

UNIVERSITA' CATTOLICA DEL SACRO CUORE
SEDE DI PIACENZA

FACOLTA' DI AGRARIA

Istituto di chimica Agraria ed Ambientale di Piacenza

DOTTORATO DI RICERCA IN CHIMICA AGRARIA

XIX CICLO

**POSSIBILITA' DI UTILIZZO DI FERTILIZZANTI
DI NUOVA FORMULAZIONE DERIVANTI DA
SOTTOPRODOTTI DEL CICLO CONCIARIO**

Tesi di dottorato di:
Marica Bertoldi

Coordinatore del corso:
Chiar.mo Prof. Sandro Silva

Tutore:
Dott. Claudio Baffi

Anno Accademico 2007/2008

UNIVERSITA' CATTOLICA DEL SACRO CUORE
SEDE DI PIACENZA

FACOLTA' DI AGRARIA

Istituto di chimica Agraria ed Ambientale di Piacenza

DOTTORATO DI RICERCