nei campioni di suolo di S. Anna, Broscagin, Perarao, Pettarello, Nardin, Braga, Gaiarine. Invece, nella zona di Lonigo, tale correlazione indica la presenza di minerali femici.

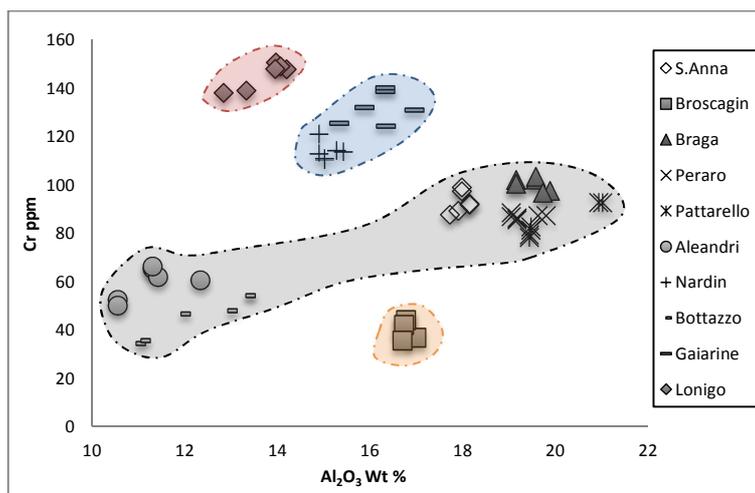


Fig.24 Diagrammi binari dei suoli delle aree test Al_2O_3 -Cr.

Osservando il grafico in Fig.24, Al_2O_3 -Cr, si nota una netta differenza di valori di concentrazioni tra le varie zone. L'elevata concentrazione di Cr è data dai sedimenti delle aree vulcaniche, ricche di minerali femici (Lonigo). Queste caratteristiche influenzano la concentrazione di magnesio e le alte concentrazioni di vanadio (Fig.25).

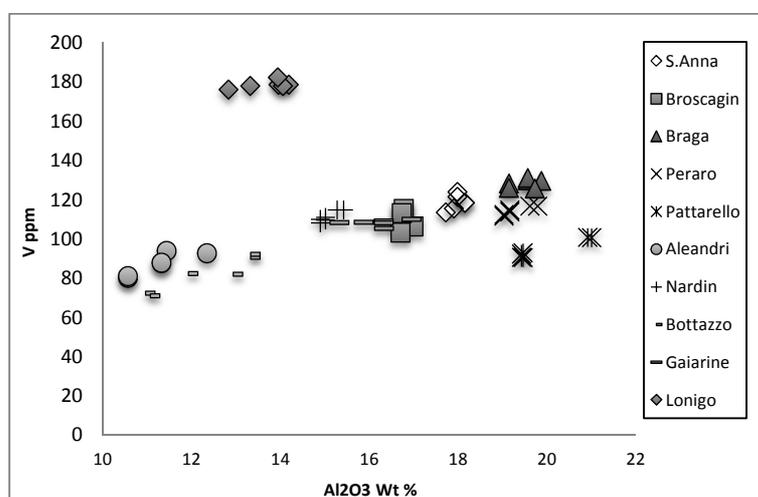
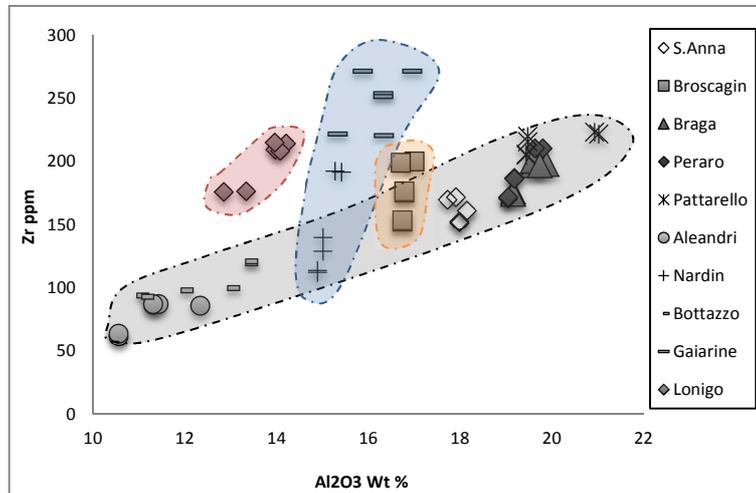


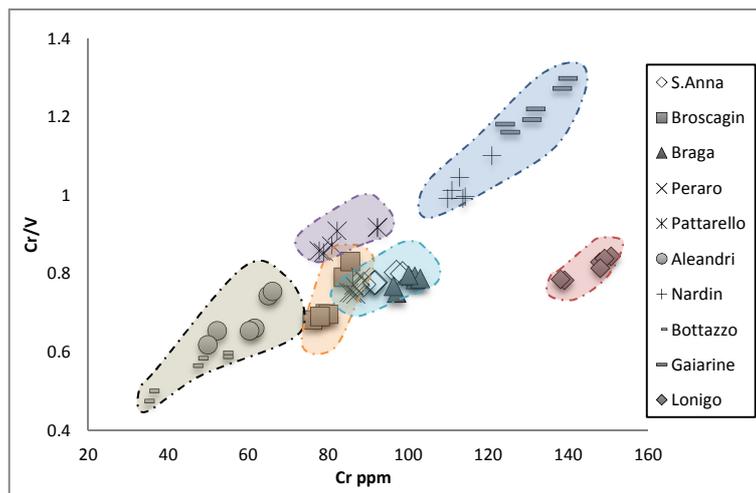
Fig.25 Diagrammi binari Al_2O_3 -V dei suoli delle aree test.

Inoltre, il rapporto Al_2O_3 -Cr, come si nota in Fig.24, permette di discriminare i suoli in base all'origine geografica, e risulta essere un buon indicatore di provenienza dell'area in studio. Diversamente dal grafico Cr- Al_2O_3 , il rapporto V- Al_2O_3 (Fig.25) non discrimina le varie zone, in quanto il vanadio non è dipendente dalla provenienza del sedimento, ma soltanto dalla tessitura. L'abbondanza di Vanadio e Zirconio, in suoli ad alta maturità, indica che questi elementi, immobili all'interno del terreno, resistono ai processi di

dilavamento. Elementi appartenenti alla serie alcalini-terrosi, invece, confermano la presenza di minerali argillosi di origine alluvionale.



(a)



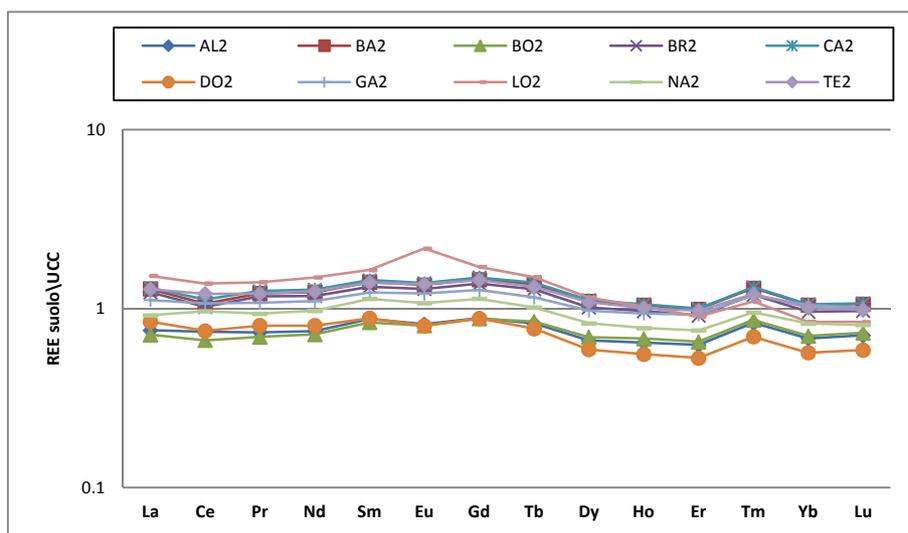
(b)

Fig.26 Diagrammi binari Al_2O_3 -Zr, Cr-Cr/V dei suoli delle aree test

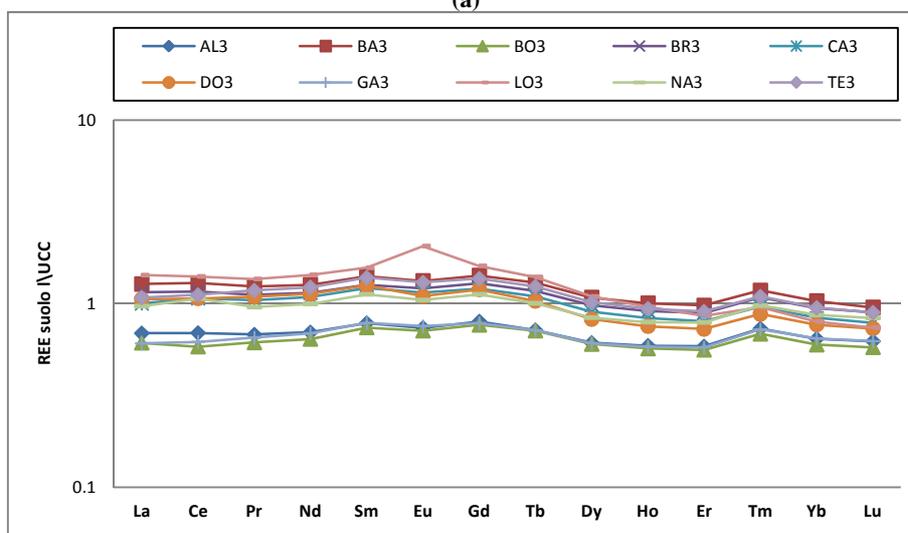
La correlazione Al_2O_3 -Zr (Fig.26a) permette di discriminare le zone in base all'origine geografica del sedimento, confermata dal rapporto Cr- Cr/V (Fig.26b). Considerando la correlazione Cr-Cr/V, si può osservare la suddivisione geografica dei campioni da un punto di vista composizionale nei seguenti gruppi: Gaiarine-Nardin, Lonigo, Pattarello, Aleandri Bottazzo, Broscagin, S.Anna- Braga-Peraro.

4.3 Distribuzione delle Terre Rare nei suoli

Nella rappresentazione delle REE nei suoli, si è deciso di considerare solo le due frazioni 20-40 cm e 40-60 cm. I suoli in esame sono stati normalizzati secondo la crosta continentale superiore (UCC) (Rudnick 2003). La serie dei lantanidi mostra caratteristiche molto simili nelle diverse zone di campionamento, con una distribuzione simmetrica di REE lungo la serie (Fig.27a,b). L'unica differenza si ha nei campioni di suolo di Lonigo, che mostrano un arricchimento in LREE (*Light rare earth element*), un leggero impoverimento in HREE (*High rare earth element*) e un'anomalia positiva in Eu^{2+} . Tale comportamento è giustificato dalla presenza di un suolo di origine vulcanica.



(a)



(b)

Fig.27 Distribuzione delle terre rare (REE) nei suoli nelle due frazioni (a) 20-40 cm, (b) 40-60 cm di campionamento.

4.4 Analisi XRD

Le analisi in XRD¹⁴ (*X-ray powder diffraction*) sono state condotte sui campioni di suolo appartenenti alla facies fangosa con sabbia, relativi alla profondità di 40-60 cm.

Comeford ha evidenziato, infatti, che le argille giocano un ruolo attivo nello scambio cationico all'interno delle dinamiche di trasferimento degli elementi nel sistema acqua-suolo-pianta, lasciando la frazione scambiabile disponibile per l'assorbimento della pianta (Petrini, et al. 2014, Comeford 2005)

Lo strumento utilizzato è un diffrattometro Siemens D500, con radiazione $\text{CuK}\alpha$ (wavelength 1.54 Å), con un cristallo monocromatico di grafite.

Come si evidenzia dalla tabella 8 e dal grafico in Figura 28, le analisi in XRD mostrano le seguenti fasi mineralogiche: Quarzo, Calcite, Dolomite, Feldspati e minerali argillosi (Tab.8) (Illite, Clorite, Muscovite, Montmorillonite) (Petrini, et al. 2014)

Aleandri	Dolomite, Calcite, Quarzo, Illite-muscovite, Clorite, Feldspato
Bottazzo	Dolomite, Quarzo, Calcite, Feldspato, Illite-muscovite, Clorite
Braga	Quarzo, Dolomite, Illite-muscovite, Feldspato, Clorite, Calcite
Broscajin	Quarzo, Illite-muscovite, Dolomite, Feldspato, Calcite, Clorite
Gaiarine	Quarzo, Calcite, Feldspato
Lonigo	Dolomite, Quarzo, Montmorillonite, Calcite, Illite-muscovite
Nardin	Quarzo, Calcite, Dolomite, Illite-muscovite
Pattarello	Quarzo, Dolomite, Illite-muscovite, Clorite, Feldspato, Calcite
Peraro	Quarzo, Illite-muscovite, Feldspato, Dolomite, Clorite, Calcite
S.Anna	Quarzo, dolomite, Feldspato, Illite-muscovite, Calcite, Clorite

Tab.8 Fasi mineralogiche presenti nelle aree in studio

Il Quarzo è il minerale principale nei campioni dei vigneti di Nardin, Gaiarine, Pattarello, Broscajin, Peraro, Braga e S. Anna, mentre in quelli di Bottazzo e Aleandri si ha

¹⁴ Le analisi in XRD sono state condotte in collaborazione con il gruppo di ricerca coordinato dal Prof. Riccardo Petrini nell'ambito del progetto *prosecco nell'area Veneta*

un'abbondanza di dolomite calcite, seguita dal quarzo. Al contrario, nel vigneto di Lonigo, il minerale principale è la dolomite, seguita da quarzo e montmorillonite (Tab.8).

La composizione chimica, caratteristica degli affioramenti del bacino di alimentazione costituiti da sedimenti alluvionali recenti, riflette dunque la mineralogia dei suoli.

In termini di elementi maggiori e in traccia, descritti nel paragrafo 4.2, i suoli riflettono in primo luogo la mineralogia con la silice nel quarzo, seguita da Ca, Al e Mg nelle fasi carbonatiche e silicatiche.

Analogamente, la correlazione Al_2O_3 -Rb (Fig 22b) con l'XRD confermano la presenza dell'illite nella maggior parte dei suoli, tranne per il suolo Gaiarine, e la presenza dell'alluminio legata alle fasi silicatiche (feldspati, minerali argillosi) e alla correlazione Al_2O_3 - SiO_2 .

La presenza della calcite e dolomite conferma le concentrazioni di Ca e Mg osservate all'analisi XRF.

La composizione chimica mineralogica conferma la correlazione ad un suolo ricco di sedimenti alluvionali recenti, provenienti da zone geograficamente diverse, ma non si lega direttamente alla roccia madre sottostante. Quindi, la composizione geochemica dei suoli risulterà variabile e il marker avrà una funzione unicamente caratterizzante, sito per sito.

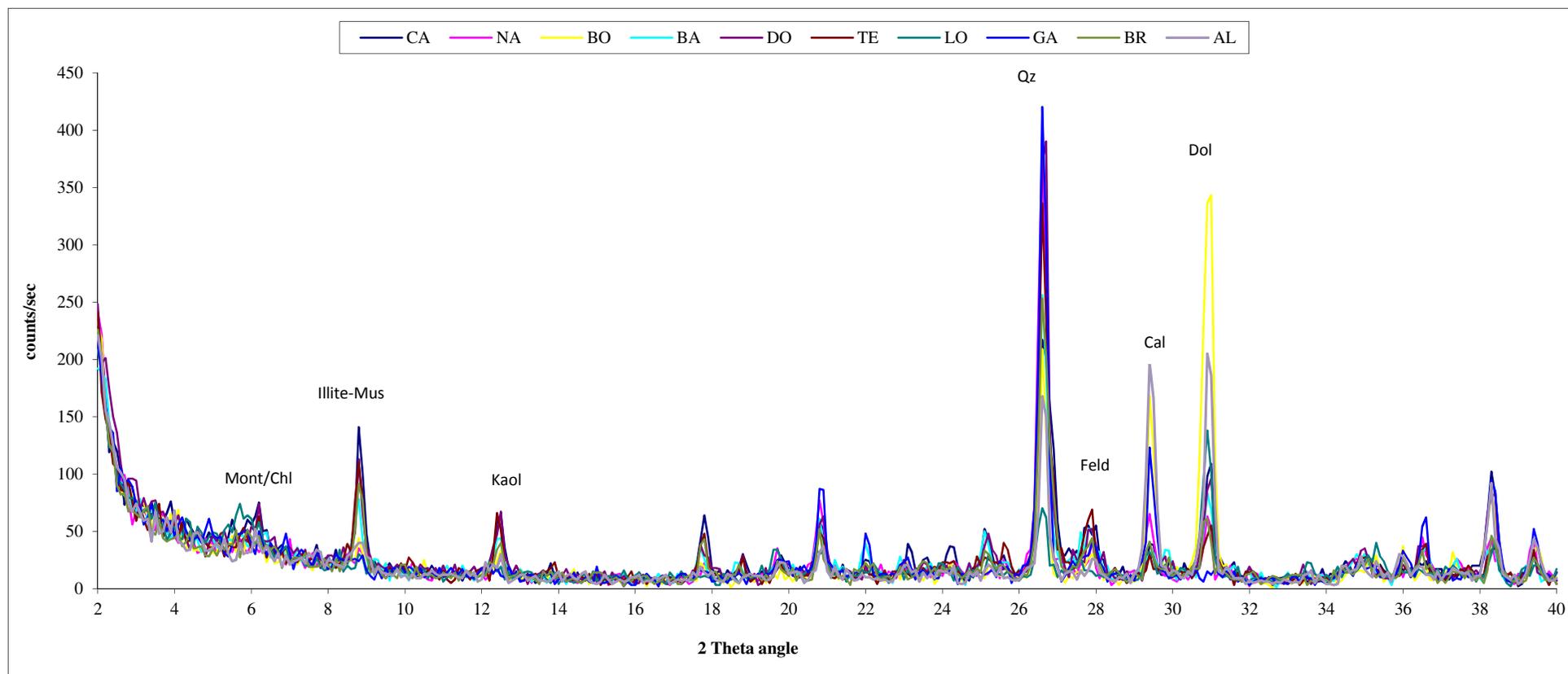


Fig. 28 Spettro XRD dei suoli , profondità 40-60 cm, provenienti da Aleandri (AL),Bottazzo (Bo),Braga (CA) Broscagin (BR),Gaiarine (GA),Lonigo (LO),Nardin (NA),Pattarello (DO),Perarao (TE),S.Anna (CA).Abbreviazioni: mont/Chl: montmorillonite/Chlorite; Illite/mus:illite muscovite; kaol:kaolinite; qz:quarzo; feld: K-feldspato; cal:calcite; dol:dolomite.

4.5 Metalli pesanti nel suolo

Lo studio degli elementi pesanti nei suoli permette di comprenderne la natura e di capire lo sfruttamento antropico, dovuto all'uso di fertilizzanti. Il suolo, infatti, per la propria struttura fisica e composizione chimica, interagisce direttamente nello sviluppo delle radici e influenza il trasporto degli elementi minerali all'uva, tramite l'acqua (Fabiani, et al. 2009).

In alcuni studi, si è visto come le concentrazioni degli elementi pesanti, considerati nocivi per la salute, si accumulano maggiormente nei primi 20 cm di profondità che risultano influenzati dalla contaminazione superficiale dell'ambiente circostante, dall'uso di fertilizzanti e dal contenuto di materia organica (Almeida e Vasconcelos 2003);(Van der Perk, et al. 2004).

Considerando la distribuzione di alcuni elementi (Pb, Cu, V, Ni, Cr, V, Co) con la profondità, sono stati realizzati dei grafici che mettono in relazione la concentrazione della specie chimica e le aree test .

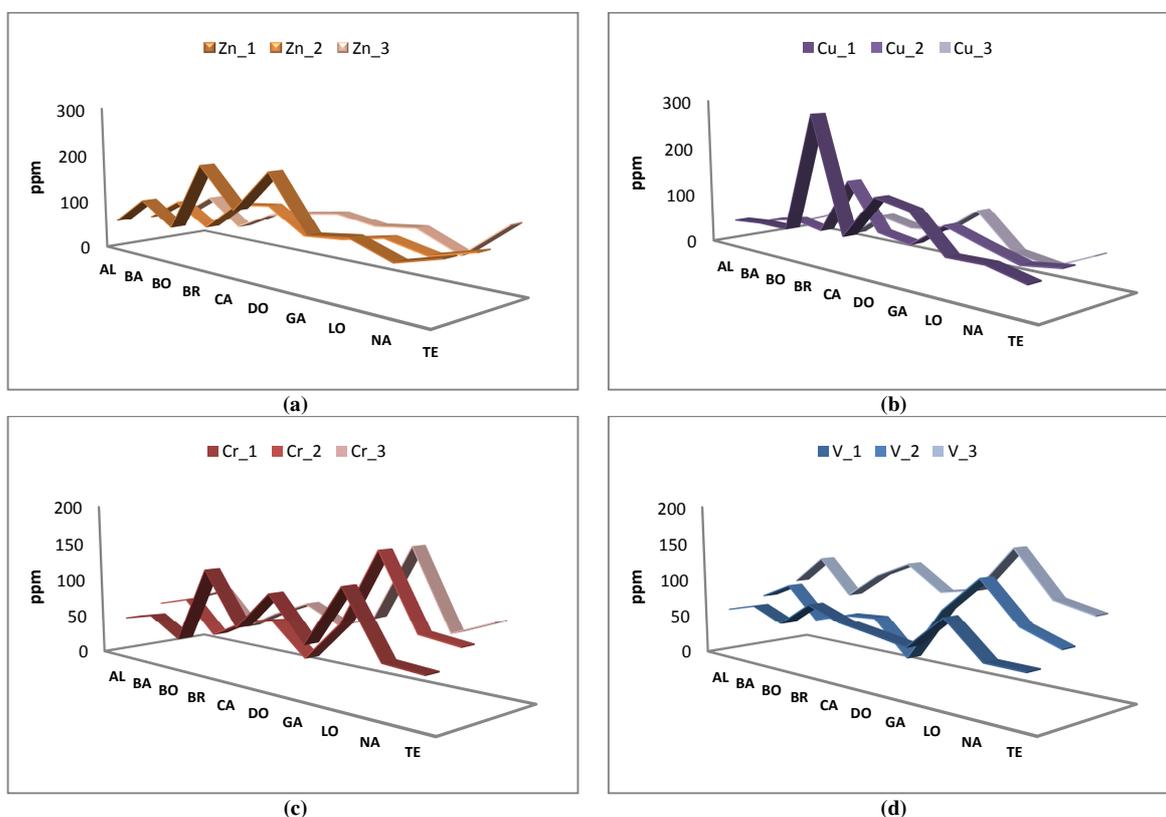


Fig.29 Concentrazione degli elementi (a) Zn, (b) Cu, (c) Cr, (d) V nelle diverse profondità 1 (0-20) cm, 2 (20-40 cm), 3 (40-60 cm).di campionamento

Dai grafici in Figura 29-30 si osserva che rame, zinco, piombo e cobalto sono più abbondanti nell'orizzonte superficiale dei suoli (0-20 cm); i primi due elementi, probabilmente legati all'utilizzo di fertilizzanti e concimi, mentre, la presenza di Pb e Co potrebbe essere dovuta a fattori di inquinamento ambientali (Volpe, et al. 2009).

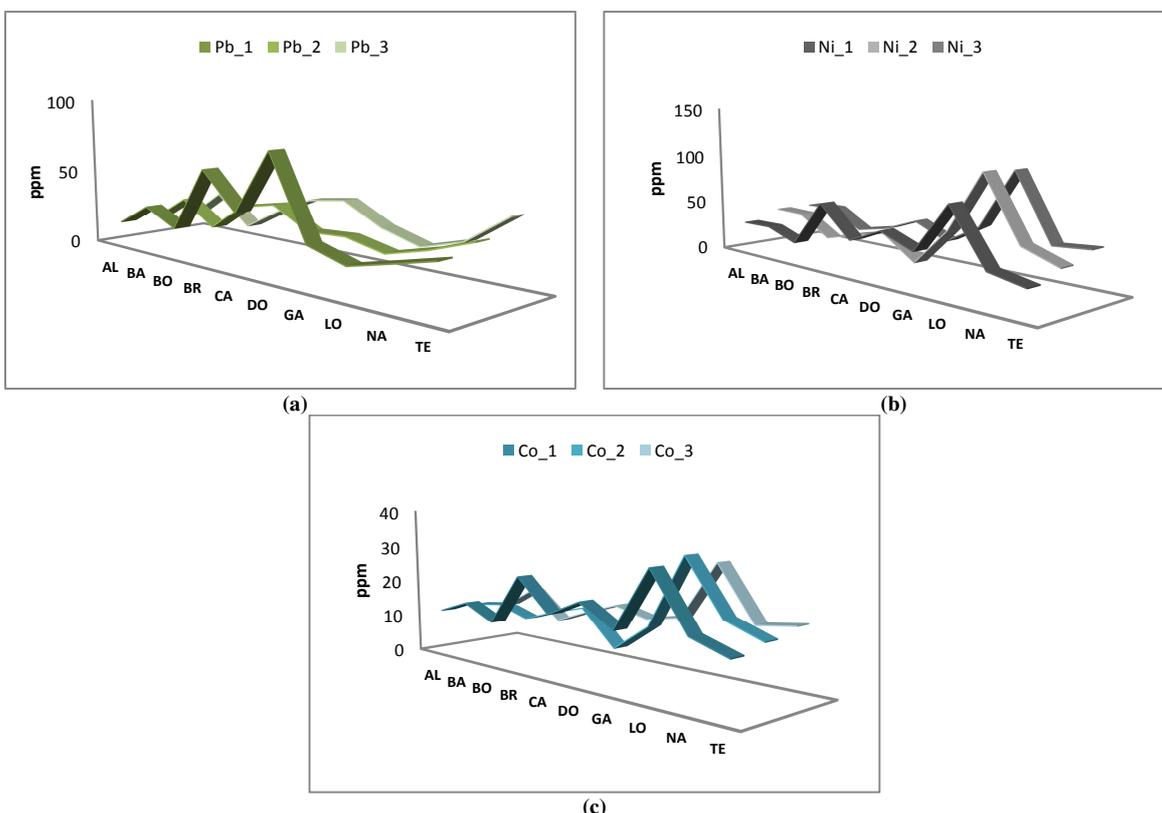


Fig.30 Concentrazione degli elementi (a) Pb, (b) Ni, (c) Co, nelle diverse profondità 1 (0-20 cm), 2 (20-40 cm), 3 (40-60 cm).di campionamento

Per quanto riguarda il Cr e il Ni, questi elementi mostrano una maggiore concentrazione nell'orizzonte 40-60 cm, come anche il V, dovuto ad una matrice del suolo più fine.

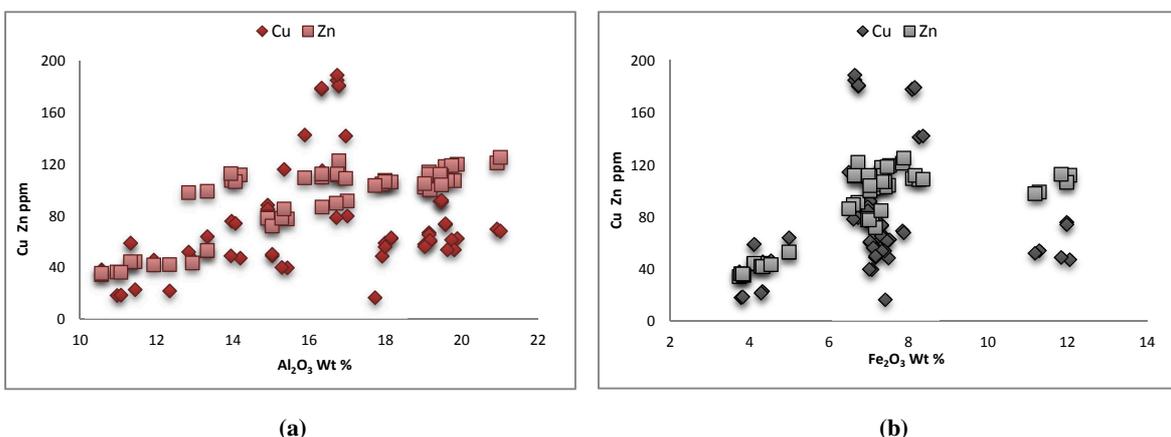


Fig. 31 Correlazione positiva Al₂O₃- Zn_Cu, Fe₂O₃- Zn_Cu associati a trattamenti antropici nei vitigni

Komárek et al., (2010) in uno studio condotto sui suoli dei vigneti, hanno osservato anomalie positive causate dai trattamenti antifungini applicati ai vitigni. Il contenuto di rame, infatti, insieme allo zinco, sono associati a trattamenti antropici e sono strettamente correlate (Valladares, et al. 2009) (Fig.31).

Il solfato di rame, molto usato in viticoltura, spesso contiene altri metalli pesanti e si presenta nella forma adsorbita su argille e sulla materia organica (Van der Perk, et al. 2004).

Strawn et al., (2008) hanno mostrato l'importanza della materia organica nel trattamento del rame; infatti, quest'ultimo, risulta prevalentemente adsorbito dalla sostanza organica rispetto all'argilla e agli idrossidi..

Studi effettuati su suoli contaminati da fungicidi a base di rame (Strawn e Baker 2008) indicano l'importanza della complessazione da parte della materia organica rispetto agli altri meccanismi nel trattenimento del rame. Il Cu, infatti, risulta prevalentemente adsorbito dalla sostanza organica e il ruolo delle argille e degli idrossidi passa in secondo piano. In questo studio, invece, la correlazione tra il Cu e $Al_2O_3\%$ in peso, mostra una certa importanza, probabilmente perché i suoli presentano una componente argillosa predominante.

La correlazione osservata in questo studio tra Cu e $Al_2O_3\%$ in peso mostra l'importanza delle argille. Inoltre, la correlazione osservata da Van der perk et al., (2004) è stata confermata dai grafici (Fig.31).

In riferimento al Cu e Zn studi su vigneti veneti (Rusjan, et al. 2007) e croati (Vitanović , Vidaček e Katalinić 2008) hanno confermato le concentrazioni elevate per cause antropiche.

Elemento	Siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (ppm).	Siti ad uso commerciale e industriale (ppm)
Co	20	250
Cr tot	150	800
Ni	120	500
Pb	100	1000
Cu	120	600
V	90	250
Zn	150	1500

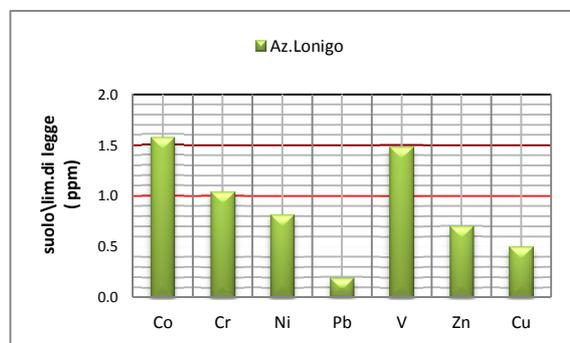
Tab. 9 Concentrazione limite di Co, Cr tot, Ni, Pb, Cu, V, Zn secondo il D.L. 152/2006.

Le più recenti normative su scala nazionale, riguardanti i valori limite di alcuni metalli nei suoli, sono: il Decreto Ministeriale n° 471 del 25/10/1999, “*Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'articolo 17 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, e successive modificazioni e integrazioni.*”; il Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152, *Norme in materia ambientale.*”(Tab.9).

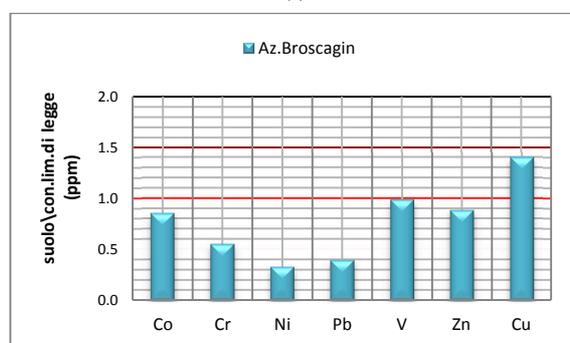
La valutazione della qualità del suolo prevede il confronto dei valori delle concentrazioni di elementi di transizione (Co, Cr, Ni, V, Pb, Zn, Cu), emersi dalle analisi chimiche, con i valori tabellari indicati nel D.lgs. 152/2006.

I campioni prelevati nell’area di Lonigo presentano concentrazioni degli elementi Co, Cr, V superiori ai valori limite previsti dal decreto (Fig.32a)

La presenza di Cr e Co è correlata alla natura del suolo di origine vulcanica, a differenza del V, che tende ad associarsi ad elementi come Mn, K, ossidi di Fe, o/a minerali argillosi e materia organica, come si osserva nelle aziende S.Anna, Braga (Fig.33b,d) (A. Kabata-Pendias 2011) . Nei campioni di suolo, appartenenti al bacino dell’Adige (Az.Broscagin), è stata riscontrata un’alta concentrazione di Cu (Fig.32b). Il valore così elevato di Cu fa supporre un uso eccessivo di fertilizzanti e concimi (Almeida e Vasconcelos 2003).



(a)



(b)

Fig.32 Concentrazioni medie dei metalli Co, Cr, Ni, Pb, V, Zn, Cu, dei campioni di suoli. (a) Azienda Lonigo (b) Azienda Broscagin

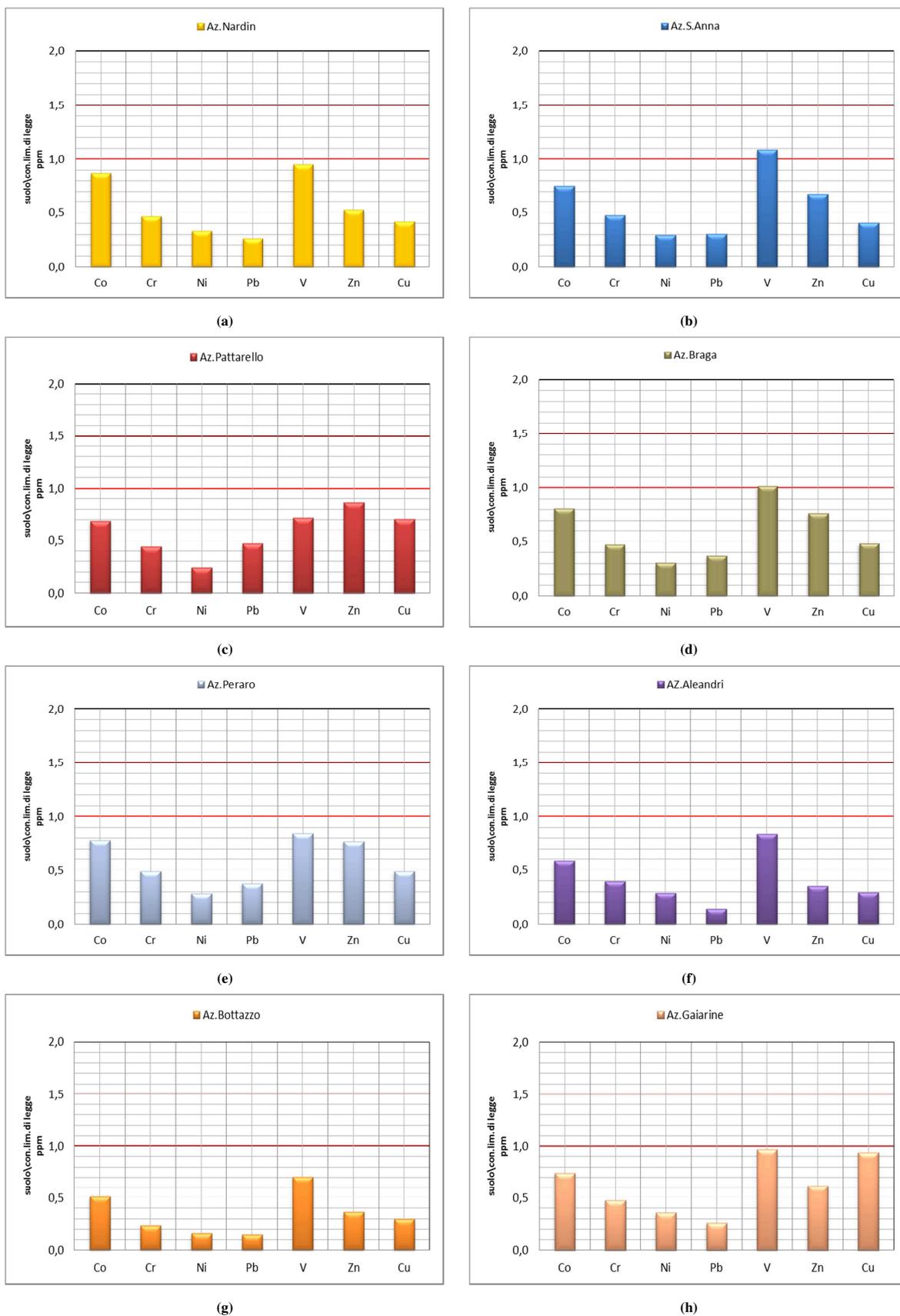


Fig.33 Concentrazioni medie dei metalli Co, Cr, Ni, Pb, V, Zn, Cu, dei campioni di suoli, rispetto ai limiti di legge

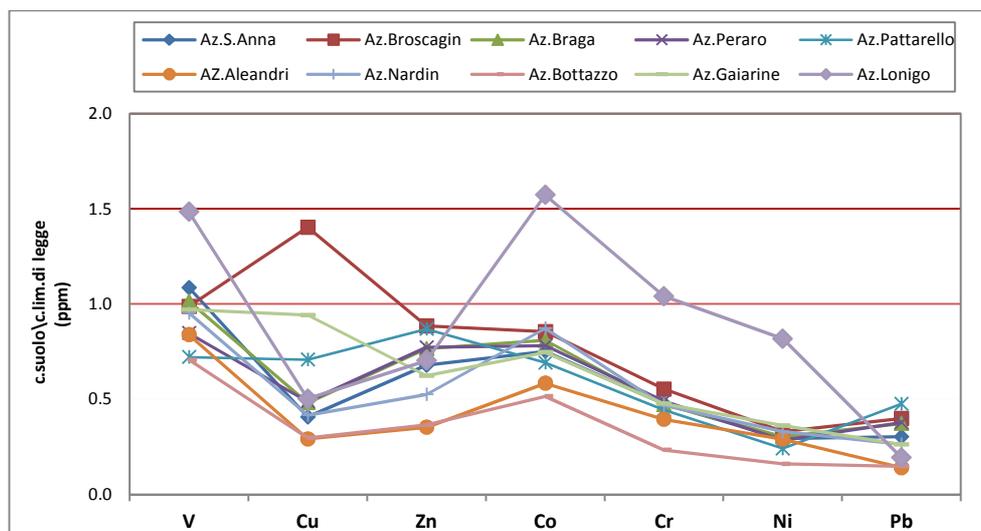


Fig.34 Diagramma riassuntivo delle concentrazioni dei metalli Co, Cr, Ni, Pb, V, Zn, Cu, dei campioni di suoli, rispetto ai limiti di legge

4.6 I macro e micro-nutrienti nell’uva Glera

La nutrizione minerale dell’uva influenza in modo determinante la qualità della produzione vitivinicola, in quanto i macro e micro-nutrienti sono in grado di modificare il contenuto di proteine, amminoacidi, aromi, vitamine nel mosto e nel vino (Fregoni 2013).

Nelle piante di vite sono ben conosciuti i contenuti dei macroelementi (P, K, Mg, Ca) e dei principali microelementi (Mn, Zn, Cu, B, Mo, Na, Co) e sono stati studiati, anche, gli effetti dei metalli pesanti (Cd, Ni, Cr, Pb).

La conoscenza della distribuzione di tali elementi ed alcuni elementi in traccia è essenziale per la determinazione dell’origine geografica, in quanto il “*profilo minerale*” riflette il contenuto di elementi presenti nel suolo di crescita.

L’importanza dei macro e microelementi nella vite è connessa a esigenze nutritive specifiche, legate ai quantitativi di elementi “*minerali*”.

Il potassio, ad esempio, gioca un ruolo fondamentale nella fisiologia della pianta, sintetizzabile nel seguente modo: regolazione del bilancio ionico cellulare, traspirazione, sintesi di grosse molecole, attivazione di sistemi enzimatici. L’assorbimento radicale del potassio è condizionato anche dai portainnesti; questi fenomeni possono essere studiati con l’impiego del rubidio, elemento monovalente ad effetto tracciante. Un’antagonista del K è

il Mg, che attiva importanti enzimi del metabolismo proteico e glicidico, influenza i processi di ossido-riduzione e attiva le fosfatasi e le perossidasi (Fregoni 2013).

Un altro elemento fondamentale sia da un punto di vista catalitico, sia strutturale è il Ca. La sua presenza è importante per l'accrescimento dei tessuti delle foglie e delle radici; inoltre, facilita il trasporto e l'accumulo dei glucidi, ed in presenza di suoli calcarei, influenza il comportamento produttivo e qualitativo della vite. Ad esempio, i terreni ricchi di calcio producono vini pregiati ricchi di sostanze aromatiche (Fregoni 2013).

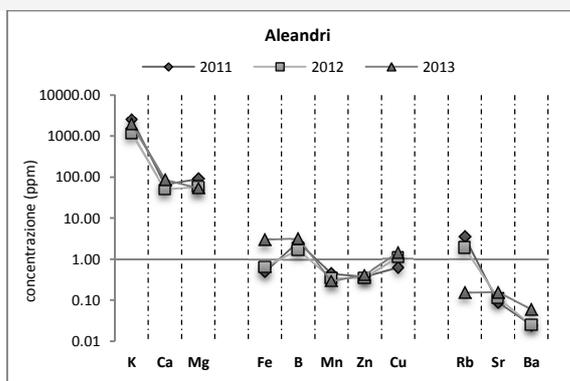
Tra i microelementi, il ferro è indispensabile nelle varie fasi della sintesi clorofilliana e nello sviluppo dei cloroplasti. Alcuni fattori pedo-agronomici, che influenzano l'assorbimento del ferro, sono: calcare attivo, sostanza organica, pH ed argilla.

L'argilla, a livelli inferiori del 10%, favorisce l'assorbimento di Fe, in quanto sottrae ioni Ca^{2+} , che spostano il ferro nei chelati formati all'esterno delle radici. Contenuti elevati, invece, agiscono negativamente sull'assimilabilità del Fe in condizione di elevata piovosità (Fregoni 2013). Unito al Fe e al Cu, è il Mn, che fa parte dei cosiddetti metallo-enzimi. Questo elemento catalizza diverse reazioni enzimatiche e partecipa a importanti processi metabolici, come la respirazione e la fotosintesi. (Fregoni 2013).

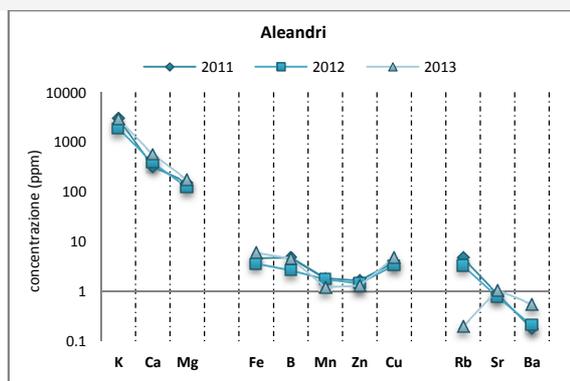
Il Cu svolge un ruolo essenziale nei processi respiratori, nel metabolismo delle proteine e dell'acido indolacetico. I consumi sono molto influenzati dagli interventi antiparassitari a base di prodotti cuprici, i cui residui rimangono spesso sugli organi trattati. Lo Zn, unitamente a B e Cu, favorisce la resistenza alla siccità, riducendo la traspirazione della pianta. Il B, invece, non è un costituente degli enzimi, ma esplica i suoi effetti sulle reazioni di tipo ossidativi (catalisi, perossidasi). È considerato un elemento importante, in quanto favorisce la germinazione del polline, l'allungamento e la migrazione del budello pollinico, quindi i processi produttivi. Alcuni studi, relativi ai dieci macro-micronutrienti, hanno permesso di conoscere le distribuzioni di tali elementi nella polpa, nella buccia e nei semi (Bertoldi, et al. 2011). Questi elementi sono suddivisi in due gruppi, secondo il proprio pattern di distribuzione: alcuni, come B, Cu, Fe, K, Mg, P e S, si accumulano nella bacca durante la crescita e la maturazione, altri come Ca, Mn, Zn, elementi mobili nello xilema, nel periodo prima dell'invasatura (Bertoldi, et al. 2011). Queste osservazioni hanno messo in evidenza che la polpa e la buccia si arricchiscono di B e K, mentre i vinaccioli sono arricchiti di Ca, Mn, P, S e Zn (Rogiers, et al. 2006). Dalle analisi dei succhi e del residuo solido si nota come le concentrazioni dei macro e micronutrienti, nelle aree test, presentino diverse concentrazioni (Fig.35).

Succo

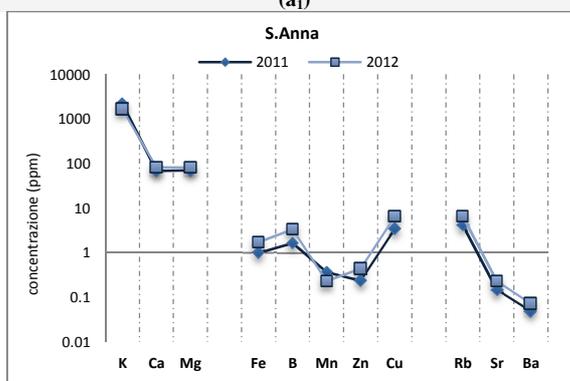
Residuo



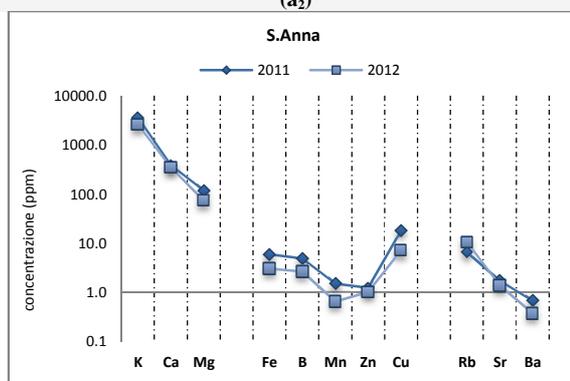
(a₁)



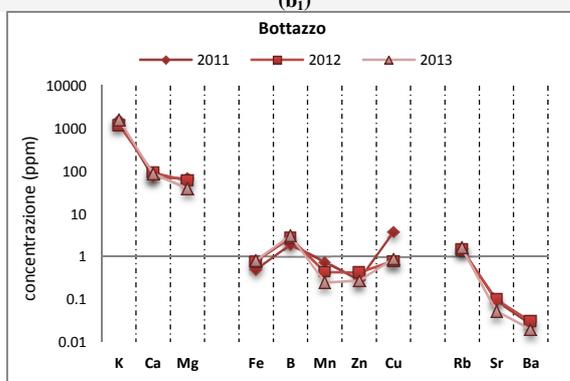
(a₂)



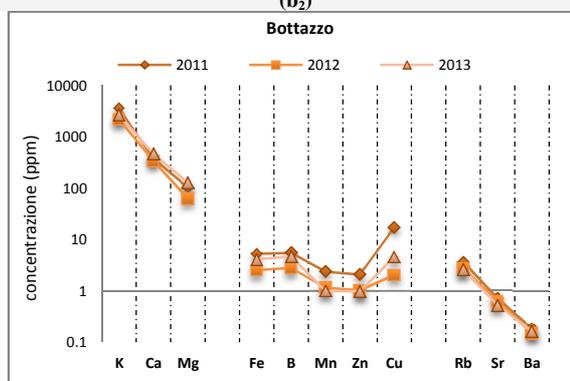
(b₁)



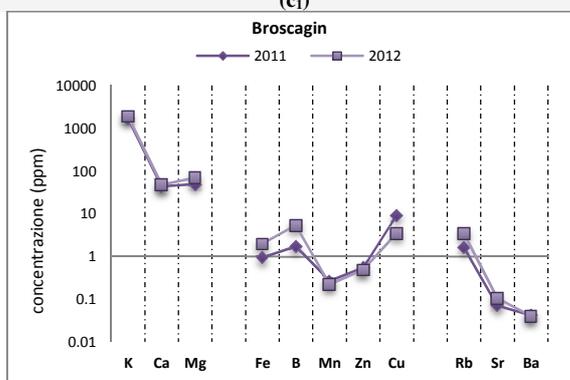
(b₂)



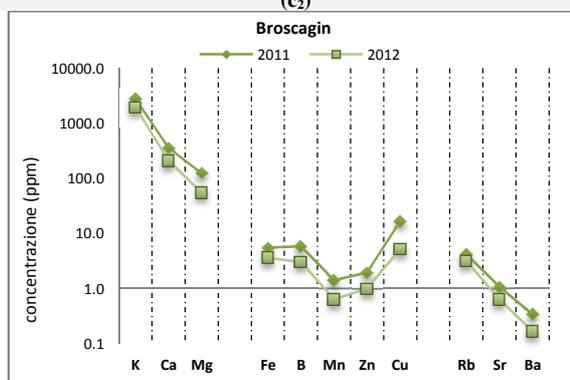
(c₁)



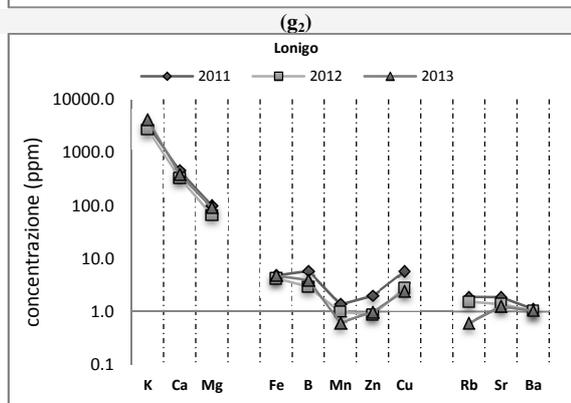
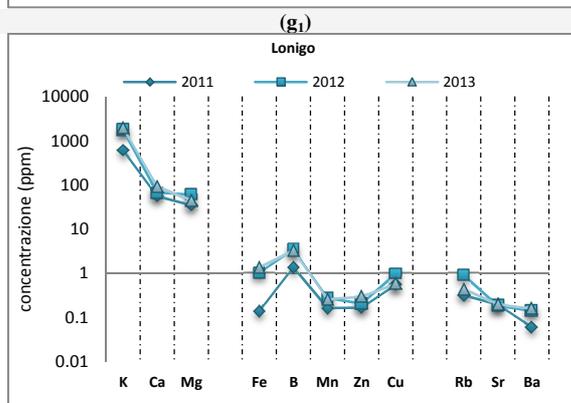
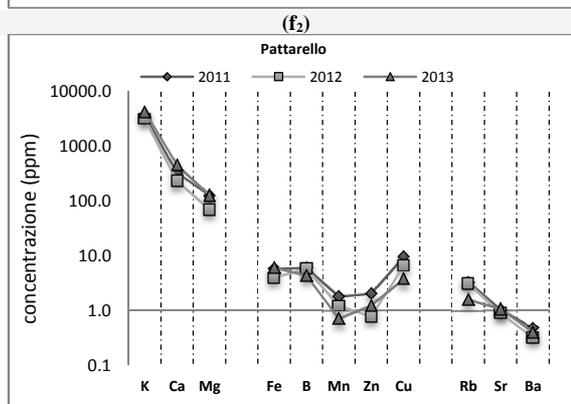
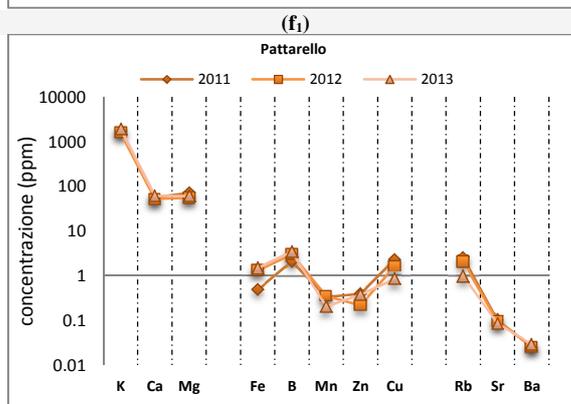
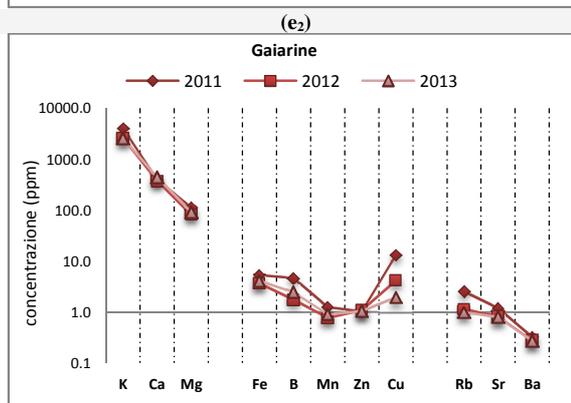
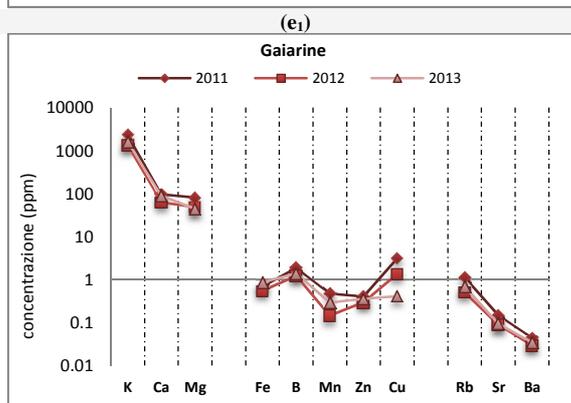
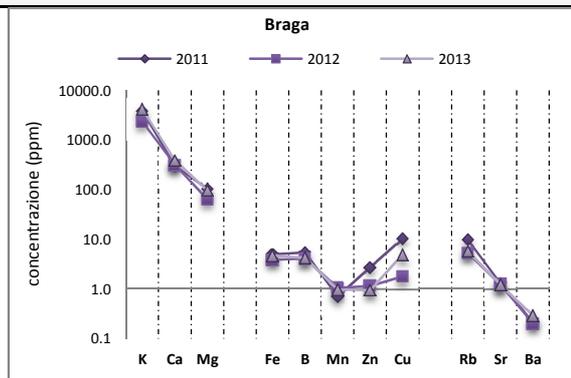
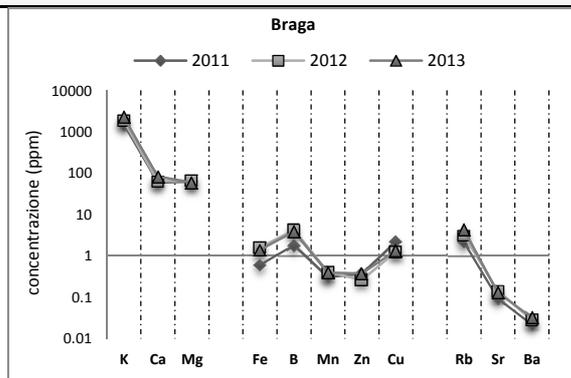
(c₂)



(d₁)



(d₂)



(h₁)

(h₂)

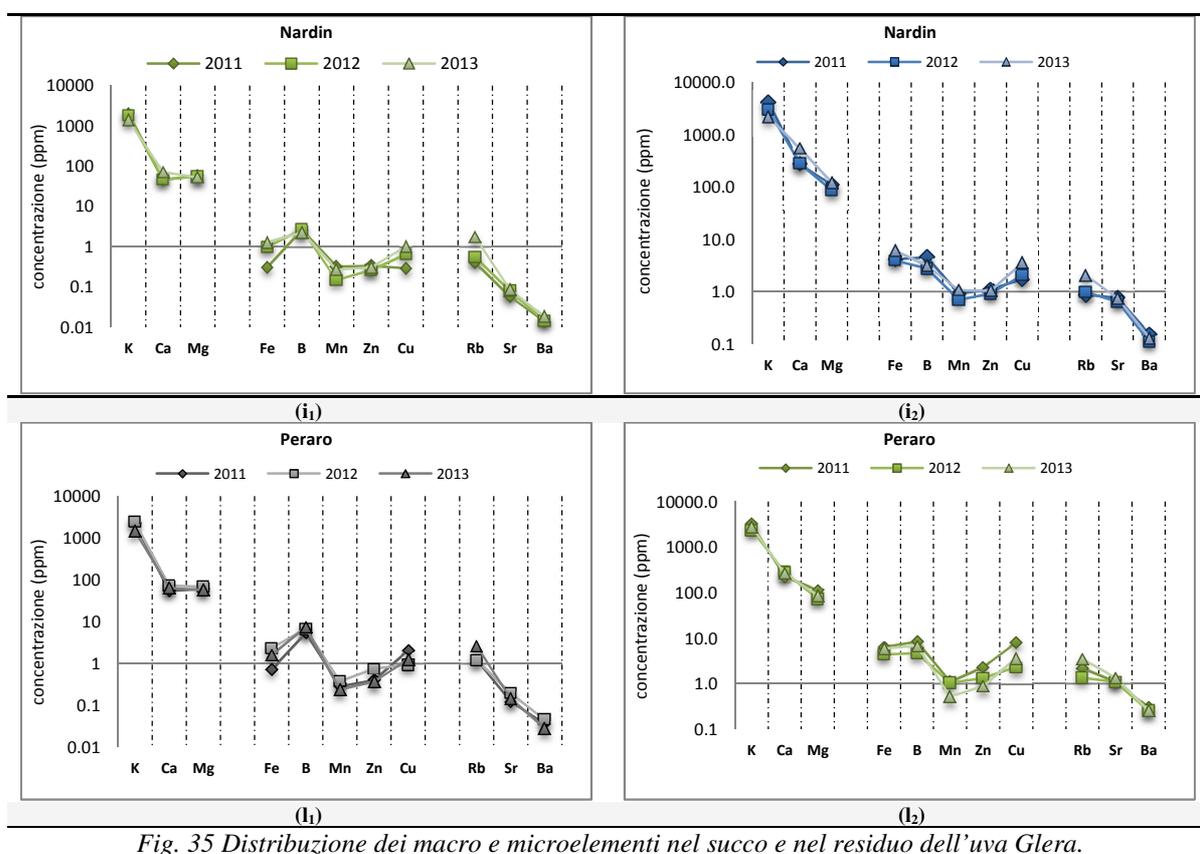


Fig. 35 Distribuzione dei macro e microelementi nel succo e nel residuo dell'uva Glera.

I risultati, infatti, evidenziano l'elevato contenuto degli elementi (K, Ca, Fe, B, Zn, Cu, Rb, Sr, Ba, Mn, Mg) nel residuo rispetto al succo, confermando il ruolo di questi elementi nella crescita della bacca (Fregoni 2013).

L'alto contenuto di Mn e Zn, riscontrato nel residuo rispetto al succo (Fig.35), potrebbe essere legato all'arricchimento di questi elementi nei semi durante il processo di invaiatura dell'uva (Rogiers, et al. 2006), mentre, per il Ca, Mg, K, Fe, B (Fig.35), è connesso all'importanza metabolica nel sistema di crescita della pianta (Fregoni 2013) (Elgawhary, Malzer e Barber 1972) (A. Kabata-Pendias 2011).

Le alte concentrazioni elevate del K sono, anche, influenzate dall'aggiunta di concimi potassici in terreni prevalentemente argillosi, come nel caso in studio. I principali fertilizzanti con K_2O sono il cloruro, il solfato e il nitrato potassico. Mentre, l'elevata presenza del Mg è anch'essa legata ad una concimazione magnesiacca, a causa dell'elevata carenza di Mg nel suolo (Fregoni 2013) (Fig.35).

Il Cu e lo Zn sono tra gli elementi più importanti presenti nei biopesticidi, utilizzati dalle aziende vitivinicole all'interno di fungicida, battericida e anche come erbicida, in numerose colture. I composti di rame sono efficaci contro la peronospora della vite (*Vitis vinifera L.*) e hanno un effetto secondario sulle muffe e su altri insetti fitofagi (Boubals 2001). L'uso del rame per la gestione dei parassiti, infatti, ha una storia molto lunga, scoperta da Alexis Millardet, in Francia, nel 1880 ed è stato il primo successo commerciale del mondo (Ayres 2004). Fe, Mn, B, oltre ai fattori di scambio con altri elementi, sono legati a fattori antagonisti e sinergici; ad esempio il B con K, il Fe con Cu, Mn, il Ca con Mn, Mg, Zn, Fe. Il Rb e lo Sr sono legati a fattori di scambio con Ca e K.

I grafici in figura 35, quindi, mostrano come tutti gli elementi considerati, nei diversi anni, tendono a mantenere il loro pattern di distribuzione, sia nel succo che nel residuo.

Le aziende S.Anna (Fig.35.b₁-b₂) e Broscagin (Fig.35.d₁-d₂) non presentano un pattern di distribuzione nel periodo 2013, perché sono state interessate da intense precipitazioni di carattere grandinigeno, a seguito dei particolari eventi atmosferici verificatesi tra Luglio-Agosto 2013, che hanno impossibilitato il campionamento dell'uva.

Considerando la campionatura nei tre anni del progetto, si nota che le aziende mostrano una distribuzione degli elementi non omogenea (Fig.35), in quanto l'assimilazione degli stessi dipende da vari fattori, quali precipitazioni, metodi d'irrigazione ed utilizzo intensivo di prodotti (concimi, pesticidi, fungicidi, etc.). Ad esempio, le Aziende Gaiarine e Pattarello evidenziano una diversa assimilazione del Cu e del Rb (Fig.35f-g).

Succo e vino

Considerato il superamento dei valori dei limiti nei campioni di suolo, si è ritenuto opportuno verificare se le alte concentrazioni riscontrate potessero causare problemi di assimilazione nel succo e nel vino. A tal proposito, si è fatto riferimento ai limiti di concentrazione, definiti per gli elementi ritenuti tossici, previsti dal Decreto Ministeriale 29 dicembre 1986, "*Caratteristiche e limiti di alcune sostanze contenute nei vini*", dal Regolamento Europeo 2006/1881 CE, che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari, e dalle linee guida dettate dal O.I.V. (Organizzazione Internazionale della Vite e del Vino) (Tab.10).

Elemento	Concentrazione (ppm)	Norma
As	2	OIV(2005)
Pb	0,2	Reg. CE 1881/2006; Reg. CE 466/2001
Cd	0,5	OIV(2005)
Zn	5	Art. 1 del D.M. del 29/12/1986
Cu	1	Art. 1 del D.M. del 29/12/1986

Tab.10 Concentrazione limite di alcuni elementi nei vini.

Il confronto dei valori, ottenuti dalle analisi svolte sui campioni di succo, ha evidenziato che la concentrazione limite degli elementi As, Pb, Ag, Cd, Zn rientra nei limiti previsti dalla legge, fatta eccezione per il Cu (Fig.36).

L'elevata concentrazione del Cu, elemento considerato fondamentale per la crescita della vite, risultata dalle analisi, può essere dovuta ad un uso di fertilizzanti, pesticidi, fungicidi (Gonzales, et al. 1987). La concimazione della vite, infatti, riveste un ruolo fondamentale, in quanto incide, in modo determinante, sugli aspetti quali-quantitativi della produzione. Si ricorda che, negli ultimi anni, in Europa, la concimazione veniva intesa come “forzatura”, contrariamente all'attuale legge italiana sulla tutela della denominazione di origine dei vini, che vieta l'impiego di “attività forzate” (Fregoni 2013).

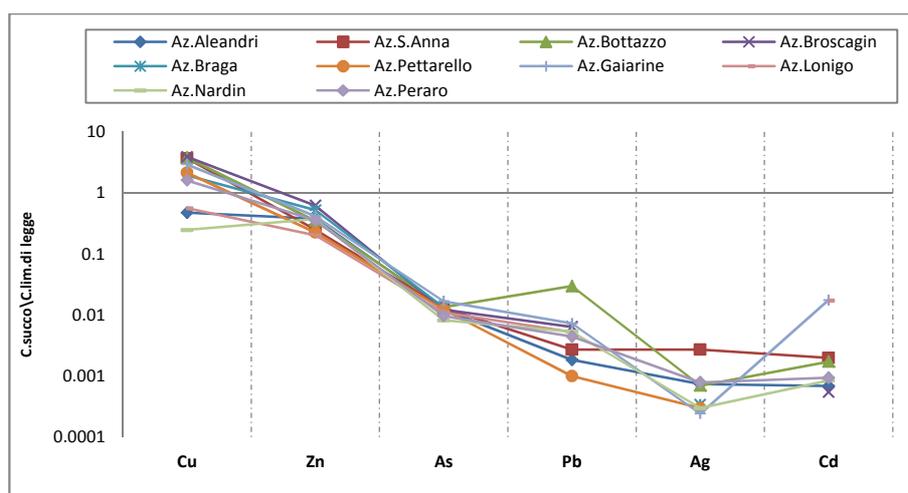


Fig.36 Concentrazioni medie dei metalli As, Pb, Ag, Cd, Cu, Zn, dei campioni di suoli, rispetto ai limiti di legge

Per verificare gli effetti riguardanti l'assimilazione degli elementi di transizione, previsti dalla legge sul vino, sono stati confrontati gli stessi elementi chimici sui campioni di vino analizzati. (Fig. 37). I parametri riscontrati rientrano all'interno dei limiti di legge, compreso il Cu, che nei succhi aveva raggiunto concentrazioni elevate.

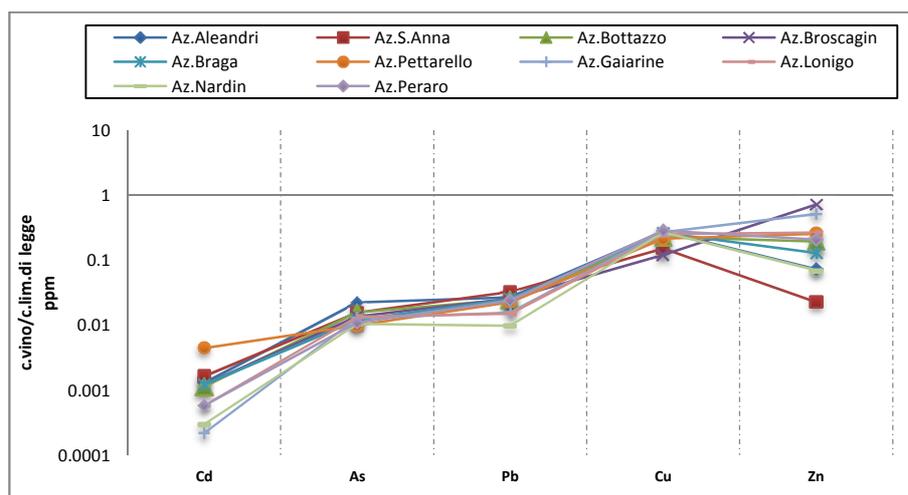


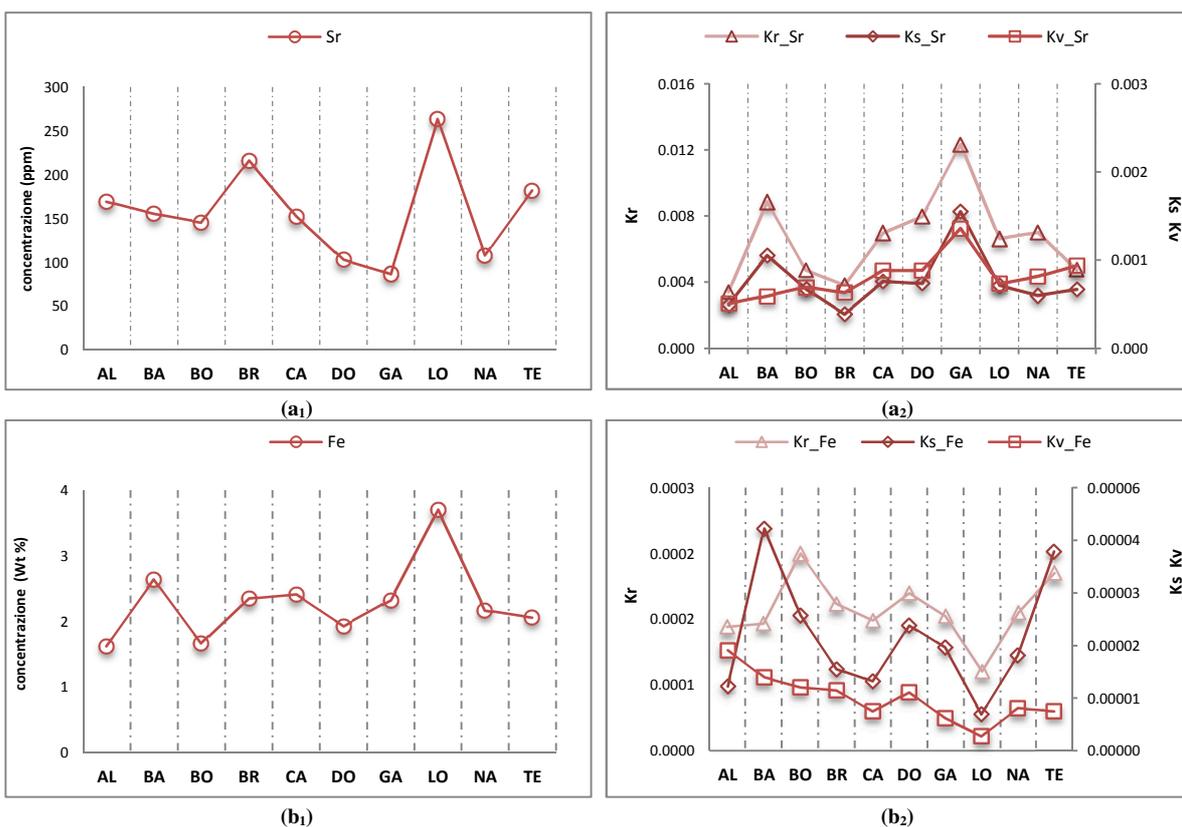
Fig.37 Concentrazioni medie dei metalli As, Pb, Cd, Cu, Zn, dei campioni di suoli, rispetto ai limiti di legge

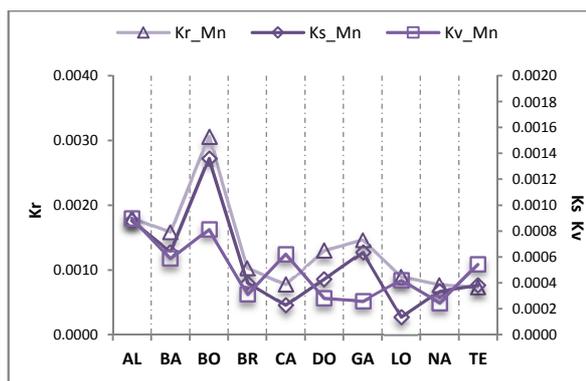
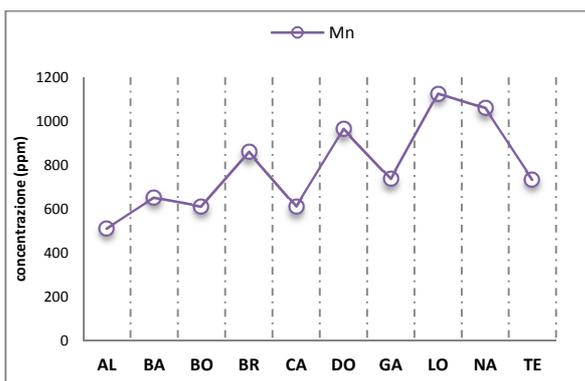
4.7 Coefficienti di assimilazione Pianta/Suolo

Nella relazione tra la composizione geochimica del suolo e dell'uva Glera, sono stati calcolati dei coefficienti di assimilazione, tra l'uva e il suolo, nei vigneti oggetto dello studio, con lo scopo di una probabile caratterizzazione delle varie zone di "Prosecco". I coefficienti di assimilazione, definiti con $K_s = C_{\text{succo}}/C_{\text{suolo}}$, $K_r = C_{\text{res.sol}}/C_{\text{suolo}}$ e $K_v = C_{\text{vino}}/C_{\text{suolo}}$, sono dati dal rapporto tra la concentrazione dell'elemento, rispettivamente, nel succo, nel residuo solido e nel vino e la concentrazione nel suolo (D. Ferioli 2010a),2010b, (F. Faccia, et al. 2010a),2010b).

Per illustrare il trasferimento degli elementi, dal suolo al prodotto finito, nei vari processi di crescita e di vinificazione, sono stati realizzati i grafici in Figura 38, che riportano la concentrazione dell'elemento nel residuo, nel succo e nel vino, normalizzata al suolo dove la pianta è cresciuta.

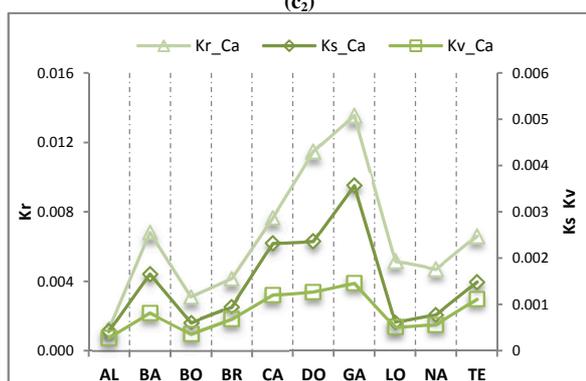
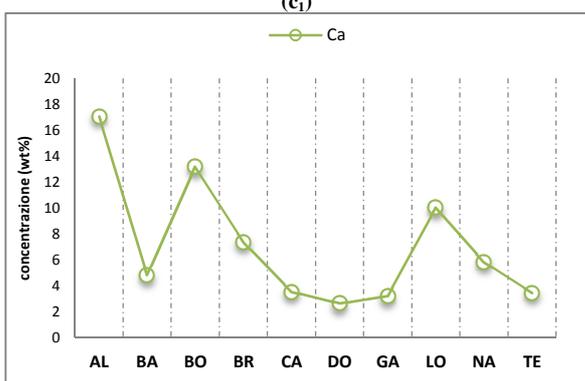
Da una prima osservazione, in Figura 31, si nota che gli elementi sono assimilati in concentrazioni maggiori nel residuo, rispetto al succo e al vino e che l'andamento nel residuo non differisce da quello nel succo. Un tale comportamento potrebbe essere legato ad un corretto processo di maturazione (Fregoni 2013), per cui questi elementi sarebbero ulteriormente spostati dal residuo al succo, mentre l'andamento dello spider del vino non segue quella del residuo solido e del succo, per la maggior parte degli elementi considerati, a causa dei processi di vinificazione. I risultati dei coefficienti di assimilazione sono abbastanza diversi da un vigneto all'altro, con piccole variazioni di grandezza, suggerendo come l'assorbimento di alcuni elementi non dipenda solo dalla pianta (vitigno) (A. Kabata-Pendias 2011), ma anche dal suolo, dal clima e da altre variabili abbastanza complesse (Volpe, et al. 2009); (Bertoldi, et al. 2011); (Elgawhary, Malzer e Barber 1972).





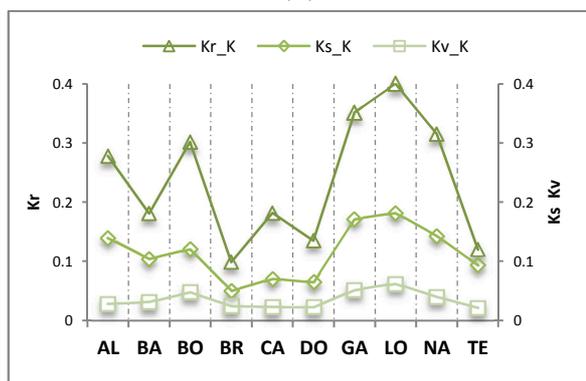
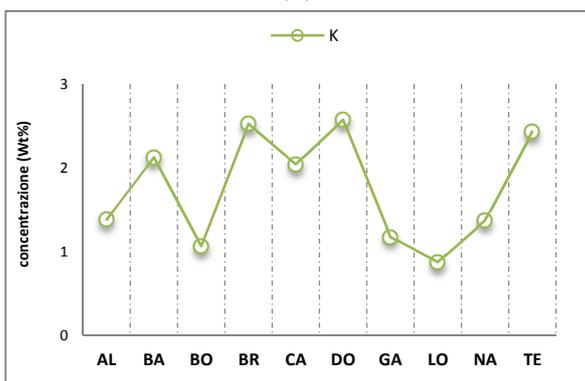
(c₁)

(c₂)



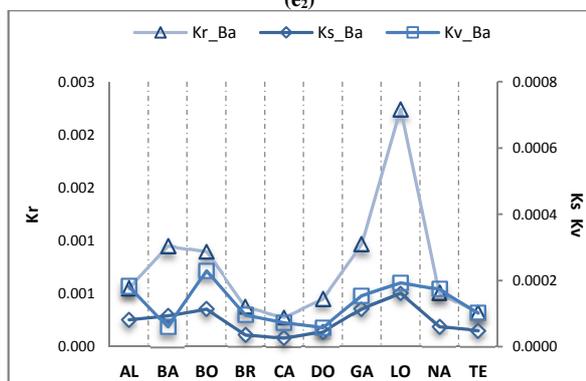
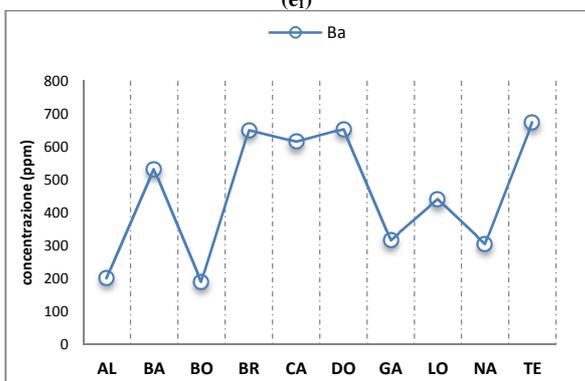
(d₁)

(d₂)



(e₁)

(e₂)



(f₁)

(f₂)

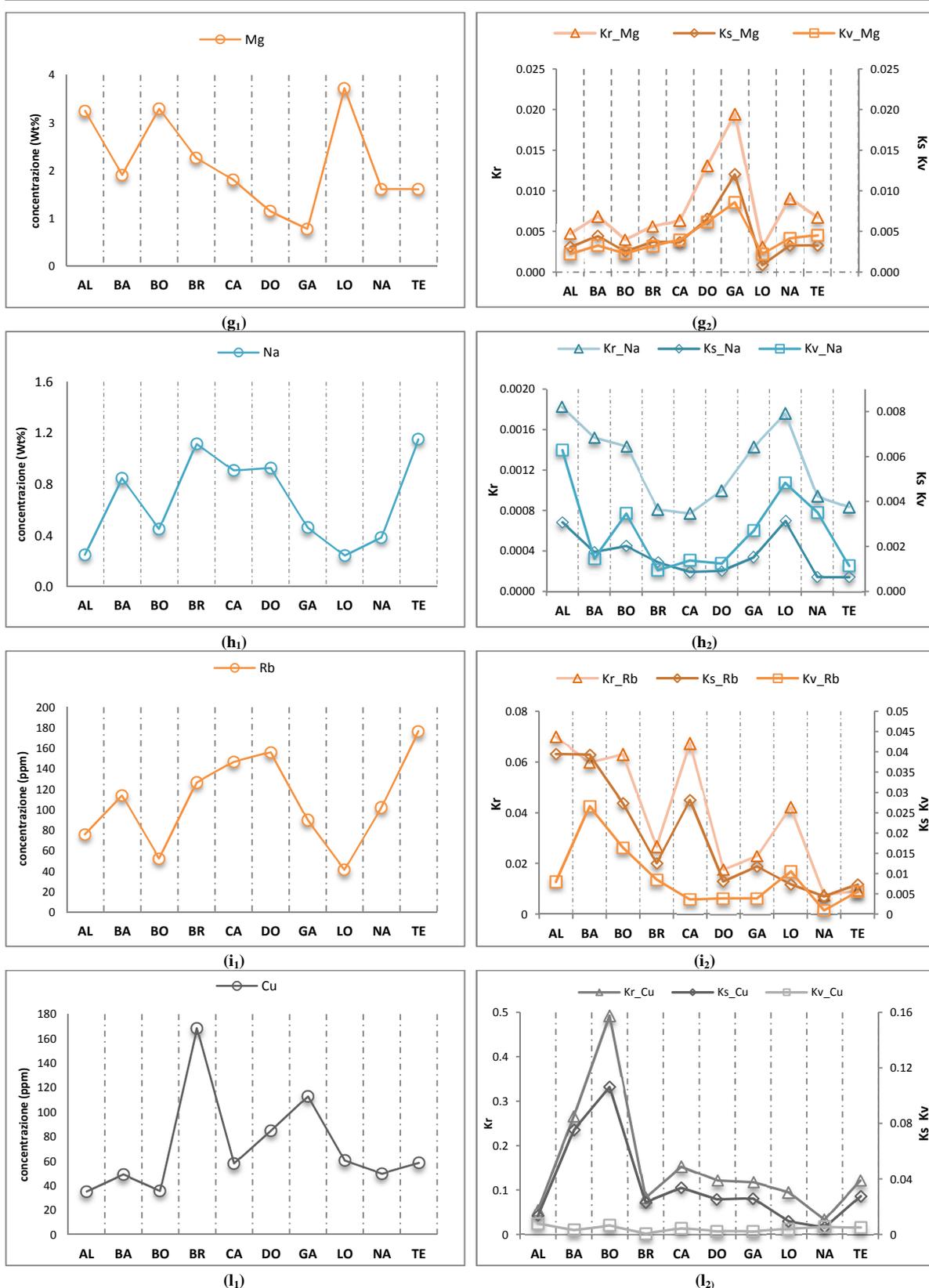


Fig.38 Pattern di distribuzione degli elementi nel suolo e Coefficienti di assimilazione Ks, Kr, Kv

Considerata l'azienda di Lonigo, essa è caratterizzata da un suolo con una maggiore quantità di Mg, Ca, Mn, Sr e Fe (Fig.38_{abcdg}), mentre nel succo, residuo e vino risulta una minore concentrazione. Questo suggerisce che gli elementi siano legati a fasi minerali del suolo meno alterabili rispetto alle altre aree.

Al contrario, Pattarello e Gaiarine presentano una concentrazione più bassa di Ca, Sr e Mg nel suolo rispetto all'uva. Le aziende di Nardin e Lonigo presentano il Mn maggiormente concentrato nel suolo rispetto all'uva, mentre il Mn risulta più concentrato nell'uva, a Bottazzo e Gaiarine, rispetto al suolo. Osservando i grafici presenti in Figura 38, inoltre, possiamo notare come alcune aziende siano caratterizzate da un elemento, piuttosto che un altro, nella composizione dell'uva. Il Rb, ad esempio, è maggiore nelle aziende di Aleandri, S.Anna e Braga, mentre lo Sr predomina a Gaiarine e Lonigo, il Mg invece, a Pattarello, Gaiarine e Bottazzo.

Il K è presente in concentrazioni maggiori a Bottazzo, Gaiarine e Lonigo, mentre il Cu è maggiore a Bottazzo e S.Anna, probabilmente a causa di un abuso di fertilizzanti e pesticidi ricchi in Cu.

La non completa correlazione suolo-pianta, rispetto agli elementi considerati, può essere dovuta: (1) alle complesse relazioni esistenti tra pianta e suolo; (2) alle complessità composizionali dei suoli stessi in termini di chimismo; (3) a causa di una biodisponibilità di un elemento rispetto ad un altro

4.8 Modellazione statistica in analisi multivariata (PCA, LDA)

Nella modellazione statistica in analisi multivariata sono state scelte due tecniche statistiche, considerate idonee per l'interpretazione dei dati di suolo e di uva. Per l'analisi dei dati di suolo si è scelta l'analisi discriminante lineare (LDA), mentre per i campioni di uva (succo e residuo) l'analisi delle componenti principali (PCA).

La LDA è una tecnica in cui l'utente deve assegnare una classificazione dei dati (campioni) in diversi gruppi. Quest'analisi, infatti, valuta l'assegnazione dei gruppi e utilizza un modello discriminante generato dai dati, fornendo la corretta classificazione per ciascun gruppo di campionamento. Questa classificazione, in combinazione con il grafico a dispersione delle funzioni, è utilizzata per valutare la separazione tra i gruppi definiti dall'utente (Rencher 1995).

L'interpretazione della LDA avviene tramite AUC "*The area under the curve*", ossia la probabilità di un campione ad appartenere ad un determinato gruppo: a valori di AUC pari a 1.00 corrisponde una classificazione perfetta; con AUC di 0.500 si indica una classificazione non corretta; per AUC superiore a 0.700 si identifica un buon modello di classificazione, mentre per un'AUC superiore a 0.900 si considera un modello eccellente per la discriminazione dei gruppi (Jurkowski, et al. 2005). Per questo studio, la LDA è stata eseguita utilizzando il programma statistico XLSTAT (versione 2014.5.02).

Di seguito, verranno descritti i risultati ottenuti dall'analisi LDA, effettuati sui campioni delle singole aziende.

Braga, S.Anna, Peraro, Broscagin, Pattarello, Lonigo

La discriminazione dei suoli delle diverse aziende è stata valutata considerando i risultati dell'analisi XRF, precedentemente descritta nel paragrafo 2.2, dove è stato possibile individuare dei gruppi rappresentativi. Il primo gruppo, individuato dai suoli provenienti da Braga, S.Anna, Peraro, Broscagin, Pattarello, il secondo gruppo, individuato da Gaiarine, Nardin, Aleandri, Bottazzo, e il terzo, individuato da Lonigo. I gruppi, inoltre, da un punto di vista geografico, si collocano da Nord-Est a Nord-Ovest.

La modellazione statistica ha permesso di caratterizzare i gruppi indicati, per valutare, in base alla propria origine, gli elementi discriminanti. L'analisi LDA eseguita sui dati associati al primo e terzo gruppo, ha portato all'identificazione di tre sottogruppi

all'interno del primo (Braga-S.Anna, Broscagin-Peraro, Pattarello) (Fig. 39). Gli elementi selezionati per l'analisi LDA sono: Cr, Co, Ni, Zr, Nb, Sr, Ga, Rb, Ba e Li.

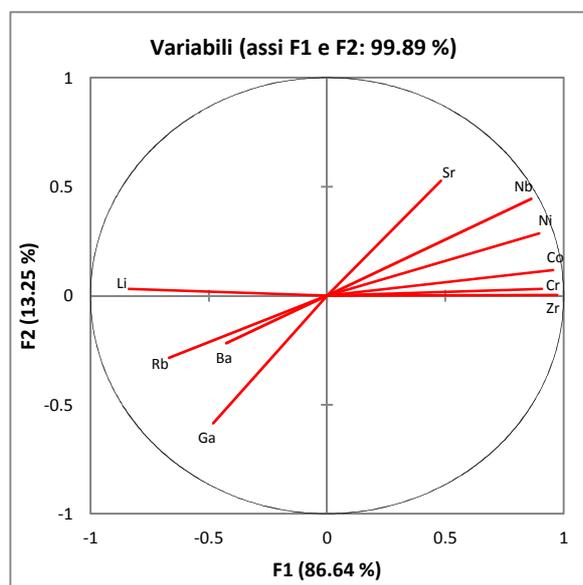
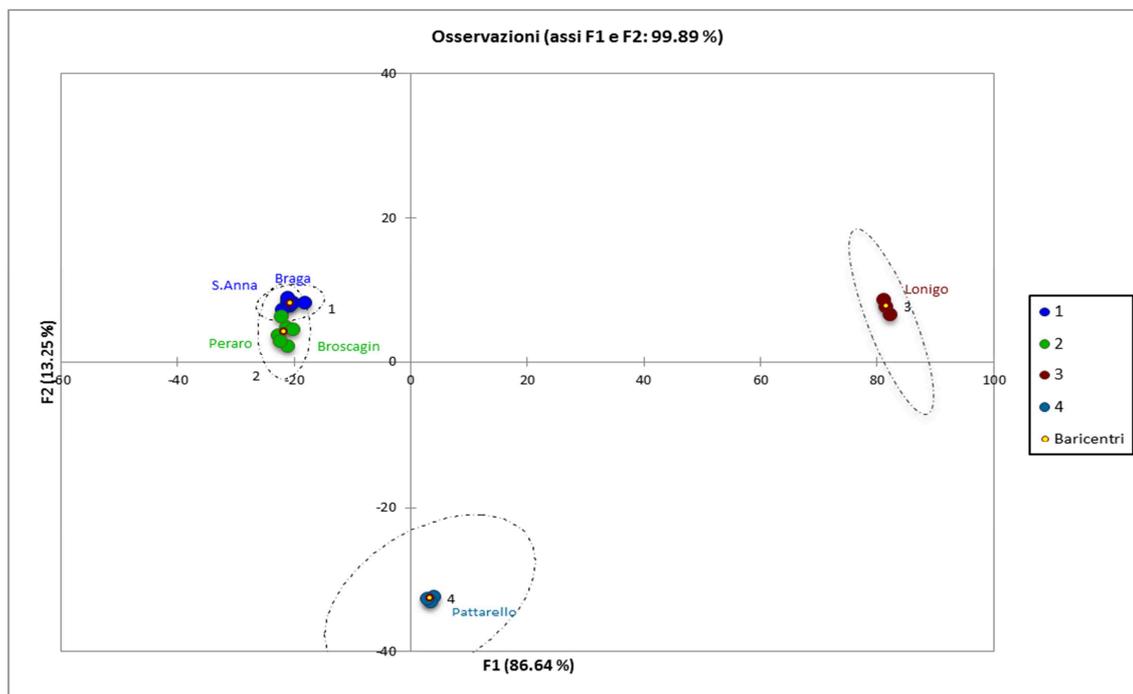


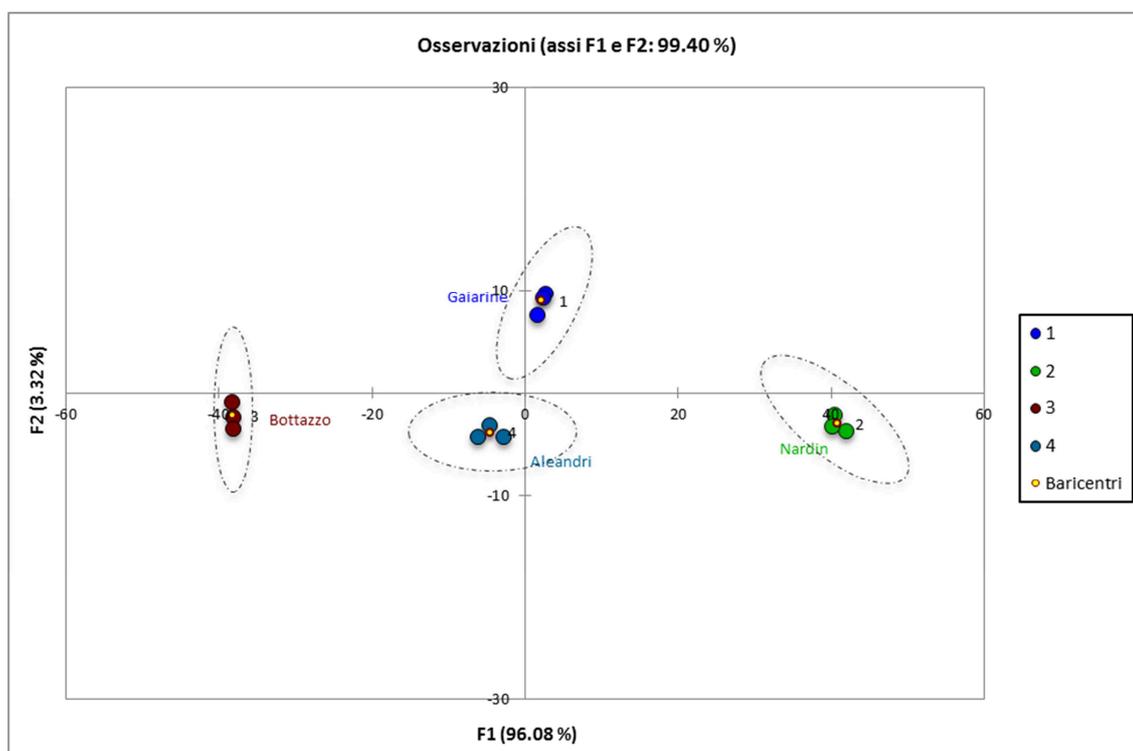
Fig.39 Discriminazione dei campioni di suolo in tre gruppi generati dall'analisi statistica LDA. I tre gruppi discriminati sono: 1 gruppo Braga, S.Anna; 2 gruppo Broscagin, Peraro, 3 gruppo Pattarello; 4 gruppo Lonigo.

Come si può osservare dal grafico, i dati associati con i suoli sono stati ben discriminati, avendo il 100% dei campioni ben stimati ed il 94% dei campioni classificati correttamente.

Comparando, inoltre, il risultato con un'AUC di 0.94, l'analisi LDA ha generato un eccellente modello di discriminazione tra Lonigo, Braga-S.Anna e Broscagin-Peraro e Pattarello (Fig.38), confermando la discriminazione dei dati, ottenuta con l'analisi XRF e definendo Cr, Co, Ni, Zr, Nb, Li come possibili marker geografici.

Aleandri, Bottazzo, Gaiarine, Nardin

Analogamente, l'analisi LDA eseguita sui dati, associati alle quattro zone dei vitigni di Aleandri, Bottazzo, Gaiarine e Nardin, ha individuato quattro sub-gruppi. Gli elementi selezionati per l'analisi LDA sono: Cr, Co, Ni, Nb, Li, Ga, Rb, Ba e Zr.



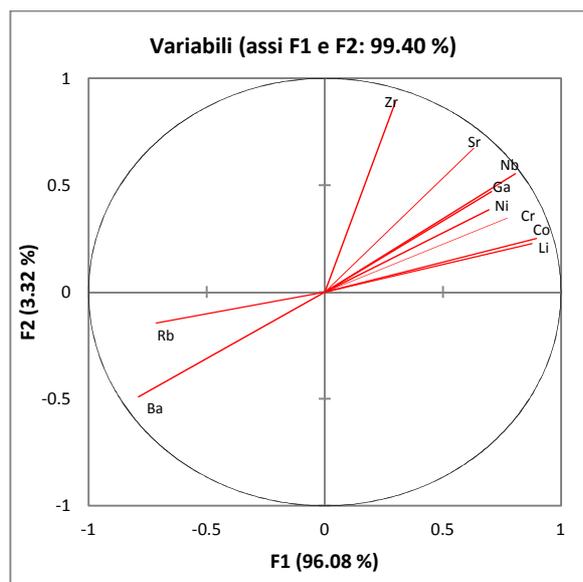


Fig.40 Discriminazione dei campioni di suolo in quattro gruppi generati dall'analisi statistica LDA. I quattro gruppi discriminati sono: 1 gruppo Aleandri; 2 gruppo Bottazzo; 3 gruppo Gaiarine; 4 gruppo Nardin.

Dall'osservazione del grafico, è possibile discriminare i suoli, ottenendo il 100% dei campioni ben stimati ed il 83% dei campioni correttamente classificati.

Confrontando, inoltre, il risultato con un'AUC di 0.833, l'analisi LDA ha generato un buon modello di discriminazione tra Gaiarine, Nardin, Aleandri e Bottazzo (Fig.40), confermando la discriminazione dei dati ottenuta con l'analisi XRF e definendo Cr, Co, Nb, Sr, Ba, Li e Zr come possibili marker geografici.

Utilizzando il software XLSTAT (versione 2014.5.02) è stata eseguita un'analisi delle componenti principali (PCA) sul dataset, costituito dal contenuto di elementi in traccia nei campioni di succo e di residuo solido, al fine di determinare le differenze geochemiche per la caratterizzare geografica.

Lo scopo primario di questa tecnica è di ridurre la dimensionalità della matrice e dei dati originali, mantenendo la massima quantità di variabili. In questo modo, si ha una visualizzazione dei dati in uno spazio bidimensionale, che permette d'indenticare le direzioni in cui sono conservate la maggior parte delle informazioni. In questo caso è possibile spiegare le differenze tra i vari campioni mediante fattori ottenuti dalle serie di dati e, allo stesso tempo, determinare quali variabili contribuiscono.

La composizione geochemica del succo e del residuo solido, ottenuta dall'elaborazione del dataset, è risultata abbastanza variabile, sia tra le due parti dell'uva che tra le diverse aree.

Le possibili cause che hanno portato a questa “*variabilità*” sono: (1) sistema di assimilazione suolo-pianta, (2) irrigazione, (3) microclima, (4) fattori antropici.

Pertanto, la discriminazione delle aree oggetto di studio, in funzione del marker geochimico, avrà una funzione unicamente caratterizzante sito per sito.

Braga, S.Anna

Gli elementi in traccia del succo e del residuo solido sono stati analizzati effettuando un’analisi statistica di tipo multivariato. In particolare, è stata applicata l’analisi delle componenti principali (PCA). Tale analisi ha permesso di distinguere le due aziende (Braga, S. Anna) sulla base della variabilità dei dati.

Le due componenti principali F1 e F2 mostrano, nel succo, una variabilità totale di 96.31% (Fig. 41a) e nel residuo solido di 98.71% (Fig.41b). Tali risultati permettono di discriminare l’azienda S’Anna (BA) con Braga (CA). Nel succo la componente F1 ha spiegato il 77.83% della variabilità dei dati, individuando come elementi discriminanti Ba (0.949), Cr (0.881), Ni (0.831), mentre la componente F2 (19,10%) ha individuato il Fe (0.541).

Tali dati sono stati confermati effettuando un’ulteriore analisi statistica di tipo non parametrico (*Test di Mann-Whitney*), la quale ha confermato che gli elementi Ba, Ni, Cr mostrano differenze statisticamente significative tra le due zone (*pvalue* <0.05), al contrario del Fe (*pvalue n.s*) (Tab.11).

	Braga		S.Anna		Braga		S.Anna	
	Succo			Residuo solido				
	Mediana		p-value	Mediana		p-value		
Ba	0.027	0.061	<0.01	0.495	0.250	<0.01		
Ni	0.008	0.025	<0.01	0.565	0.042	<0.01		
Cr	0.001	0.022	<0.01	0.008	0.002	<0.01		
Fe	0.919	1.230	n.s	6.399	4.481	<0.01		

Tab.11 Elementi nel succo e nel residuo nelle aziende Braga e S.Anna che hanno mostrato differenze statisticamente significative ($p \leq 0.05$ Mann-Whitney U test); i valori degli elementi sono espressi in mg/kg.

In accordo ai dati ottenuti dall'analisi del succo, la PCA, effettuata sull'analisi del residuo solido, ha evidenziato per la componente F1 (90.21%) come elementi discriminanti Ba (0.988), Ni (0.959), Fe (0.921), invece la componente F2 (8.50%) il Cr (0.740). L'ulteriore analisi statistica di tipo non parametrico (*Test di Mann-Whitney*) ha confermato la significatività statistica (Tab.11).

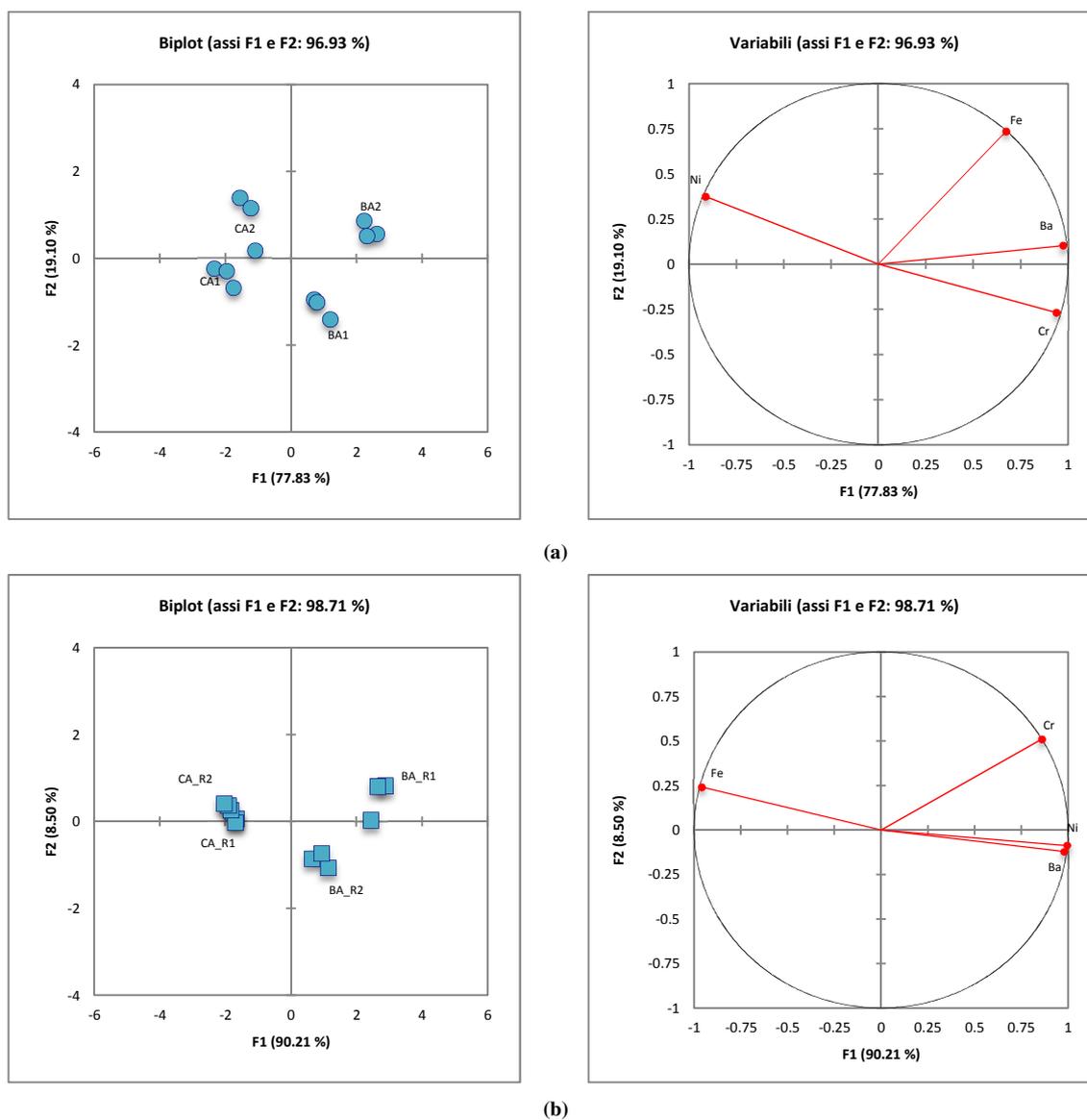


Fig.41 Proiezione dei campioni di succo e di residuo solido nello spazio definito dalla prima (F1) e seconda (F2) componente principale con una Varianza totale (a) del succo 96.93% , (b) residuo solido 98.71%. Identificazione dei campioni del succo CA1-2, residuo solido CA_R1-2 nell'azienda Braga, mentre del succo BA1-2 e del residuo solido BA_R1-2 nell'azienda S.Anna. In tutti i campioni, i numeri 1 e 2 indicano i due anni di campionamento.

Peraro, Broscagin

La PCA sul dataset degli elementi in traccia sui campioni di uva nelle aziende Peraro (TE) e Broscagin (BR) ha permesso di discriminare le due zone (Fig. 42). Anche in questo caso, etichettando gli score (i campioni) in base alla provenienza, si osserva una netta separazione tra i campioni in funzione di alcuni elementi (Fig. 41).

I campioni di succo, provenienti dalle due zone, mostrano una varianza totale di 94.87%, in particolare la prima componente principale F1 (66.81%) discrimina le due zone in base al contenuto di Sr (0.916), di Fe (0.902), di Ba (0.759), di Ni (0.739), e la seconda componente F2 (28.06%) in base al Rb (0.954).

	Broscagin		Peraro		Broscagin		Peraro	
	Succo				Residuo solido			
	Mediana		p-value	Mediana		p-value		
Ba	0.031	0.039	n.s	0.226	0.265	n.s		
Sr	0.142	0.155	<0.01	0.844	1.246	<0.01		
Rb	2.986	1.208	<0.05	4.164	2.021	<0.01		
Fe	0.987	1.740	n.s	6.298	6.149	n.s		
Ni	0.011	0.012	<0.05	0.036	0.004	<0.01		

Tab.12 Elementi nel succo e nel residuo nelle aziende Broscagin e Peraro che hanno mostrato differenze statisticamente significative ($p \leq 0.05$ Mann-Whitney U test); i valori degli elementi sono espressi in mg/kg.

Analogamente, i campioni di residuo solido mostrano una varianza totale di 82.56%, di cui la componente F1 (58.63%) ha individuato il Ni (0.950), lo Sr (0.851) e il Rb (0.652), mentre la F2 (23.93 %) il Fe (0.648) e il Ba (0.527).

Effettuando un'ulteriore analisi statistica di tipo non parametrico (*Test di Mann-Whitney*), essa ha confermato che gli elementi Sr, Rb, Ni mostrano differenze statisticamente significative tra le due zone ($p\text{-value} < 0.05$), al contrario del Fe e Ba ($p\text{-value} > 0.05$) (Tab.12).

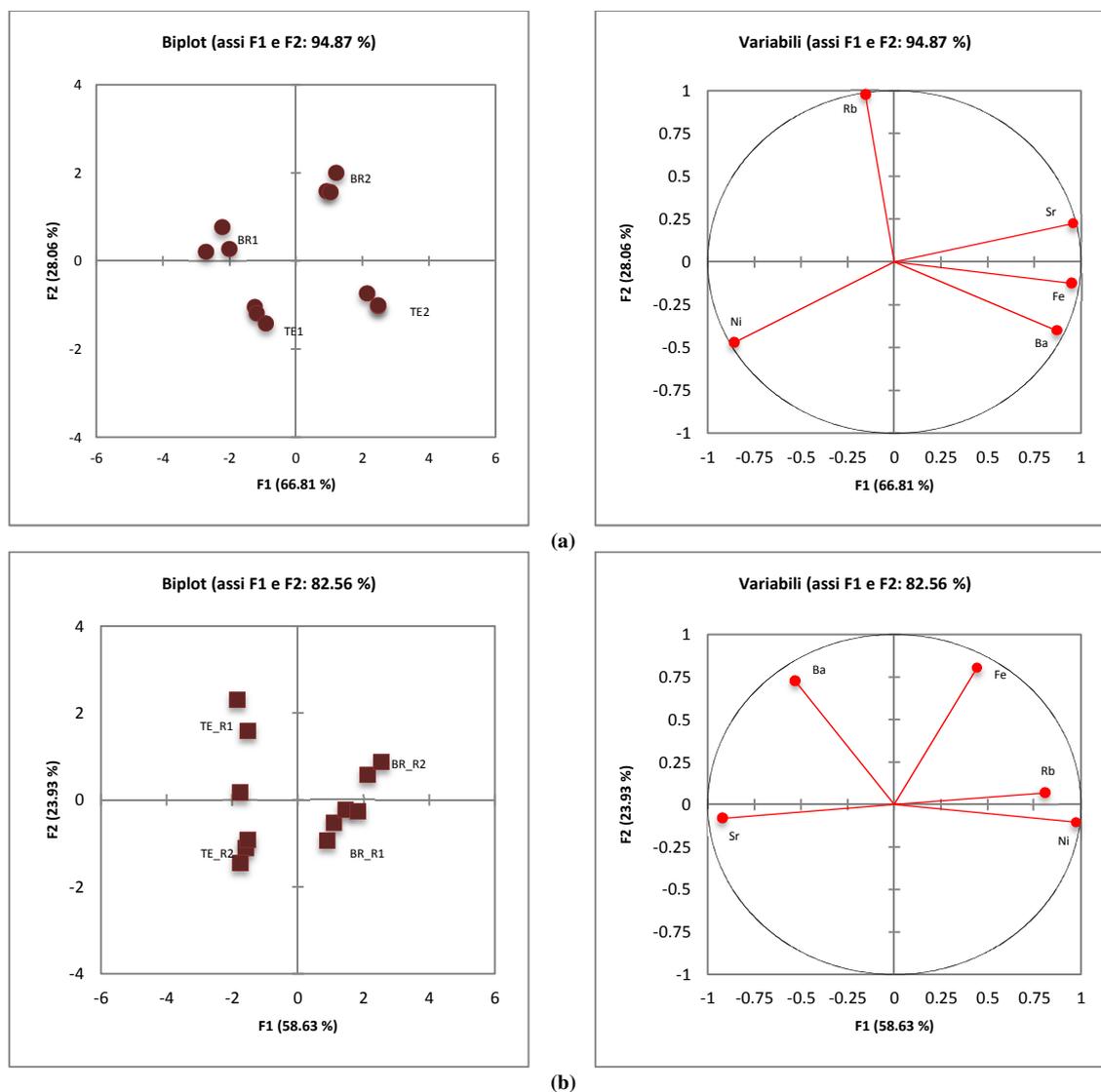


Fig.42 Proiezione dei campioni di succo e di residuo solido nello spazio definito dalla prima (F1) e seconda (F2) componente principale con una Varianza totale (a) del succo 94.83% , (b) residuo solido 82.56%. Identificazione dei campioni del succo BR1-2, residuo solido BR_R1-2 nell'azienda Broscagin, mentre del succo TE1-2 e del residuo solido TE_R1-2 nell'azienda Peraro. In tutti i campioni, i numeri 1 e 2 indicano i due anni di campionamento.

Gaiarine, Nardin

I campioni di succo, provenienti dalle zone di Gaiarine e Nardin (Fig.43), mostrano una varianza totale di 97.80%. In particolare, la prima componente principale F1 (68.39%) discrimina le due aziende in base al contenuto di Sr (0.954) e Ba (0.840); la seconda componente F2 (29.40%), in base al Rb (0.739).

Ugualmente, i campioni di residuo solido evidenziano una varianza totale di 95.97%, di cui la componente F1 (62.52%) ha identificato lo Sr (0.938) e il Ba (0.937), mentre la F2 (33.45 %) il Rb (0.990).

	Gaiarine	Nardin	p-value	Gaiarine	Nardin	p-value		
	Succo			Residuo solido				
	Mediana				Mediana			
Ba	0.034	0.015	n.s	0.545	0.448	n.s		
Sr	0.095	0.080	<0.01	0.918	0.670	<0.01		
Rb	0.729	0.526	n.s	1.345	1.257	n.s		

Tab.13 Elementi nel succo e nel residuo nelle aziende Gaiarine e Nardin che hanno mostrato differenze statisticamente significative ($p \leq 0.05$ Mann-Whitney U test); i valori degli elementi sono espressi in mg/kg.

L'analisi statistica di tipo non parametrico (*t-test di Mann-Whitney*), effettuata sui campioni, ha confermato che l'elemento Sr mostra una differenza statisticamente significativa tra le due zone ($p\text{-value} < 0.05$), al contrario del Ba e Rb ($p\text{-value} > 0.05$) (Tab.13).

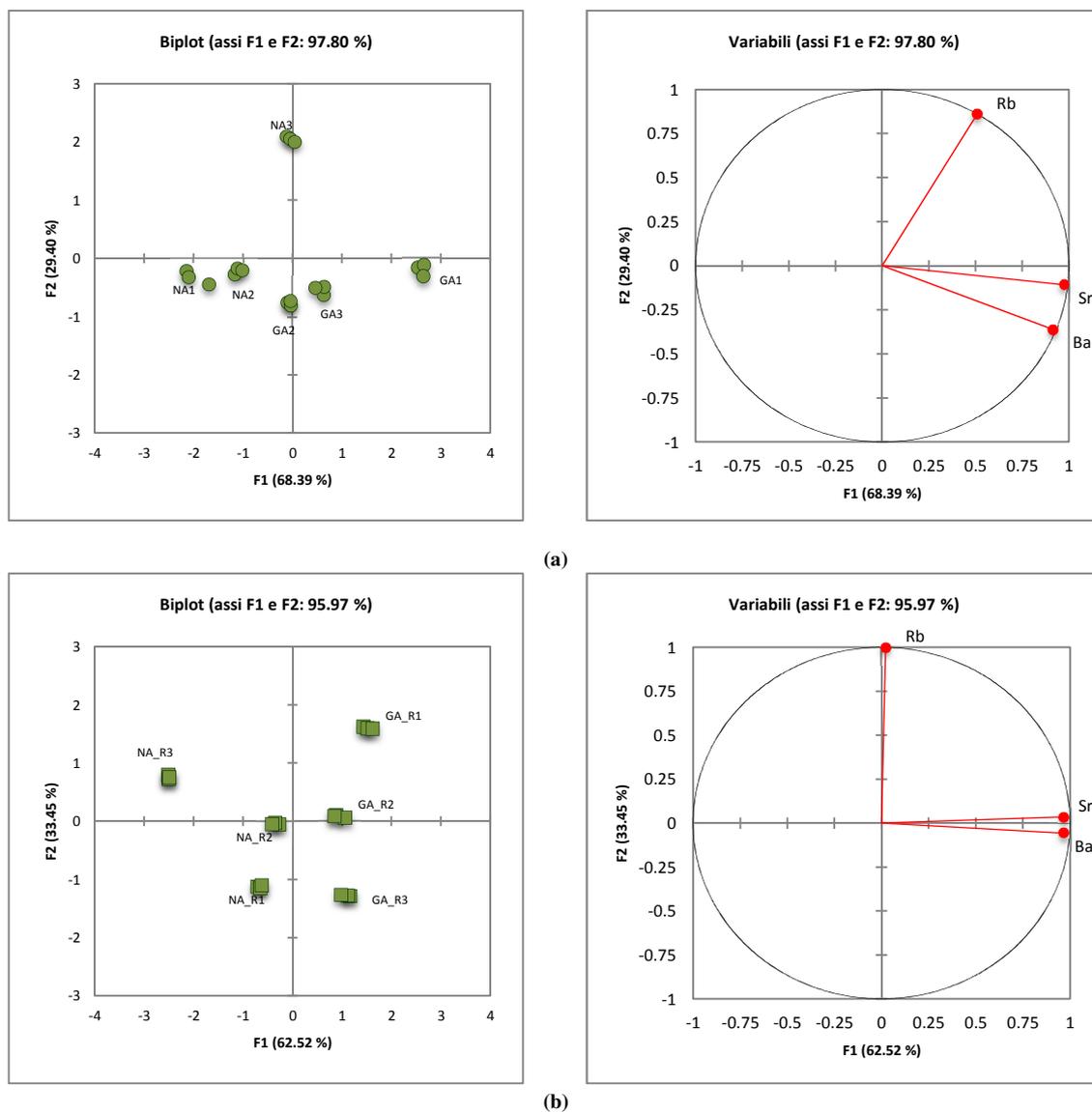


Fig.43 Proiezione dei campioni di succo e di residuo solido nello spazio definito dalla prima (F1) e seconda (F2) componente principale con una Varianza totale (a) del succo 97.80% , (b) residuo solido 95.97%. Identificazione dei campioni del succo NA1-2-3, residuo solido NA_R1-2-3 nell'azienda Nardin, mentre del succo GA1-2-3 e del residuo solido GA_R1-2-3 nell'azienda Gaiarine. In tutti i campioni, i numeri 1, 2 e 3 indicano i tre anni di campionamento.

Lonigo, Bottazzo

Anche in questo caso, etichettando gli score in funzione della provenienza, si ha una netta separazione tra le aziende, in funzione di alcuni elementi (Fig. 44).

I campioni di succo, provenienti dalle due zone, mostrano una varianza totale di 95.51%. In particolare, la prima componente principale F1 (84.50%) discrimina le due zone in base al contenuto di Rb (0.927), di Sr (0.926), di Zr (0.853), di Ba (0.674).

I campioni di residuo solido mostrano una varianza totale di 95.50%, di cui la componente principale F1 è di 72.34%, individuando il Ba (0.861), il Rb (0.741), lo Sr (0.704) e il Zr (0.587) come elementi discriminanti.

	Bottazzo		Lonigo		Bottazzo		Lonigo	
	Succo				Residuo solido			
	Mediana		p-value		Mediana		p-value	
Ba	0.021	0.117	<0.01		0.172	1.126	<0.01	
Sr	0.106	0.189	<0.01		0.676	1.744	<0.01	
Rb	1.492	0.464	<0.01		3.122	1.838	<0.01	
Zr	0.0007	0.0005	<0.01		0.002	0.001	<0.05	

Tab. 14 Elementi nel succo e nel residuo nelle aziende Bottazzo e Lonigo che hanno mostrato differenze statisticamente significative ($p \leq 0.05$ Mann-Whitney U test); i valori degli elementi sono espressi in mg/kg.

L'ulteriore analisi statistica di tipo non parametrico (t-test di Mann-Whitney) ha confermato la significatività statistica dei dati (Tab.14)

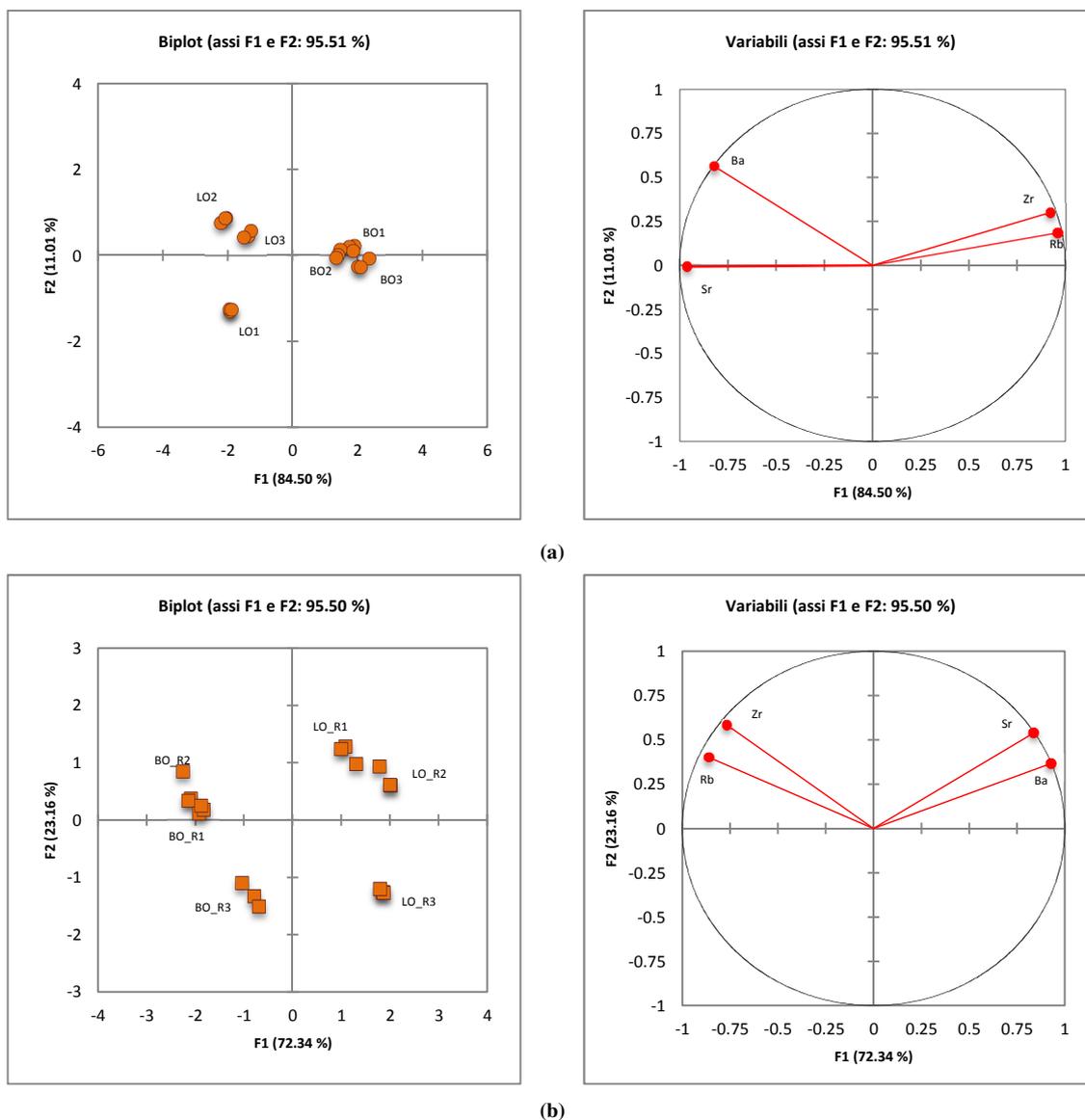


Fig.44 Proiezione dei campioni di succo e di residuo solido nello spazio definito dalla prima (F1) e seconda (F2) componente principale con una Varianza totale (a) del succo 95.51% , (b) residuo solido 95.50%. Identificazione dei campioni del succo LO1-2-3, residuo solido LO_R1-2-3 nell'azienda Lonigo, mentre del succo BO1-2-3 e del residuo solido BO_R1-2-3 nell'azienda Bottazzo. In tutti i campioni, i numeri 1, 2 e 3 indicano i tre anni di campionamento.

Aleandri, Pattarello

Le due componenti principali F1 e F2 mostrano, nel succo, una varianza totale di 81.50% (Fig 45a) e nel residuo solido di 84.64% (Fig.45b); tali risultati consentono di discriminare l'azienda Aleandri (AL) da Pattarello (DO).

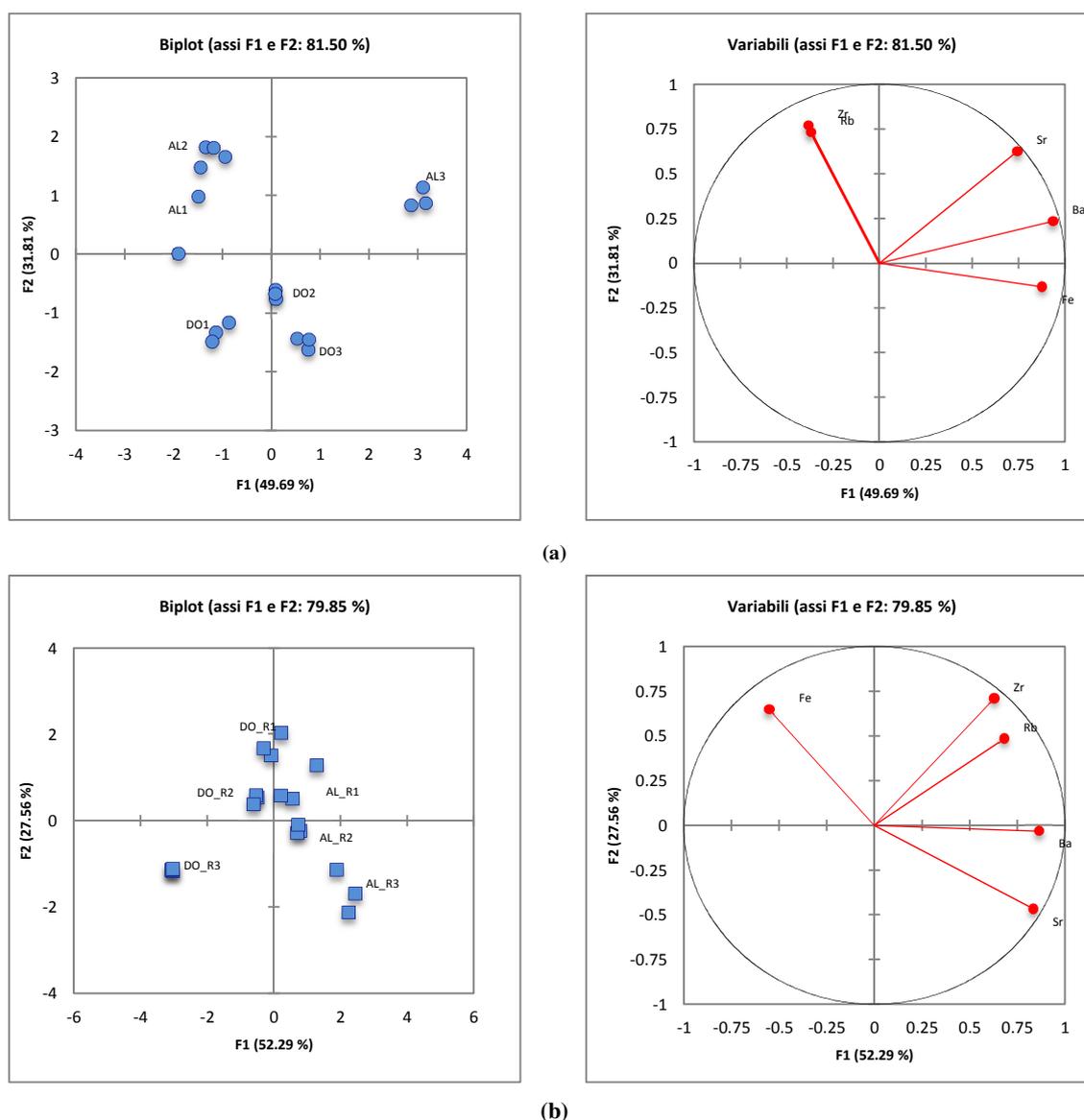


Fig.45 Proiezione dei campioni di succo e di residuo solido nello spazio definito dalla prima (F1) e seconda (F2) componente principale con una Varianza totale (a) del succo 83.95% , (b) residuo solido 84.64%. Identificazione dei campioni del succo AL1-2-3, residuo solido DO_R1-2-3 nell'azienda Aleandri, mentre del succo DO1-2-3 e del residuo solido DO_R1-2-3 nell'azienda Pattarello. In tutti i campioni, i numeri 1, 2 e 3 indicano i tre anni di campionamento

Nel succo, la componente F1 ha spiegato il 49.69% della variabilità dei dati, individuando come elementi discriminanti il Ba (0.876), Sr (0.553), Fe (0.770), mentre la componente F2 (31.81%) ha individuato il Rb (0.535) e il Zr (0.593).

Nel residuo solido, invece, la componente F1 ha mostrato un variabilità dei dati di 52.29% mediante i seguenti elementi: Ba(0.749), Rb (0.465), Sr (0.697), e la componente F2 ha individuato il Fe (0.421) e lo Zr (0.503) come elementi discriminanti.

Tali dati sono stati confermati effettuando un'ulteriore analisi statistica di tipo non parametrico (*t-test di Mann-Whitney*), la quale ha confermato che nel succo gli elementi Sr e Rb mostrano differenze statisticamente significative tra le due zone (*p-value* <0.05), al contrario del Fe, del Ba e del Zr (*p-value n.s.*). Nel residuo solido gli elementi che evidenziano differenze significative sono Fe, Rb e Sr (*p-value* < 0.05) (Tab.15).

	Aleandri		Pattarello		Aleandri		Pattarello	
	Succo				Residuo solido			
	Mediana		p-value		Mediana		p-value	
Fe	0.722	1.315	n.s		4.813	7.134	<0.01	
Ba	0.027	0.029	n.s		0.333	0.355	n.s	
Sr	0.113	0.081	<0.01		0.993	0.927	< 0.01	
Rb	1.894	1.246	<0.01		3.795	3.079	<0.05	
Zr	0.001	0.007	<0.01		0.003	0.002	n.s	

Tab.15 Elementi nel succo e nel residuo nelle aziende Pattarello e Aleandri che hanno mostrato differenze statisticamente significative ($p \leq 0.05$ Mann-Whitney U test); i valori degli elementi sono espressi in mg/kg.

4.9 I marker geochimici per la territorialità del Glera

Considerando i risultati delle analisi e l'elaborazione statistica dei dati, sono stati individuati i possibili marker geochimici per la definizione della territorialità del Glera. Dei 48 elementi analizzati, determinati nel suolo, nel residuo solido e nel succo, solo alcuni si sono dimostrati utili per la discriminazione territoriale.

L'elaborazione dei risultati dei suoli, mediante anche la visualizzazione dei grafici a dispersione e l'applicazione dell'analisi statistica LDA, ha permesso di identificare gli elementi, che consentono di separare i siti dei differenti vigneti. In particolare, gli elementi considerati come possibili marker di provenienza per i suoli in studio sono: Cr, Co, Ni, Zr, Li, Nb per il primo gruppo (Braga-S.Anna, Broscagin-Peraro, Pattarello) e il terzo (Lonigo), Cr, Ni, Co, Li, Zr, Ba, Sr per il secondo (Nardin, Aleandri, Bottazzo, Gaiarine).

Per quanto riguarda il residuo solido ed il succo, invece, sono state riscontrate alcune difficoltà nell'individuare i migliori indicatori di provenienza, a causa della variabilità della composizione geochimica, legata a diversi fattori (sistema di assimilazione suolo-pianta, irrigazione, microclima, fattori antropici, etc.). Pertanto, la discriminazione delle aree oggetto di studio è stata possibile non considerando la totalità delle aziende, ma raggruppandole a seconda dei marker geochimici caratteristici.

In questo caso, l'analisi delle componenti principali (PCA) si è dimostrata particolarmente valida per la discriminazione delle aree test indagate.

I marker geochimici che hanno permesso di discriminare le dieci aziende vitivinicole, nei diversi gruppi selezionati, sono: (1) Ba, Ni e Cr per Braga-S.Anna; (2) Sr, Rb, Ni per Broscagin-Peraro; (3) Sr per Gaiarine-Nardin; (4) Ba, Sr, Rb, per Bottazzo-Lonigo; (5) Rb, Sr per Aleandri-Pattarello. Nonostante alcuni elementi siano in comune nei diversi gruppi, è possibile comunque discriminare le varie aziende in base alla concentrazione di tali elementi. Ad esempio, il Ba, riscontrato sia per le aziende Braga-S.Anna, sia per le aziende Bottazzo-Lonigo, si presenta in concentrazioni maggiori nei campioni di residuo del primo gruppo (Tab.16).

Nonostante si siano individuati, per le aziende oggetto di studio, i marker geochimici, non è possibile, tuttavia, identificare quali siano gli elementi migliori per discriminare una zona rispetto ad un'altra, in quanto gli elementi scelti per l'elaborazione statistica dipenderanno sempre dalle zone indagate.

Elementi	Braga		S.Anna		Braga		S.Anna	
	Succo				Residuo solido			
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Ba	0.02	0.03	0.05	0.07	0.22	0.28	0.40	0.52
Cr*	1.00	2.00	2.00	2.64	1.60	2.69	3.37	16.9
Ni*	7.19	10.2	2.16	2.87	31.0	54.3	43.7	65.1
Elementi	Broscagin		Peraro		Broscagin		Peraro	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Ni*	6.00	17.80	9.00	16.40	34.7	37.1	31.2	35.3
Sr	0.08	0.19	0.12	0.19	0.66	1.05	1.21	1.29
Rb	2.58	3.47	1.16	1.30	3.24	4.68	1.62	2.46
Elementi	Gaiarine		Nardin		Gaiarine		Nardin	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Sr	0.09	0.14	0.05	0.08	0.91	1.22	0.08	0.84
Elementi	Bottazzo		Lonigo		Bottazzo		Lonigo	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Ba	0.01	0.03	0.05	0.15	0.14	0.17	0.91	1.36
Sr	0.05	0.11	0.18	0.20	0.61	0.78	1.18	1.79
Rb	1.41	1.56	0.30	0.89	2.10	3.42	0.42	1.95
Zr*	0.70	0.85	0.42	0.562	1.28	3.88	1.03	2.65
Elementi	Aleandri		Pattarello		Aleandri		Pattarello	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Sr	0.08	0.16	0.07	0.09	0.91	1.27	0.85	0.97
Rb	1.54	2.93	1.01	1.69	3.23	4.53	2.01	3.86

Tab.16 Concentrazione minima e massima, dei marker nel succo e nel residuo solido nelle aree test, espressi in $\mu\text{g/g}$. Gli elementi segnati con asterisco sono espressi in $\mu\text{g/kg}$.

Vitigni a confronto: Glera e Negroamaro

La ricerca condotta sul vitigno Glera ha permesso di verificare come la territorialità influenzi il prodotto finito. Tale relazione è evidenziata se si confrontano i dati analitici legati a due contesti geologici-geografici differenti.

La procedura sviluppata in questo studio è stata adottata su campioni di suolo, uva a bacca rossa (succo-residuo solido) appartenenti alla *Vitis Vinifera* c.v Negroamaro, provenienti dalla regione Puglia.

L'area Test è situata nel comune di Turi, in provincia di Bari, nell'azienda Sperimentale di Lamarossa in Agro di Rutigliano, facente parte dell'Unità di ricerca per l'Uva da tavola e la vitivinicoltura in ambiente mediterraneo (CRA-UTV). Il vitigno è il *Negroamaro*, coltivato con sistema di allevamento a controspalliera.

Da un punto di vista geologico, l'area di studio, corrisponde al sintema di Rutigliano. Il sintema di Rutigliano (Pleistocene medio) rappresenta il deposito più antico del Murge e corrisponde alla porzione superiore indicata come Argille di Rutigliano. Dal punto di vista litologico è costituito da sabbie fini con concrezioni calcitiche nodulari che passano verso l'alto a sabbie argillose. I Noduli calcitici bianchi polverulenti caratterizzano tutto il sedimento che costituisce la parte alta del sintema (Spalluto, et al. 2011).

La discriminazione dei suoli della regione Puglia (Azienda Lamarossa) e della regione Veneto (aziende Braga, Broscagin, S.Anna, Peraro) è stata valutata considerando i risultati dell'analisi XRF e ICP-MS. I dati analitici del suolo sono stati elaborati tramite *analisi lineare discriminante* (LDA). La modellazione statistica, quindi, ha permesso di caratterizzare i gruppi indicati, per valutare, in base alla propria origine, gli elementi discriminanti. L'analisi LDA eseguita sui dati associati ha portato all'identificazione di tre gruppi (Fig. 46). Gli elementi selezionati per l'analisi LDA sono: Fe, Li, Co, Ga, Ba, Cr, Rb, Sr, Mn, Ag, Ni.

Come si può osservare dal grafico (Fig. 46), i dati associati con i suoli sono stati ben discriminati, avendo il 100% dei campioni ben stimati e l'85.71% dei campioni classificati correttamente.

Comparando, inoltre, il risultato con un'AUC di 0.833, l'analisi LDA ha generato un buon modello di discriminazione tra Lamarossa, Braga-S.Anna e Broscagin-Peraro (Fig.46), confermando Fe, Li, Co, Ga, Ba, Cr, Rb, Sr, Mn come possibili marker geografici.

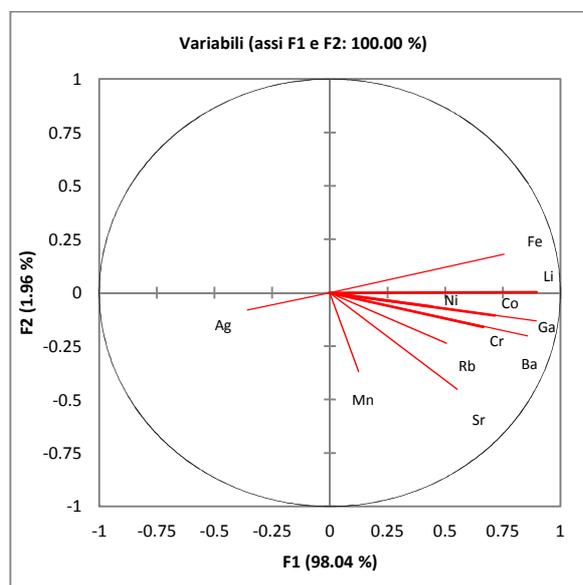
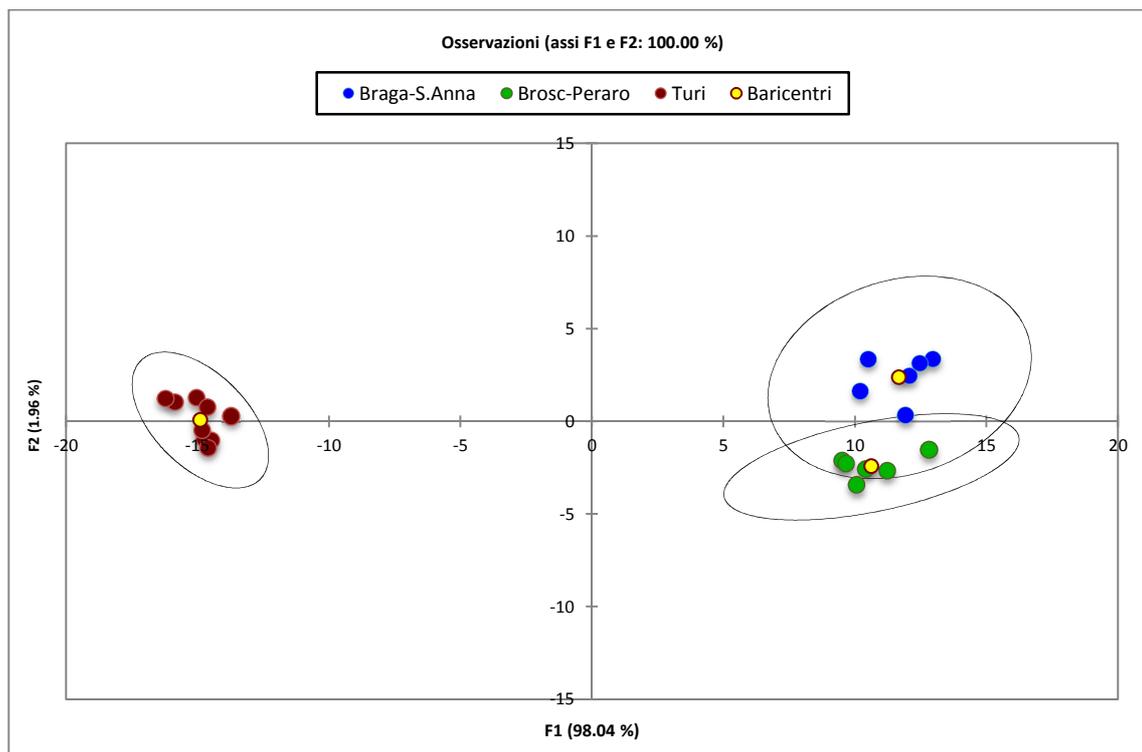


Fig.46 Discriminazione dei campioni di suolo generati dall'analisi statistica LDA. I gruppi discriminati sono: 1 gruppo Braga-S.Anna; 2 gruppo Broscagin-Peraro; 3 gruppo Lamarossa (Turi).

Anche in questo caso, gli elementi in traccia del succo e del residuo solido sono stati analizzati effettuando un'analisi statistica di tipo multivariato. In particolare, è stata applicata l'analisi delle componenti principali (PCA).

La PCA sul dataset degli elementi in traccia sui campioni di uva nelle aziende del Veneto (Peraro (TE), Broscagin (BR), Braga (CA), S.Anna (BA) e l'azienda della Puglia Lamarossa (TA) ha permesso di discriminare le varie zone (Fig.45). Etichettando i campioni (score) in base alla provenienza, si osserva una netta separazione tra i campioni in funzione di alcuni elementi (Fig.47).

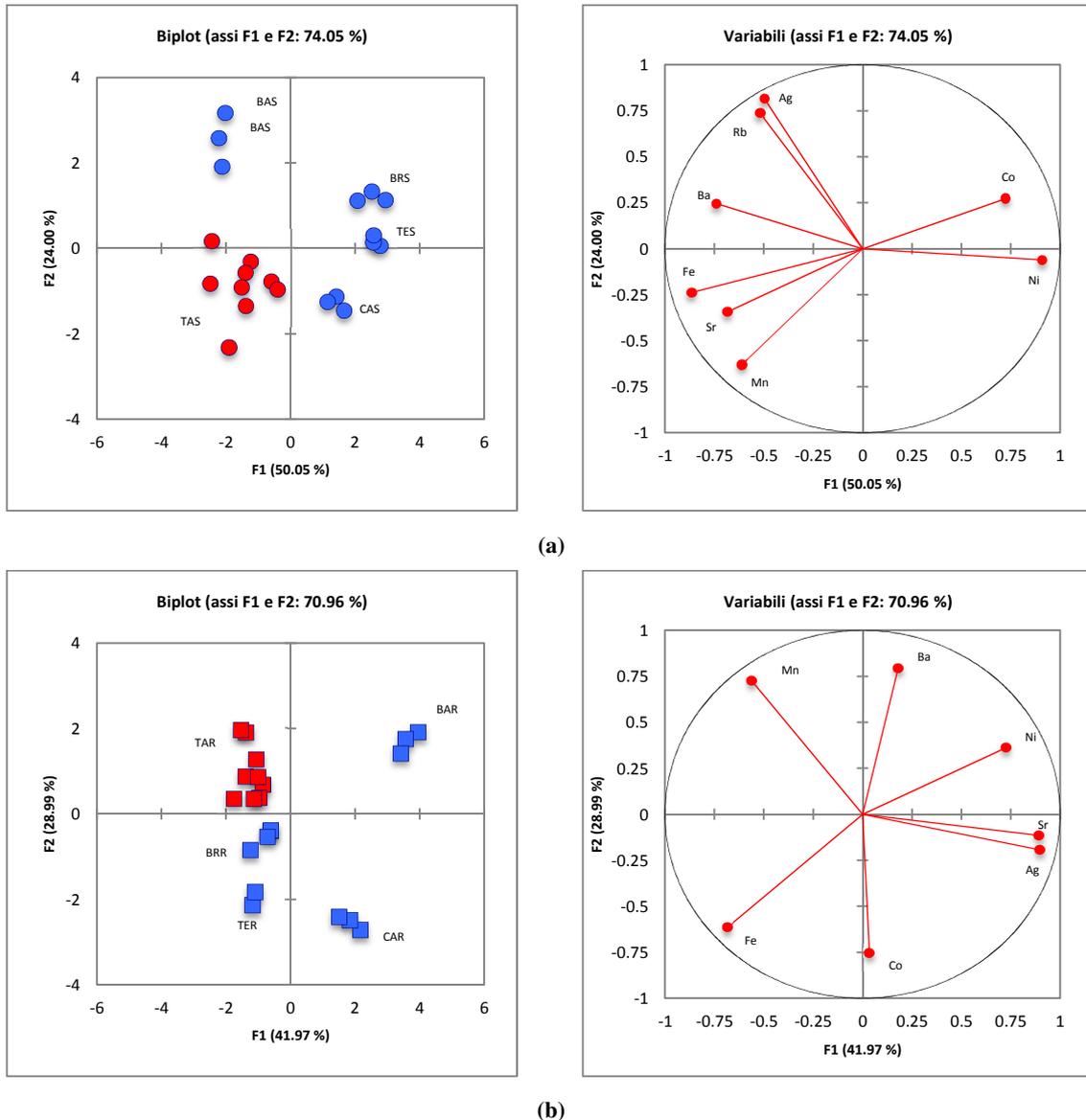


Fig.47 Proiezione dei campioni di succo e di residuo solido nello spazio definito dalla prima (F1) e seconda (F2) componente principale con una Varianza totale (a) del succo 74.05%, (b) residuo solido 70.96%. Identificazione dei campioni del succo BAS (Azienda S.Anna), BRS (Azienda Broscagin), CAS (Azienda Braga), TES (Azienda Peraro), TAS (Azienda Lamarossa, Turi), mentre del residuo solido BAR, BRR, CAR, TER, TAR.

I campioni di succo, provenienti dalle differenti aree, mostrano una varianza totale di 74.05%, in particolare la prima componente principale F1 (50.05%) discrimina le zone in base al contenuto di Sr (0.468), di Fe (0.749), di Ba (0.547), di Ni (0.829), di Co (0.523) e la seconda componente F2 (24.00%) in base al Rb (0.544), Mn (0.398), Ag (0.665).

I campioni di residuo solido, invece, evidenziano una varianza totale di 70.96%, di cui la componente F1 (41.97 %) ha identificato lo Sr (0.798), il Ag (0.806), il Ni (0.528) e il Fe (0.467) mentre la F2 (28.99%) il Mn (0.528), il Co (0.567), il Ba (0.631).

Considerando i risultati ottenuti dal suolo e dal succo-residuo solido, attraverso l'analisi statistica (LDA, PCA), gli elementi che hanno permesso una buona discriminazione delle due zone di studio sono: Ni, Fe, Sr, Ag, Ba, Mn.

Dunque, l'analisi delle componenti principali (PCA) si è dimostrata particolarmente valida per la discriminazione delle aree test indagate.

Conclusioni

In questa tesi di dottorato è stata valutata la funzionalità degli elementi in traccia e ultra-traccia, per la definizione dei marker geografici, finalizzati alla territorialità del made in Italy.

La caratterizzazione del suolo e delle uve di dieci vigneti del Veneto, ha permesso di valutare le correlazioni suolo-pianta esistenti nel territorio oggetto di studio. Il vitigno analizzato è il Glera, conosciuto per la produzione del Prosecco, un vino considerato un'eccellenza in tutto il mondo e definito come prodotto italiano di alta qualità.

Lo studio degli elementi in traccia e ultra-traccia ha permesso la caratterizzazione dei prodotti agroalimentari e l'applicazione ai problemi di territorialità geografica. Gli elementi chimici, tuttavia, giocano un ruolo importante come traccianti geochimici, rispetto ad altri parametri chimico-fisici, come si evidenzia dall'applicazione dell'analisi statistica multivariata.

Il suolo delle dieci aziende è stato classificato come suolo fangoso debolmente sabbioso o con sabbia. La bassa dispersione granulometrica riscontrata, consente di evidenziare come le aree indagate rientrino all'interno dei parametri previsti dall'Art.9 del disciplinare di produzione della denominazione di origine controllata dei vini Prosecco.

La caratterizzazione composizionale e mineralogica dei suoli, tramite analisi in XRF e XRD, ha evidenziato le peculiarità geologiche esistenti nelle dieci aree di studio. L'interazione tra le due analisi e l'elaborazione statistica LDA, ha permesso di discriminare le zone, confermando come marker geografici del suolo Ba, Cr, Co, Nb, Ni, Li, Sr, Zr. Tuttavia, l'arricchimento in superficie dei suoli da metalli pesanti, come Pb, Cu, Zn, indica una possibile contaminazione antropica, data da concimi, pesticidi, etc. Infatti, rame, zinco, piombo sono più abbondanti nell'orizzonte superficiale dei suoli.

La separazione dell'uva nelle due diverse parti, succo e residuo solido, ha permesso di introdurre una nuova metodologia di studio per la territorialità geografica, in accordo con i metodi già esistenti in letteratura. Grazie a questo metodo è stato dimostrato che le componenti dell'uva hanno delle concentrazioni di macro, microelementi ed elementi in traccia differenti nelle diverse parti, confermando un processo di frazionamento nella pianta. Gli elementi in traccia o il contenuto di macro e micronutrienti nell'uva o nel vino sono stati considerati ottimi marker per l'autenticazione di origine geografica e territoriale.

Il contenuto dei metalli pesanti nell'uva, invece, ha evidenziato come la geochimica del suolo rifletta la mobilità degli elementi dal suolo all'uva, le pratiche agronomiche, l'assorbimento da parte del vitigno e i processi di vinificazione, fattori che si legano al territorio di coltivazione della vite.

Osservando le concentrazioni caratteristiche dell'uva, del vino e quelle del suolo, sono stati evidenziati i processi di assimilazione suolo-pianta nelle dieci aziende. Nel confronto tra le relazioni esistenti nel suolo e nell'uva, è stata mostrata la non completa correlazione suolo-pianta, influenzata dalle complessità composizionali dei suoli stessi, in termini di chimismo e di biodisponibilità degli elementi. Il ruolo delle precipitazioni e l'effetto delle eventuali acque d'irrigazione, infatti, non sembrano trascurabili, in quanto le concentrazioni degli elementi variano da un anno all'altro nello stesso sito.

Le analisi svolte sui campioni di succo e vino, inoltre, hanno evidenziato che le concentrazioni degli elementi As, Pb, Ag, Cd, Zn rientrano nei limiti previsti dalla legge, fatta eccezione per il Cu.

In questo studio, l'analisi delle componenti principali (PCA) per la ricerca dei marker geografici si è dimostrata particolarmente valida per la discriminazione delle aree test indagate. Tuttavia, il confronto dei dati associati del residuo solido e del succo sono stati utili per confermare l'origine geografica.

I marker geochimici, che hanno permesso di discriminare le dieci aziende vitivinicole del vitigno Glera, sono: Ba, Cr, Zr, Ni, Sr, Rb.

In conclusione, lo studio della territorialità, condotto nell'ambito di questa ricerca, ha permesso di definire come l'origine geografica sia il fattore principale, che contribuisce alla composizione chimica dell'uva e dei prodotti vitivinicoli.

Bibliografia

Abd-Elfattah, A., e K. Wada. «Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials.» *Journal of soil science* 32 (1981): 271.

Aceto, M, et al. «A traceability study on the Moscato wine chain.» *Food Chemistry* 138, n. 2-3 (2013): 1914–1922.

Adriano, D.C., A. L. Page, A. A. Elseewi, e Chang. «Utilization and disposal of fly ash and other residues in terrestrial ecosystems: A review.» *Jornal Envirnoment Quality* 9 (1980): 333-344.

Almeida, Marisa. C.R, e M. T.S.D Vasconcelos. «Multielement composition of wines and their precursors including provenance soil and their potentialities as fingerprints of wine origin.» *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, n. 51 (2003): 4788-4798.

Álvarez, M., I. Moreno, A. Jos, Ana M. Cameán, e A. Gustavo González. «Differentiaton of two Andalusian DO ‘fino’ wines according to their metal content from ICP-OES by using supervised pattern recognition methods.» *Microchemical Journal* 87, n. 72 (2007).

Angus, N. S, T. J. O'Keeffe, K. R Stuart, e G. M. Miskelly. «Regional classification of New Zealand red wines using inductively-coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS).» *Australian Journal of Grape and Wine Research* 12 (2006): 170–176.

Angus, N.S, O'KeeffeT.J., K.R Stuart, e G.M Miskelly. «Regional classification of New Zealand red wines using inductively-coupled plasma- mass spectrometry (ICP-MS).» *Australian Journal of grape and wine research* 12 (2006): 170-176.

Anke, M., B. Groppe , R Müller , e J. Zerull . «Iodine in the vegetation. Part 1. Polish J. Human Nutr. Metabol. 34:1447–1455.» *Polish J. Human Nutr. Metabol.* 34 (2007): 1447-1455.

Anke, M., e M. Seifert. «Chapter 24. Titanium.» In *Elements and their compounds in the enviroment*, a cura di E. Merian, M. Anke, M. Ihnat e M. Stoepler, 1125-1140. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.

Anke, M., H. Illing-Guenther, S. Anke , e R. Mueler . «Vanadium an essential and toxic element?» *4th Intern. Symp.Trace Elements in Human, New Persp, Enthyposis.* Athens, 2003. 1120–1153.

Antapaitis, A., J. Lubite, S. Antapaitis, e W. Staugaitis. «Regularity in selenium distribution in arable soils of Lethuania.» *international conference Haevy Metals Radionuclides and elements Biofills in the Enviornment* . Semipalatinsk, 2004. 159-164.

Asami, T., K. Tsuchihashi, e M. Kubota. «Contamination of soils and plants by tellurium.» *5th Int. Conf. Biogeochem. Trace elements*. Vienna, 1999.

Asami, T. «Soil pollution by metals from mining and smelting activities.» In *Chemistry and Biology of Solid Waste*, a cura di Springer-Verlag, 143. Berlin: Salomons, W. and Foerstner, U, 1988.

Ayres, P. G. «Alexis Millardet: France's forgotten mycologist.» *Micologist* 18, n. 1 (2004): 23-26.

Baize, D., W. Deslais, e M. Gaiffe. «Anomalies naturelles en cadmium dans les sols de France.» *étude et Gestion des Sols* 6 (1999): 85.

Banuelos, G.S, Z.Q Lin, e N. Terry. «Phytoremediation of selenium contaminated soils and waters: fundamentals and future prospects.» *Rev. Environment Health* 17 (2002): 291-306.

Barnhart, J. «Chromium chemistry and implications for environmental fate and toxicity.» *Journal Soil Contamination Spec.* 6 (1997): 561-568.

Bartlett, R. J. «Characterizing soil redox behavior.» In *Soil Physical Chemistry*, 371. Boca Raton: D. L. Sparks, ed CRC Press,, 1999.

Baxter, M.J, H.M Crews, M. J Dennis, I Goodal, e D Anderson. «The determination of the authenticity of wine from its trace element composition.» *Food Chemistry* 60, n. 3 (1997): 443-450.

Beccaluva , L., C. Bonadiman, C. Coltorti, M. Salvini, e F. Siena. «Depletion events, nature of metasomatizing agent and timing of enrichment processes in lithospheric mantle xenoliths from the Veneto volcanic province.» *Journal of Petrology* 42 (2001): 173-187.

Belkin, H. E., B. Zheng, e R.B. Finkelman. «Human Health effects of domestic combustion of coal in rural China: a causal factor for arsenic and fluorine poisoning.» *2nd World Chinese Conf.Geological Sciences*. Stanford, August 2000. 522-524.

Bentlin., F. R. S, F.H Pulgati, V. L Dressler, e D Pozebon. «Elemental analysis of wines from South America and their classification according to country.» *Journal of the Brazilian Chemical Society* 22, n. 2 (2011): 327-336.

Beretka, J., e P. Nelson. «The current state of utilization of fly ash in Australia.» *A Valuable Resource* . South African Coal Ash Association , 1994. 51-63.

Berg, T., e E. Steinnes. «Recent trends in atmospheric deposition of trace elements in Norway as evident from the 1995 moss survey.» *Science Total Environment* 208 (1997): 197.

- Bertoldi, D., D. Larcher, M. Bertamini, S. Otto, G. Concheri, e G. Nicolini. «Accumulation and Distribution Pattern of Macro- and Microelements and Trace Elements in *Vitis vinifera* L. cv. Chardonnay Berries.» *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59, n. 13 (2011): 7224–7236.
- Binghman, F. T., A. L. Page, R. J. Mahler, e T. J. Ganje. «Yield and cadmium accumulation of forage species in relation to cadmium content of sludge-amended soil.» *Journal of Environmental Quality* 5, n. 57 (1976).
- Blagojević, S., M. Jakovljević, e B. Zarković. «Influence of long-term fertilization on the selenium content of calcareous chernozem soil.» *Journal Environment Pathol. Toxic. Oncol.* 17, n. 183 (1998).
- Bolan, N. S., e S. Thiagarajan. «Retention and plant availability of chromium in soils as affected by lime and organic amendments.» *Aust.J.Soil Res.* 39 (2001): 1091-1103.
- Bondesan, Aldino, sandra Primon, Valentina Bassan, e Andrea Vitturi. «Le Unità geologiche della provincia di Venezia.» 2008.
- Boubals, D. «Copper in the control of grapes in France.» *Vignevini* 28, n. 5 (2001): 45-47.
- Bowen, H. J.M. *Environmental chemistry of the elements*. New York: Academic Press, 1979.
- Brown, J. C., e T. E. Devine. «Inheritance of tolerance or resistance to manganese toxicity in soy- beans.» *Agronomy Journal* 898, n. 72 (1980).
- Browne, C. L., e S. C. Fang. «Uptake of mercury vapour by wheat. An assimilation model.» *Plant Physiology* 61, n. 430 (1978).
- Buc, J., C. L. Santini, R. Giordani, e et al. «Enzymatic and physiological properties of the tungsten- substituted molybdenum TMAO reductase from *Escherichia coli*.» *Molecular Microbiology* 32 (1999): 159-168.
- Bull, K., R. D. Roberts, M. J. Inskip, e G. T. Godman. «Mercury concentrations in soils, grass, earthworms and small mammals near an industrial emission source.» *Environment Pollution* 12, n. 135 (1977).
- Bunzl, K., M. Trautmannsheimer, P. Schramel, e W. Raifenhaeuse. «Availability of arsenic, copper, lead, thalium and zinc to various vegetables grown in slag-contaminated soils.» *Journal Environmental Quality* 30 (2001): 934-939.
- Burt, R., M. A. Wilson, M. D. Mays, e C. W. Lee . «Major and trace elements of selected pedons in the USA.» *Journal Environment Quality* 32 (2003): 2109-2121.

-
- Cabrera, C., P L. Teissedre, M. T. Cabanis, e J. C. Cabanis. «Determination of platinum levels in wines samples.» In *Metal ions In Biology and Medicine*, a cura di M.Dekker. New York: A.Sigel, H.Sigel, 1996.
- Cadot, Yves, Soline Caillé, Marie Thiollet-Scholtus, Alain Samson, e Gérard Barbeau. «Characterisation of typicality for wines related to terroir by conceptual and by perceptual representations. An application to red wines from the Loire Valley.» *Food quality and Preference* 24 (2012): 48-58.
- Capron, X., J. Smeyers-Verbeke, e D. L. Massart. «Multivariate determination of the geographical origin of wines from four different countries.» *Food Chemistry* 101 (2007): 1585-1597.
- Carlisle, E. M., J. A. Mc Keague, R. Siever, e P. J. Van Soest. «Silicon.» In *Geochemistry and the Environment*, di H. C. Hopps. Washington D.C: N.A.S, 1974.
- Carminati, E, G Martinelli, e P. Severi. «Influence of glacial cycles and tectonics on natural subsidence in the Po Plain (Northern Italy): Insights from 14C ages.» *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2003: 1-14.
- Castiglioni, G.B, e G.B Pellegrini. «Note illustrative della Carta Geomorfologica della Pianura Padana.» *Geogr. Fis. Dinam. Qua* 4 (2001): 207.
- Cataldo, D. A., T. R. Garland, e R. E. Wildung. «Nickel in plants.» *Plant Physiology* 62, n. I (1978): 566.
- Catarino, S., M. Maderira, F. Monteiro, F. Rocha, A. S. Curvelo-Garcia, e R. B. De Sousa. «Effect of bentonite characteristics on the elemental composition of wine.» *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56, n. 1 (2007): 158-165.
- Chang, P. C., K. W. Kim, S. Yoshida, and S. Y. Kim. «Uranium accumulation of crop plants enhanced by citric acid.» *Environment geochemistry health* 27 (2005): 529-538.
- Chao, T. T., e R. F. Sanzolone. «Decomposition Techniques.» *Journal of Geochemical Exploration*, 1992: 65-105.
- Chardon, E. S, D. Bosbach, N. D. Bryan, e et al. «Reactions of the feldspar surface with metal ions: Sorption of Pb(II), U(VI), and Np(V), and surface analytical studies of reaction with Pb(II) and U(VI).» *Geochimica Cosmochimica Acta* 72 (2008): 288-297.
- Chaudry, F. M., A. Wallace, e R. T. Mueller. «Barium toxicity in plants.» *Soil Science Plant Analysis*, 1977: 795.
- Chojnicki, J. «Rare earth elements in alluvial soil of central Vistula valley and Zulawy.» *Soil Science Ann. Poland* 51 (2000): 57-65.

- Chung, P. C., e M. Sa T. «Chromium oxidation potential and related soil characteristics in arable upland soils.» *Communications Soil Science Plant Analysis* 32 (2001): 1719-1733.
- Cicchella, D., B. De Vivo, e A. Lima. «Palladium and platinum concentration in soils from the Napoli metropolitan area, Italy: possible effects of catalytic exhausts.» *Science Total Environment* 308 (2003): 121-131.
- Cicchella, D., L. Fedele, e B. De Vivo. «Platinum group element distribution in the soils from urban areas of the Campania region (Italy).» *Geochemistry Exploration Environment Analysis* 8 (2008): 31-40.
- Coetzee, P. P., F. E. Stefens, R. J. Eiselen, O. P. Augustyn, L. Balcaens, e F. Vanhaecke. «Multi-element analysis of South African wines by ICP-MS and their classification according to geographical origin.» *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 (2005): 5060-5066.
- Colombo, C., C. J. Oates, A. J. Monhemius, e J. A. Plant. «Complexation of platinum, palladium and rhodium with inorganic ligands in the environment.» *Geochemistry Exploration Environment, Analysis* 8 (2008): 91-101.
- Comeford, N.B. *Soil factors affecting nutrient bioavailability*. Vol. 181, in *Ecological Studies*, 1-14. 2005.
- Commission Regulation (EC)* . N. 436/2009 (26 My 2009).
- Commission Regulation (EC)*. N.606/2009 (July 2009a).
- Commission Regulation (EC)*. (N. 607/2009 , 14 July 2009b).
- Costantini, E. A.C, P. Bucelli, e S. Priori. «Quaternary landscape history determines the soil functional characters of terroir.» *Quaternary International* 265 (2012): 63-73.
- Costantini, Edoardo A.C, e Pierluigi Bucelli. «Suolo, vite ed altre colture di qualità: l'introduzione e la pratica dei concetti "terroir" e "zonazione" .» *Ital. J. Agron. / Riv. Agron.*, 3 (2008): 23-33.
- Coughtrey, P. J. *Ecosystems*, a cura di P. J. Coughtrey, M. H. Martin e M. H. Unsworth, 289. Oxford: Blackwell Science Publ., 1987.
- Cumakov, A. «Trace Elements in Slovakian Soils and Plant Nutrition.» In *Ph.D Thesis Institute of Sugar Industry, Bratislava*, 350. 1988.
- Čurlík, L., e J. Forgáč. «Acid sulfate weathering and its impact on soil acidification and pollution in area of Banská Stavnica.» *Proc. Soil Fertility Res. Inst. BRATISLAVA*, 1996.

- Davies, B. E. «Lead.» In *Heavy metals in soils*, di B.J Alloway. London: Blackie Acad, 1995.
- Davis, R. D., P. H. T Beckett, e E. Wollan. «Critical levels of twenty potentially toxic elements in young spring barley.» *Plant Soil* 49, n. 395 (1978).
- Davison, A. W., J. Blakemore, e D. A. Wright. «A re-examination of published data on the fluoride content of pasture.» *Environment pollution* 10, n. 209 (1976).
- De La Guardia, Miguel., e Ana. Gonzalvez. «Mineral Profile.» In *Food protected designation of origin" methodologies and applications"*, di Miguel De La Guardia e A. Gonzalvez, 51-77. Valencia: D. Barcelo, 2013.
- Ding, S., T. Liang, C. S. Zhang, L-J. Wang, e Q. Sun. «Accumulation and fractionation of rare earth elements in a soil wheat system.» *Pedosphere* 16 (2006): 82-90.
- Disciplinare di produzione della denominazione di origine controllata (DM)*. (30 11 2011).
- Djingova, R., P. Kovacheva, G. Wagner, e B. Markert. «Distribution of platinum group elements and other traffic related elements among different plants along some highways in Germany.» *Science Total Environment* 30 (2003): 235-246.
- Dobritskaya, U. I. «Distribution of vanadium in natural objects.» *Agrokimiya*, 1969.
- Dogliani, C. «Some remarks on the origin of foredeeps.» *Tectonophysics* (228), 1993: 1-20.
- Dong, J., F. B. Wu, R. G. Huang, e G. P. Zang. «A chromium tolerant plant growing in Cr contaminated land.» *International Journal of Phytoremediation* 9 (2007): 167-179.
- Dutra, S. V., L. Adami, A.R. Marcon, G. Carnieli, e Et al. «Determination of the geographical origin of Brazilian wines by isotope and mineral analysis.» *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011: 1571-1576.
- Echevarria, G., J. L. Morel, J. C. Fardeus, e E. Leclerc-Cessac. «Assessment of phytoavailability of nickel in soils.» *Journal of Environmental Quality* 27, n. 1064 (1998).
- Eisler, R. «Arsenic hazards to humans, plants, and animals from gold mining.» *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 180 (2004): 133-165.
- Eisler, R. «Gold concentration in abiotic materials, plants, and animals: a synoptic review.» *Environmental Monitoring and Assessment* 90 (2004): 73-88.
- Elgawhary, S. M., G. L. Malzer, e S. Barber. «Calcium and strontium transport to plant roots.» *Soil Science Society of America, Proceedings* 36, n. 794 (1972).

- Eriksson, J. E. «Concentrations of 61 trace elements in sewage sludge, farmyard manure, mineral fertilizers, precipitation and in oil and crops.» *Swedish EPA. Rep. 5159*. Stockholm, 2001.
- Eschnauer, H., L. Jacob, H. Meierer, e R. Neeb. «Use and limitation of ICP-OES in wine analysis.» *Mikrochimica Acta*, 1989: 291-298.
- Euroala, M, G Alfthan, A Aro, e et al. «Results of the Finnish selenium monitoring program 2000-2001.» *MTT Agrif. Res. Fin. Report 36*. Jokioinen, 2003.
- Fabiani, M P, M E Toro, F. Diaz Vaquez, e D. A Wunderlin. «Differential Absorption of metals from soil to diverse vine varieties from the valley of tulum (Argentina): Consequences to Evaluate Wine Provenance.» *Journal Agricultural Food Chemistry* 57 (2009): 7409-7416.
- Faccia, F, C Vaccaro, E Marocchino, e R Tassinari. «Trace and trace elements in grapes: possible application for geographical traceability.» *89th Simp Meeting L'evoluzione del sistema Terra dagli atomi ai vulcani*. Ferrara, 2010a. 1.
- Faccia, F., C Vaccaro, L. Sansone, E. Marocchino, e R Tassinari. «Elementi in traccia e ultraccia nell'uva: possibili applicazioni ai fini della tracciabilità geografica.» *VIII International terroir congress*. Soave (VR), 2010b. 76-81.
- Fang, J, B. Wen, e X.O. Shan. «Evaluation of bioavailability of light rare elements to wheat (*Triticum aestivum* L.) under field conditions.» *Geoderma*, n. 141 (2007): 53-59.
- Fendorf, S., M. J. La Force, e Li G. «Temporal changes in soil partitioning and bioaccessability of arsenic, chromium, and lead.» *Journal Environment Quality* 33 (2004): 2049-2055.
- Fergusson, J. E. *The Heavy Metals: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. New York: Pergamon Press, 1990.
- Feroli, D. «Tracciabilità delle provenienze e valorizzazione dei prodotti agroalimentari attraverso nuovi sistemi di caratterizzazione geochimica.» *Tesi di Dottorato*, 2010a.
- Feroli, D., et al. «Sviluppo di una metodologia di tracciabilità e definizione dell'impronta petrochimica in suoli e vini della Sicilia occidentale nella piana di Marsala (TP).» *VIII international Terroir Congress*. Soave (VR), 2010b. 82-87.
- Fernandez-Calvino, D., J.A Rodriguez-Suarez, e E. Lopez-Periago. «Copper content of soils and river sediments in winegrowing area, and its distribution among soil or sediment components.» *Geoderma* 145 (2008): 91-97.
- Ferrand, E., C. Dumat, E. Lecler-Cessac, e M.F. Benedetti. «Phytoavailability of zirconium in relation to its initial added form and soil characteristics.» 287 (2006): 313-325.

-
- Fitz, W. J., e W. W. Wenzel. «Arsenic transformations in the soil-rhizosphere-plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation.» *Journal Biotechnology* 99 (2002): 259-278.
- Fontana, A. «L'evoluzione geomorfologica della bassa pianura friulana e le sue relazioni con le dinamiche insediative antiche.» *Monografia del Museo Friulano di Storia Naturale* 47 (2006): 288.
- Forina, M., P. Oliveri, H. Jaeger, U Roemisch, e J. Smeyers-Verbeke. «Class modeling techniques in the control of the geographical origin of wines.» *Cheometrics and intelligent Laboratory Systems* 99 (2009): 127-137.
- Foy, C. D., R. L. Chaney, e M. C. White. «The physiology of metal toxicity in plants.» *ANNUAL REVIEW OF PHYSIOLOGY* 29, n. 511 (1978).
- Fregoni, Mario. *Viticoltura di Qualità "Trattato dell'eccellenza da Terroir"*. 3. Milano: Tecniche nuove, 2013.
- Fuge, R, e M. J. Andrews. «Fluorine in the U.K environment.» *Environment Geochemistry Health* 10, n. 96 (1988).
- Galgano, F., M. Caruso, G. Perretti , e F. Favati. «Authentication of Italian red wines on the basis of the polyphenols and biogenic amines.» *Eur Food Res Technol*, n. 232 (2011): 889–897.
- Galpin, V. C. «Thesis:Cape Wine Master Diploma.» In *A comparison of legislation about winemarking additives and processes*, 1-130. 2006.
- Galpin, V.C. « A comparison of legislation about winemaking additives and processes.» *Thesis: Cape Wine Master Diploma*, 2006: 1-130.
- Geana, I, A. Iordache, R. Ionete, A. Marinescu, A. Ranca, e M. Culea. «Geographical origin identification of Romanian wines by ICP-MS elemental analysis.» *Food Chemistry* 138, n. 2-3 (2013): 1125-1134.
- Gladstones, J., e R. E Smart. «Terroir.» In *The Oxford Companion to Wine*, di J. Robinson. Oxford: Univerisity Press, 1994.
- Goldberg, S. P., e K. A. Smith. «Soil manganese: E value, distribution of manganese-54 among soil fractions, and effects of drying.» *Journal Soil Science America* 48 (1984): 559-564.
- González, G., e E. M. Peña-Méndez. «Multivariate data analysis in classification of must and wine from chemical measurements.» *European Food Research and Technology* 212 (2010): 100-107.

- Gonzálvez, A., A. Llorens, M. L. Cervera, S. Armenta, e M. de la Guardia. «Elemental fingerprint of wines from the protected designation of origin Valencia.» *Food Chemistry* 112 (2000): 26-34.
- Gonzales, Larraiana, M Gonzales, A. Medina, e B. Connaiss. «Vigne Vin 21.» 1987: 127-140.
- Govindaraju, K. «Compilation of working values and samples description for 383 geostandards.» *Geostand. Newslett.* , 1994.
- Grambow, B., e A Abdelouas. «Interaction between radionuclides an microorganisms.» *Goldschmidt Conference*. Copenhagen, 2004. A197.
- Greeman , D. J., A. W. Rose , e J. W. Washington . «Geochemistry of radium in soils of the United States.» *Appl. Geochem.* 14 (1999): 365-385.
- Greenough, J. D., L. M. Mallory-Greenough, e B. J. Fryer. «Geology and Wine 9: Regional Trace Element Fingerprinting of Canadian Wines.» *Geoscience Canada* 32, n. 2 (2005): 1-12.
- Greger, M, T. Malm, e L. Kautsky. «Heavy metal transfer from composted macroalgae to crops.» *European Journal of Agronomy* 26 (2007): 257-265.
- Grosheva, E, e G. Voronskaya. «Mercury Transport between atmosphere and soil: role of the plants.» *Proc. 5th Conf. Mercury as a Global Pollutant*. Rio de Janeiro, May 23-28 1999.
- Grupe, M, e H. Kuntze. «Zur Ermittlung der SchwermetallVerfuegbarkeit lithogen und anthropogen belasteter Standorte.» *Pflanzenernaehr Bodenkd* 151, n. 319 (1988).
- Gunn , K. B., e K. B. Mistry . «The effect of chelating agents on the absorption radium by plants.» *Plant of soil*, 2005: 7-16.
- Hancock, J.M. «Geology of wine.» (Elsevier Ltd.) 2005: 85-90.
- Haneklaus, S., e E. Schung. «A critical evaluation of phytoextraction of uranium contaminated agricultural soils.» *Int. Symp. Loads and Fate of fertilizier Derived Uranium*. 2005.
- Haynes, S. J. «Geology and wine 1. Concept of terroir and role of geology.» *Geoscience Canada* 26, n. 4 (1999): 190-194.
- Hendrix, D. L., e N. Higinbotham. «Heavy metals and sulphhydryl reagents as probes of ion uptake in pea stem.» In *Membrane Transport in Plants*. Berlin: Springer-Verlag, 1974.
- Hildebrand, E, e W. E. Blume. «Lead fixation by clay minerals.» *Naturwissenschaften*, 1974: 169.

- Hinton, T. G., D. I. Kaplan, e A. S. Knox. «Use of illite clay for in situ remediation of ¹³⁷Cs-contaminated water bodies: Field demonstration of reduced biological uptake.» *Environment Science Technology* 40 (2006): 4500-4505.
- Holmberg, L. «Wine fraud.» *International journal of Wine Research* , 2010: 105-113.
- Hooda, P. S., A. Miller, e A. C. Edwards. «The distribution of automobile catalysts-cast platinum, palladium and rhodium in soils adjacent to roads and their uptake by grass.» *Science Total Environment* 384 (2007): 384-392.
- Horstman, E. «The distribution of lithium, rubidium and cesium in igneous and sedimentary rocks.» *Geochimica and Cosmochimica Acta* 12, n. 1-2 (1957): 1-28.
- Houba, V. J. G., e J. Uittenbogaard. «Chemical Composition of Various Plant Species.» *Agricoltura* , University of Wageningen , Wageningen , 1994.
- Hu, H, e P.H Brown. «Absorption of boron by plants.» *Plant soil* 193, n. 49 (1997).
- Hu, Z., S. Haneklaus, G. Sparovek, e E. Schnung. «Rare earth element in soils.» *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 37 (2006): 1381-1420.
- Huang, S. W., e J. Y. Jin. «Status of heavy metals in agricultural soils as affected by different patterns of land use.» *Environmental Monitoring and Assessment* 339 (2008): 317-327.
- Huggett, Jennifer M. «Geology and wine: a review.» *Proceedings of the Geologists' Association* 117 (2006): 239-247.
- Hughes, M. K, N. W. Lepp, e D. A. Phipps. «Aerial heavy metal pollution and terrestrial ecosystems.» *Adv. Ecol. Res* 11, n. 217 (1980).
- Huh, Y., L.H. Chan, e O. A. Chadwick. «Behavior of lithium and its isotopes during weathering of Hawaiian basalt.» *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 5, n. 9 (2004): 1-22.
- Huq, S. M.I., e R. Naidu. «Arsenic in groundwater and contamination of the food chain: Bangladesh scenario.» In *Natural Arsenic in Groundwater: Occurrence, Remediation and Management*, di J. Bundschuh, P. Bhattacharya e D. Chandrasekharam, 95-101. Laiden: AA Balkema Publ., 2005.
- Inarida, M, M. Hoyano, e T. Nozaki. «Content of trace elements in tea levels (Green, Black, Jasmin and Oolong Tea) by neutron activation analysis.» *J.Jpn.Soc. Nutr. Food Sci.*, n. 37 (1984): 151.
- Jakubowski, N., R. Brandt, D. Stuewer, H. R. Eschnauer, e S. Goertges. «Analysis of wines by ICP-MS: Is the pattern of the rare earth elements a reliable fingerprint for the provenance?» *Journal of Analytical Chemistry* 364 (1999): 424-428.

- James, B R, J. C. Petura, R.J. Vitale, e Mussoline G.R. «Oxidation-reduction chemistry of chromium: relevance to the regulation and remediation of chromate-contaminated soils.» *Journal Soil Contamin* 6, n. 596 (1997).
- Jaritz, M. «Barium.» In *Elements and Their Compounds in the Environment*, di E. Merian, M. Anke, M. Ihnat e M. Stoeppler , 627-634. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- Jin, C. W., S. J. Zheng, Y. F. He, e et al. «Lead contamination in the garden soils and factors affecting its bioavailability.» *Chemosphere* 59 (2005): 1151-1159.
- Jin, J, D.C Martens, e L.W Zelazny. «Distribution and plant availability of soil boron fractions.» *Soil Sci, Soc. Am. J* 37, n. 157 (1987).
- Johnston, W. R., e J. Proctor. «Metal concentrations in plants and soils from two British serpentine sites.» *Plant Soil* 46 (1977): 275.
- Jones, K. C., e P. J. Peterson. «The influence of humic and fulvic acids on silver uptake by perennial ryegrass, and its relevance to the cycling of silver in soils.» *Plant Soil* 95, n. 3 (1986).
- Jones, K. C., N. W. Lepp, e J. P. Obbard. *Other metals and metalloids, in Heavy Metals in Soils*. A cura di B. J. Alloway e Blackie. Vol. 280. Glasgow, 1990.
- Jos., A., I. Moreno, A. G. Gonzalez, G Repetto, e A. M. Cameàna. «Differentiation of sparkling wines (cava and champagne) according to their mineral content.» *Talanta* 63 (2004): 377-382.
- Jurkowski, P., M. C'wiklin'ska-Jurkowska, Z. Doniec, e A. Szaflarska-Poplawska. «Receiver operating characteristic (ROC) and other curves measuring discriminability of classifiers' anseble for asthma diagnosis.» *Annales Academiae Medicae Biolastocensis* 50 (2005): 65-67.
- Kabata Pendias, A. «Soil-plant transfer of trace elements an environmental issue.» *Geoderma* 122 (2004): 143-149.
- Kabata-Pendias, A., e H. Pendias. *Biogeochemistry of trace elements* . 2. Warsaw: Wyd. Nauk PWN, 1999.
- Kabata-Pendias, Alina. *Trace elements in Soils and Plants*. 4th . CRC Press, 2011.
- Kaplan, D. I., e A. S. Knox. «Enhanced contaminant desorption induced by phosphate mineral additions to sediment. Environ.» *Science Technology* 38 (2004): 3153-3160.
- Khan, M. A., M. R. Islam, G. M. Panaullaha, e et al. «Movement of arsenic in irrigated rice soil.» *Proc. 8th Int. Conf. Biogeochem. Trace Elements*. Adeleide: CD-ROM, 2005.
- Kitagishi, K., e I. Yamane. *Heavy Metal Pollution in Soils of Japan*. Tokyo: Japan Science Society Press, 1981.

- Klessa, D. A., J. Dixon, e R. C. Voss. «Soil and agronomic factors influencing the cobalt content of herbage.» *Res. Develop. Agriculture*. 6, n. 25 (1989).
- Kobayashi, R. «Tellurium.» In *Elements and Their Compounds in The Environment*, di E. Merian, M. Anke, M. Ihnat e M. Stoeppler, 1407-1414. Weiheim: Wiley-VCH, 2004.
- Koerdel, W. «Fate and effects of contaminants in soils as influenced by natural organic material status of information.» *Chemosphere* 35, n. 405 (1997).
- Koerdel, W., J.D Cotter-Howells, J.M Charnock, A.J.M Bakers, e A.D Smith. «Fate and effects of contaminants in soils as influenced by natural organic material- status of information.» *Chemosphere* 35, n. 405 (1997).
- Komàrek, M, E Cadkovà, V Chrastny, F Bordas, e J. C Bollinger. «Contamination of vineyard soils with fungides: A review of environmental and toxicological aspects.» *Environmental International* 36 (2010): 138-151.
- Kot, F.S. «Boron sources, speciation and its potential impact on health.» *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, n. 8 (2009): 3-28.
- Krampitz, G. «Die biologische Bedeutung von Beryllium-Verbindungen.» A cura di M. Anke, H. J. Schneider e Brueckner. *Arsen Symposium*. Jena, 1980.
- Krauskopf, K. B. *Geochemistry of micronutrients, in Micronutrients in Agriculture*. Madison: Soil Science Society of America, WI, 1972.
- Kurtz, A. C., L. A. Derry, e O. A. Chadwick. «Germanium-silicon fractionation in the weather environment.» *Geochim. Cosmochimi. Acta* 66 (2002): 1525-1537.
- Laeg, J., e E. Steinnes. «Regional distribution of halogens in Norwegian forest soils.» *Geoderma* 16, n. 317 (1976).
- Lagerwerff, J V. *Lead, mercury and cadmium in environmental contaminants*. Vol. 1972, in *Micronutrients in Agriculture*, a cura di J. J. Mortvedt, P. P. Giordano e W. L. Lindsay, 593. Madison: Soil Science Society of America.
- Lakin, H. W., C. G. Curtin, e A. E. Hurbert. «Geochemistry of gold in the weathering cycle, U.S.» *Geol. Surv. Bull.* 80, n. 80 (1974).
- Larrechi, M. S., J. Guasch, F. X. Rius, e A. Solé. «Vitis 26.» 1987: 172-181.
- Laul, J. C., W. C. Weimer, e L. A. Rancitelli. *Biogeochemical distribution of rare earths and other trace elements in plants and soils, in Origin and Distribution of the Elements*. A cura di L. H. Ahrens. Vol. 11. Oxford: Pergamon Press, 1979.
- Leiterer, M., J. X. Einax, e M. Streibert. «Bestimmung von Platinumgruppenelmenten in Pflanzen mit Quadrupol-ICP-MS.» *Workshop on macro and trace elements*. Jena, 2004. 470-479.

- Lenglet, F. «Influence of terroir products meaning on consumer's expectations and likings.» *Food Quality and Preference* 32 (2014): 264-270.
- Leonard, A. «Arsenic.» In *Metals and Their Compounds in the Environments: Occurrence, Analysis, and Biological Relevance*, 593. E.Merian, 1972.
- Lepp, N. W., e N. M. Dickinson. «Partitioning and transport of copper in various components of Kenyan Coffea arabica stands.» In *Pollutant Transport and Fate in a*
- Lindsay, W. L. *Chemical Equilibria in Soils*. New York : Wiley-Interscience, 1979.
- Liu, Z. «The effects of rare earth on growth of crops.» *Symp. New results in the Research of Hardly known trace Elements and Their role in food Chain*. Budapest : Pais, 1988.
- Macera, P., et al. «Geodynamic implications of deep mantle upwelling in the source of tertiary volcanics from the Veneto region(south-Eastern Alps).» *Journal of Geodynamics* 36 (2003): 563-590.
- Maján , G. Y., M. Kozák, e Z. Püspöki . «Environmental geological examination of chromium contamination in Eastern Hungary.» *Environmental Geochemistry and Health* 23 (2001): 229-233.
- Makdessi, K., J. R. Andreesen, e A. Pich. «Tungstate uptake by a highly specific ABC transporter in Eubacterium acidaminophilum.» *Journal Biology Chemistry* 276 (2001): 24557-24564.
- Maltman, A. *Wine, beer and whisky: the role of geology*. Vol. 19. 2003.
- Mandal, B. K., e K.T. Suzuki. «Arsenic round the world: a review.» *Talanta* 58 (2002): 201-235.
- Manning, B. A., e S. Goldberg. «Arsenic (III) and Arsenic (V) Adsorption on Three California Soils.» *Soil Science* 162, n. 12 (1997).
- Marengo , E, e M Aceto. «Statistical investigation of the differences in the distribution of metals in Nebbiolo-based wines.» *Food Chemistry* 8, n. 14 (2003): 621–630.
- Markert, B. «The pattern of distribution of lanthanide elements in soils and plants.» *Phytochemistry* 26, n. 3167 (1987).
- Martin, A. E., R. J. Watling, e G. S. Lee. «The multi-element determination and regional discrimination of Australian wines.» *Food Chemistry* 133, n. 3 (2012): 1081-1089.
- Massari, F. «The foredeep of the norther adriatic margin: evidence of diachronicity in deformation of the Southern Alps.» *Riv. It. Paleont.strat* 96 (1990): 350-390.

- Matsumoto, H., S. Syo, e E. Takahashi. «Translocation and some forms of germanium in rice plants.» *Soil Sci. Plant Nutr.* 21, n. 273 (1975).
- McLaughlin, M. L., L. T. Palmer, K. G. Tiller, T. A. Beech, e M. K. Smart. «Increased soil salinity causes elevated cadmium concentrations in field grown potato tubers.» *Journal Environment Quality* 23, n. 1013 (1994).
- McLean, E. D. «Chemistry of soil aluminum.» *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 7, n. 619 (1976).
- Mekaru, T., e G Uehara. «Anion adsorption in ferruginous tropical soils.» *Soil Sci. Soc. Am- Proc.* 36, n. 296 (1972).
- Meriwether, J. R., J. N. Beck, D. F. Keeley, M. P. Langley, R. H. Thompson, e J. C. Young. «Radionuclides in Louisiana soils.» *Journal Environment Quality* 17, n. 562 (1988).
- Morton, O., H. Puchelt, E. Hernandez, e E. Lounejeva. «Traffic related platinum group elements (PGE) in soils from Mexico City.» *Journal of Geochemical Exploration* 72 (2001): 223-227.
- Nasseem, M. G., e Y. H. Abdalla. «Cobalt status in the North Western Coast Soils of Egypt in relation to cobalt content of barley for ruminants.» *16 Int. Symp. Environ. Biogeochem.* Edinburgh, 2003.
- Nicholson, F. A., S. R. Smith, e B. Alloway. «An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales.» *Science Total Environment* 311 (2003): 205-219.
- Nicolini, G., R. Larcher, P. Pangrazzi, e L. Bontempo. «Changes in the contents of micro and trace elements in wine due to winemaking treatments.» *Vitis* 43, n. 1 (2004): 41-45.
- Nilsson, S. I., e B. Bergkvist. «Aluminium chemistry and acidification processes in a shallow podzol on the Swedish westcoast.» *Water Air Soil Pollution* 20, n. 311 (1983).
- Norrish, K. *The geochemistry and mineralogy of trace elements*. Vol. 55, in *Trace Elements in Soil Plant Animal Systems*, a cura di D. J. D. Nicholas e A. R. Egan. New York: Academic Press, 1975.
- OIV. «risoluzione OIV/VITI 333/2010.» *In Ag OIV 25/06/2010 Tbilissi (Georgie)*, 2010.
- Oldfield, J.E. *Selenium world Atlas*. Grimbergen: STDA, 2002.
- Olsen, S. R. «Micronutrient interactions.» *In Micronutrients in Agriculture*, a cura di J. J. Mortvedt, P.M. Giordano e W. L. Lindsay. Madison: Soil Science Society of America WI, 1972.

- O'Neill, P. «Arsenic.» In *Heavy Metals in Soils*, a cura di B. J. Alloway. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995.
- Ozoliniya, G. R. «Influence of copper, cobalt and silver ions on total growth of grass roots.» *Mikroelemnt*, 1986.
- Ozoliniya, G. R., e L. M. Kiunke. *Content of little investigated elements in parts of flax, barley and lettuce*. Vol. 111, in *Fizyologo-Biokhimicheskiye Issledovaniya Rasteniy*. Riga, 1978.
- Parker, D.R., L.J. Laura, T.W. Varvel, e et al. «Selenium phytoremedation potential of *Stanleya pinnata*.» *Plant Soil* 249 (2003): 157-165.
- Pavlotskaya, F. I. «Migration in Soils of Radioactive Products of Global Nuclear Processes.» *Atomizdat*, 1974.
- Peganova, S., e K. Edler. «Zinc.» In *Elements and Their Compounds in the Environment*, di E. Merian, M. Anke, M. Ihnat e M. Stoeppler, 1203-1239. Weinheim: Wiley VCH, 2004.
- Pellet, D. M., L. A. Papernik, D. L. Jones, P. R. Darrah, D. L. Grunes, e L. V. Kochian. «Involvement of multiple aluminium exclusion mechanisms in aluminium tolerance in wheat.» *Plant Soil* 192, n. 63 (1997).
- Peryea, F. J., e T. L. Creger. «Vertical distribution of lead and arsenic in soils contaminated with lead arsenate pesticide residues.» *Water Air and Soil Pollution* 78, n. 3-4 (December 1994): 297-306.
- Peter, Hooda. *Trace elements in soils*. Wiley, 2010.
- Peters, G. S. «Geology, geochemistry and geophysics of sedimentary rock-hosted Au deposits in P.R.» *USGS, Open-File Report 02-131*. China, 2002.
- Peterson, P. J., L. M. Benson, e R. Zieve. «Metalloids. Sec¹/₄₃-Arsenic.» In *Effect of Heavy Metal Pollution on Plants*, a cura di N. W. Lepp. London: Applied Science Publishers, 1981.
- Petrini, R., L. Sansone, F.F. Slejko, P. Marcuzzo, e D. Tomasi. «The ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr strontium isotopic systematics applied to Glera vineyards: A tracer for the geographical origin of the Prosecco.» *Food Chemistry*, n. 170 (2014): 138-144.
- Petrunina, N. S. «Geochemical ecology of plants from the provinces of high trace element contents.» In *Problems of Geochemical Ecology of Organisms*. Moscow: Nauka, 1974.
- Ponizovsky, A. A., S. Thakali, e H. E. Allen. «Effect of soil properties on copper release in soil solution at low moisture content.» *Environ. Toxic. Chem* 25 (2006): 671-682.

- Ponizovsky, A. A., S. Thakali, H. E. Allen, e et al. «Nickel partitioning in acid soils at low moisture content.» *Geoderma* 145 (2008b): 69-76.
- Qui, G.M., X. K. Li, W. Li, e W. Zhou. «Biological function of REE in plants and microbes.» *Journal Rare Earths* 23 (2005): 645-652.
- Rapeanu, G., C. Vicol, e C. Bischescu. «Possibilities to assess the wines authenticity.» *Innovative Romanian Food Biotechnology* 5, n. 12 (2009): 1-9.
- Raspor, B. «Elements and elemental compounds in waters and the aquatic food chain.» In *Elements and Their Compounds in the Environment*, a cura di M. Merian, M. Anke, M. Ihnat e M. Stoeppler. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- Ravindra, K., L. Bencs, e R. Van Grieken. «Platinum group elements in the environment and their health risks.» *Sci. Total Environ.* 318 (2004): 1-43.
- Regolamento (CE)*. N. 178/2002 (28 Gennaio 2002).
- Regolamento (CE)*. No. 628/2008 (2 Luglio 2008).
- Regolamento (CE)*. No. 510/2006 (20 Marzo 2006a).
- Regolamento (CE)*. N. 1898/2006 (16 Dicembre 2006b).
- Reid, A. «Aluminum and manganese toxicities to the cereal grains, in Proc.» A cura di M. J. Wright. *Of Workshop on Plant Adaptation to Mineral Stress in Problem soils*. New York: Cornell University Ithaca, 1976.
- Reimann, C, e P. de Caritat. *Chemical Elements in the Environment*. Berlin: Springer-Verlag, 1998.
- Rencher, A. C. *Methods of Multivariate Analysis*. New York: John Wiley & Sons, 1995.
- Reuter, D. J. «The recognition and correction of trace element deficiencies.» In *Trace elements in soil-plant- animal systems*, di D. J.D. Nicholas e A R. Egan, 291. New York: Academic Press, 1975.
- Reynolds, A. «9 - Terroir: the effect of the physical environment on vine growth, grape ripening and wine sensory attributes.» In *Managing Wine Quality Viticulture and Wine Quality*, di A. Reynolds, a cura di C. Van Leeuwen, 273-311. Woodhead Publishing Limited, 2010.
- Richmond, K. E., e M Sussman. «Got silicon? The non essential beneficial plant nutrient.» *Plant Biology* 6 (2003): 268-272.
- Riga-Karandinos, A. N., C. J. Saitanis, e G. Araois. «First study of anthropogenic platinum group elements in roadside top-soils in Athens, Greece.» *Water Air Soil Pollution* 172 (2006): 3-20.

- Rinkis, G. J. «Optimalization of Mineral Nutrition of Plants.» *Zinante*, 1972.
- Rogiers, S Y, D H Greer, J M Hatfield, B A Orchard, e M Keller. «Mineral sinks within ripening berries (*Vitis vinifera* L).» *Vitis*, 2006: 115-123.
- Romisch, U., H. Jager, X. Capron, S. Lanteri, M. Forina, e J. Smeyers Verbeke. «Characterization and determination of the geographical origin of wines. Part III: Multivariate discrimination and classification methods.» *European Food Research Technology* 230 (2009): 31-45.
- Rusjan, D, M STRLIČ, D PUCKO , V. S Šelih , e Z KOROŠEC-KORUZA . «The viticultural practices related to heavy metals accumulation in traditional wine growing region of slovenia.» *Proceedings of the XXX th OIV World Congress of Vine and Wine*. Budapest, 2007. 10-16.
- Salomon, S. W., e U. Förstner. «Metals In Hydrocycle.» 1984.
- Savant , N. K., G. H. Korndoerfer, L. E. Datnoff, e G. H. Synyder. «Silicon nutrition and sugarcane production: A review .» *Journal Plant Nutr.* 22 (1999): 1853-1903.
- Scheffer, K, W Stach, e F. Vardakis. *Ueber die Verteilung der Schwermetallen Eisen*. Vol. 2, in *Mangan, Kupfer und Zink in Sommergesternpflanzen*. 1979.
- Schroeder, H. A., e J. J. Balassa. «Abnormal trace metals in man: Germanium .» *Journal of Chronic Diseases* 20, n. 211 (1967).
- Serapinas, P., P. R. Venskutonis, V. Aninkevicius, Z. Ezerinskas, A. Galdikas, e V. Juzikiene. «Step by step approach to multi-element data analysis in testing the provenance of wines.» *Food Chemistry* 107 (2008): 1652-1660.
- Shacklette, H.T, J A Erdman, e T F Harms. *Trace elements in plant foodstuffs*. Vol. 25, in *Toxicity of Heavy Metals in the Environments, Part I*, a cura di F. W. Oehme e Marcel Dekker. New York, 1978.
- Sharma, A. D., M. S. Brar, e S. S. Malhi. «Critical toxic ranges of chromium in spinach plants and in soil.» *Journal Plant Nutr.* 28 (2005): 1555-1568.
- Shi, P., Z.W. Huang, e G. C. Chen. «Influence of lanthanum on the accumulation of trace elements in chloroplasts of cucumber leaves.» *Biol. Trace Element. Res.* 109 (2006): 181-188.
- Shtangeeva, I., S. Ayrault, e J. Jain. «Thorium uptake by wheat at different stage of plant growth.» *Journal Environment Radioact.* 81 (2005): 283-293.
- Siebielec, G, e R.L Chaney. «Manganese fertilizer requirement to prevent manganese deficiency when liming to remediate Ni-phytotoxic soils.» *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* , 2006: 1-17.

- Simon, L., J. Prokisch, B. Kovacs, e Z. Gyori. *Phytoextraction of heavy metals from a galvanic mud contaminated soil*. Vol. 289, in *Soil Pollution*, di G. Filep. Decebreceen: Agr. Univ., 1998.
- Smeyers-Verbeke, J., et al. «Characterization and determination of the geographical origin of wines. Part II: Descriptive and inductive univariate statistics.» *European Food Research Technology* 230 (2009): 15-29.
- Smith, A. H., M. Goycolea, R. Haque, e M. L. Biggs. «Marked increase in bladder and lung cancer mortality in a region of northern Chile due to arsenic in drinking water.» *American Journal Epidemiology* 147 (1998): 660-669.
- Smith, I. C., B. L. Carson, e F. Hoffmeister. «Trace elements in the Enviroment.» *Ann Arbor SCientific Publications* , 1977b: 394.
- Smith, I. C., B. L. Carson, e F. Hoffmeister. «Trace Metals in the Environment .» *Ann Arbor Scientific Publications* (Ann Arbor) 5, n. 552 (1978a).
- Sorterberg, A. *The effect of some heavy metals on oats in pot experiments with three different soil types*. Vol. 209, in *Geomedical Aspects in Present and Future Research*,, a cura di J. Lag. Oslo: Universitetsforlaget, 1980.
- Spalluto, L, P Pieri, L Sabato, e M Tropeano. «Nuovi dati stratigrafici e cartografici delle unità quaternarie del Foglio 438 Bari (Puglia- Italia Meridionale).» 2011.
- Staerk, H., A Suss, e K. Trojan. «Das Vorkommen von Brom in verschieden Gemuesepflanzen.» *Landwirtsch. Forsch.* 24, n. 193 (1971).
- Staunton, S., B. Bonafos, e E. Leclerc-Cessac. «Possible effects of root action in the rhizosphere on the adsorption of trace amounts of nickel by various soils.» *5th Int. Conf. Biogeochem. Trace Elements*. Vienna, July 1999.
- Steinnes, E., e A. J. Friedland. «Lead migration on podzolic soils from Scandinavia and the United States of America.» *Can. J. Soil Sci.* 85 (2005): 291-294.
- Stern, J. C., J. E. Sonke, e V. J.M. Salters. «A capillary electrophoresis–ICP–MS study of rare elements complexation by humic acids.» *Chem. Geol.* 246 (2007): 170-180.
- Stevenson, F. J. *Trace metal organic matter interactions in geologic environments*. Vol. 671, in *Trace Elements in Petrogenesis*, a cura di S. S. Augustithis. Athens: Theophrastus Publ., 1983.
- Strawn, D G, e L L Baker. «Speciation of Cu in a contaminated agricultural soil measured By XAFS, and XRF.» *Environmental Science and Technology* 42 (2008): 37-42.
- Stumm, W., e J. J. Morgan. *Aquatic Chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. New York : John Wiley & Sons, 1981.

- Tajima, Y. «Polyoxotungstates reduce the B-lactam resistance of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*.» *Mini. Rev.Med.Chemi.* 5 (2005): 255-268.
- Takeda, A., H. Tsukada, Y. Takadu, e et al. «Accumulation of uranium from long-term fertilizer applications in a cultivated Andisol.» *Science Total Environment* 367 (2006): 924-931.
- Takeda, A., K. Kimura, e S-I Yamasaki. «Analysis of 57 elements in Japanese soils, with special reference to soil group, and agricultural use.» *Geoderma* 119 (2004): 291-307.
- Takeoka, G. R, e S. E Ebeler. «Progress in authentication of food and wine. In S. E.» *Progress in authentication of food and wine. ACS Symposium Series.* Washington, DC, 2011. 4-11.
- Temple, P. J., S. N. Linzon, e B. L. Chai. «Contamination of vegetation and soil by arsenic emissions from secondary lead smelters.» *Environment pollution* 12, n. 311 (1977).
- Thiel, G., G. Geisler, I. Blechschmidt, e K. Danzer. «Determination of trace elements in wines and classification according to their provenance.» *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 378, n. 6 (2004): 1630-1636.
- Tomasi, D, P. Marcuzzo, e F. Gaiotti. *Delle terre del Piave- Uve, vini e paesaggi.* CRA, 2011.
- Tomasi, D., P. Marcuzzo, e F. Gaiotti. «La Glera.» In *Delle terre del Piave - Uve, vini e paesaggi.*, 114-125. 2011.
- Tsukada, H., A. Takeda, T. Takahashi, e et al. « Uptake and distribution of Sr-90 and stable Sr in rice plants.» *Journal Environment Radioact.* 81 (2005): 221-231.
- Turski, R., A. Wójcikowska-Kapusta, e U. Kukier. «Barium balance in a lysimeter experiment.» *Pr.Kom* , 1989.
- Tyler , G. «Ribidium availability and plant uptake in natural soils.» *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 15, n. 1075 (1983).
- Ure, A. M., J. R. Bacon, M. L. Berrow, e J. J. Watt. «The total trace element content of some Scottish soils by spark source mass spectrometry.» *Geoderma* 22, n. 1 (1979).
- Vaessen, H.A. M.G., e B. Szteke. «Beryllium in food and drinking water a summary of available knowledge.» *Food Addit. Contam* 17, n. 149 (2000).
- Valladares, G.S, O.A De Camargo, J.R.P De Carvalho, e A.M. C Silva. «Assessment of heavy metals in soils of a vineyard region with the use of Principal Component.» *Analysis Sci.Agric.* 66, n. 3 (2009): 361-367.

- Vallini, G., S. Di Gregorio, e S Lampis. «Rhizosphere induced selenium precipitation for possible application in phytoremedation of Se polluted effluents.» *Zeitung Naturforsch.* 65 (2005): 349-356.
- Van der Perk, M, V Jetten , E Heskes, M Segers, e I Wijntjens. «Transport and retention of copper fungicides in vineyards.» *International Association of Hydrological Sciences* 288 (2004): 437-443.
- Van Leeuwen, C, e G Seguin. «The concept of terroir in viticulture. Journal of Wine.» *Journal of Wine* 17, n. 1 (2006): 1-10.
- Vandenhove, H., A. Cuypers, M. Van Hees, e et al. «Oxidative stress reactions induced in beans (*Phaseolus vulgaris*) following exposure to uranium.» *Plant Physiol. Biochem.* 44 (2006): 795-805.
- Vaughan , T. «Investigation Report CET/LHIR148: The environmental chemistry and fate of arsenical pesticides.» In *cattle tick dip sites and banana plantations*. Sydney: CSIRO, Division of Coal and Energy Tecnology, 1993.
- Vernay, P., C. Gauthier-Moussard, e A. Hitmi. «Interaction of bioaccumulation of heavy metal chromium with water relation, mineral nutrition and photosynthesis in developed leaves of *Lolium perenne* L.» *Chemosphere* 68 (2007): 1563-1575.
- Versari, A, V Felipe Laurie, A Ricci, L. Laghi, e G.L Parpinello. «Progress in authentication, typification and traceability of grapes and wines by chemometric approaches.» *Food Research International* 60 (2014): 2-18.
- Vitanović , E, ž Vidaček, e M Katalinić . «Contamination of Kastela Bay vineyard soils with heavy metals.» *Agronomski Glasnik*, n. 3 (2008): 237-246.
- Volpe, M.G, et al. «Heavy metal uptake in the enological food chain.» *Food Chemistry* 117 (2009): 553-560.
- Vystavna, Y., L. Rushenko, D Diadin, O Klymenko, e M Klymenko. «Trace metals in wine and vineyard environment in southern Ukraine.» *Food Chemistry*, 2014: 339-344.
- Waengstrand, H., J. Eriksson, e I. Oeborn. « Cadmium concentration in winter wheat as affected by nitrogen fertilization.» *Eur. Journal Agron.* 25 (2007): 209-214.
- Wallace, A., E. M. Romney, J. W. Cha, S. M. Soufi, e F. M. Chaudhry. «Nickel phytotoxicity in relationship to soil pH manipulation and chelating agents.» *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 8, n. 757 (1977c).
- Walsh, P. R., R. A. Duce, e J. L. Fasching. «Consideration of the enrichment, sources, and flux of arsenic in the troposphere.» *J. Geophys. Res.* 84 (1979): 1719-1723.
- Wedepohl, K. H. *Handbook of Geochemistry* . Berlin: Springer-Verlag , 1969-1974.

- Weggler, K., J. McLaughlin, e R. D. Graham. «Effects of chloride in soil solution on the plant availability of biosolid-borne cadmium.» *Journal Environment Quality* 33 (2004): 495-504.
- Wei, X. R., M. D. Hao, e M A. Shao. «Copper fertilizer effect on copper distribution and vertical transport in soils.» *Geoderma* 138 (2007): 213-220.
- Welch, R. M. «The biological significance of nickel.» *International Symp. Trace Element Stress in Plants*. Los Angeles, 1979.
- White, William M. «Chapter 7 Trace elements in igneous processes.» In *Geochemistry*, 268-320. New York : Wiley-Blackwell John Wiley&Sons, Ltd., Publication, 2013.
- Whiteley, J. D. «Seasonal variability of platinum, palladium and rhodium (PGE) levels in road dust and road side soils.» *Water Air Soil Pollution* 160 (2005): 77-93.
- Wichmann, H., G. A.K Anquandah, C. Schmidt, e et al. «Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust in an urban area in Germany.» *Science Total Environment* 388 (2007): 121-127.
- Wiersma, D., e B. J. Van Goor. «Chemical forms of nickel and cobalt in phloem of *Ricinus communis*.» *Physiol.Plant* 45, n. 440 (1979).
- Wilkins, C. «the distribution of Br in the soils and herbage of North-West Pembrokeshire.» *Environment Pollution* 15, n. 33 (1978b).
- Williams, P. N., A. Villada, A. Raab, e et al. «Greatly enhanced arsenic shoot assimilation in rice leads to elevated grain export: comparison with and barley.» In *Biogeochemistry of trace elements: Environment protection, remediation and Human Health*, di Y. Zhun, N. Lepp e R. Naidu, 887-888. Beijing: Tsinghua University Press, 2007.
- Wilson, James.A. «Terroir: The Role of Geology, Climate, and Culture in the Making of French Wines (Wine Wheels).» Hardcover, 1998.
- Wong, M. H., Z. Q. Zhang, J. C.W. Wong, e C. Y. Lan. «Trace, metal contents (Al, Cu and Zn) of tea: tea and soil from tea plantations, and tea products from different provinces of China.» *Environment Geochemistry Health* 20, n. 87 (1998).
- Wytttenbach. «The concentration ratios plant to soil for the stable elements Cs, Rb and K.» 1995.
- Xiao, T., J. Guha, D. Boyle, e et al. «Environmental concerns related to high thallium levels in soils and thallium uptake by plants in southwest Guizhou.» *Science Total Environment* 318 (2004a): 223-244.
- Xiao, T., J. Guha, D. Boyle, e et al. «Naturally occurring thallium: a hidden geoenvironmental health hazard?» *Environ. Int.* 30 (2004b): 501-507.

- Yan.Chu, H. «Arsenic distribution in soils.» In *Arsenic in the Environment, Part I: Cycling and Characterization*, a cura di J. O. Nriagu, 17-49. New York: Wiley, 1994.
- Yoshida , S., e Y Muramatsu. «Determination of major and trace elements in mushroom, plant, and soil sample collected from Japanese forests.» *International Journal Environment Anal. Chem.* 67, n. 49 (1997).
- Yuita, K. «Iodine, bromine and chlorine contents in soils and plants of Japan.» *Soil Science and Plants Nutr.* 29, n. 403 (1983).
- Zanferrari, A., R. Avigliano, A. Fontana, A. Marchesi, e G. Paiero. «Carta geologica d'Italia alla scala 1:50.000 - Foglio086.» *APAT Servizio Geologico d'Italia- Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia*, 2008.
- Zanferrari , A., R. Avigliano, A. Fontana , A. Marchesi, e G. Paiero. *Carta geologica d'Italia alla scala 1:50.000 - Foglio 086 "S. Vito al Tagliamento"*. APAT-Servizio Geologico d'Italia, Udine: Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia , Arti Grafiche Friulane, 2008.
- Zayed, A. M., e N. Terry. «Chromium in the environment: factors affecting biological remediation.» *Plant Soil* 249 (2003): 139-156.
- Zayed, A., C. M. Lytle, J. H. Qian, e N. Terry. «Chromium accumulation, translocation and chemical speciation in vegetable crops.» *Planta* 206, n. 239 (1998).
- Zhang, P-Ch., J.L. Krumhansl, e P.V. Bravy. «Introduction to properties, sources and characteristics of soil radionuclides.» In *Geochemistry of soil Radionuclides*, a cura di P. Ch. Zhang e P. V. Brady. 2002.
- Zimdahl, R. L. «Entry and movement in vegetation of lead derived from air and soil sources.» *68th Anni. Meeting of the air pollution control association*. Boston , 1975.
- Zou, B. J. «Arsenic in soil.» *Tarangxe Jin Zhan* 14, n. 2 (1986): 8-13.
- Zou, J. F., Z. X. Peng, H. J. Du, C. Q. Duan, M. J. Reeves, e Q. H. Pan. «Elemental patterns of wines, grapes, and vineyard soils from Chinese wine-producing regions and their association.» *American Journal of Enology and Viticulture* 63, n. 2 (2012): 232-240.
- Zyrin, N. G., W. J. Rerich, e F. A. Tikhomirov. «Forms of zinc compounds in soils and its supply to plants.» *Agrokhimiya*, 1976.

Ringraziamenti

Dopo aver scritto due tesi mi ritrovo a scrivere di nuovo i ringraziamenti, ma questa volta di una tesi di dottorato.

Sono stati i tre anni più dolcemente difficili della mia vita e adesso finalmente mi ritrovo a scrivere queste ultime righe. Non voglio dimenticare nessuno, ma se tu mio caro lettore non dovessi trovare i tuoi dati nelle prossime righe dimmelo e ti offrirò qualcosa!

Ringrazio la Prof.ssa Carmela Vaccaro per avermi affidato un progetto di ricerca così interessante e stimolante, in quanto mi ha permesso di amare di più la geochimica ed il Vino.

Un grazie va al Dott. Luigi Sansone per la sua grande disponibilità e per il supporto fornito in fase di studio, anche se poteva regalarmi qualche bottiglia di Vino. Grazie Luigi!

Un Grazie al Dott. Massimiliano Fazzini per il supporto fornitomi nell'interpretazione ed elaborazione dei dati meteo-climatici. Grazie Max!

Un Grazie al Dott. Renzo Tassinari per l'elaborazione dei dati e per l'appoggio in laboratorio, lo so che per lui sono stati tre anni difficili per le sigle dei campioni, per questo ti ringrazio!

Grazie al Dott. Umberto Tessari per l'aiuto in laboratorio e il suo sostegno durante l'allarme antincendio, senza di te avrebbe suonato in eterno! Grazie!

Un grazie commosso a Mia Mamma e a tutta la mia Famiglia!

L'altra mia famiglia sono stati Vincenzo, Ciu e Oddo, un sentito grazie a Vincenzo per il sostegno morale e per avermi sempre incoraggiato ad andare avanti in questo percorso, perché ci credeva solo lui. Grazie! Ciu e Oddo, tre anni in casa da non dimenticare e che non posso sintetizzare in poche righe. Sono stato pesante lo so ed è per questo che vi ringrazio!

Un sentito Grazie alla mia amica e collega Sabrina Russo per il supporto morale e gli anni passati insieme durante gli anni della laurea e adesso nel periodo del dottorato; adesso possiamo dire che abbiamo finito!!! Grazie.

Inevitabilmente un Grazie ad Elettra per questi tre anni trascorsi in facoltà e in giro, e ringrazio il viaggio a Salamanca per averla conosciuta (1 birra=0.50 €)! Grazie Elettra!

È giunto il momento delle mie carissime colleghe Lisa Volpe (Fox), Antonellina e Carmelisa per il supporto dimostratosi in questi anni, anche se vi ho fatto impazzire, mi avete sempre sopportato e aiutato nella fase di elaborazione finale della tesi. Grazie! Ringrazio Soffritti, Elisa (Stra), Marina, Pietro per avermi sempre incoraggiato ad andare avanti!

Un Grazie alle mie carissime colleghe Marchina e Bi Bi, per i momenti passati insieme al piano giallo e in laboratorio e alle gare tra i piani. Grazie Girls.!

Un caro abbraccio alla casa Byron per avermi sempre coccolato.

Infine, desidero ringraziare quanti mi hanno moralmente sostenuto in questi tre anni nella compilazione di questo lavoro: tutti i miei colleghi del dipartimento e tutti i miei amici.

Grazie!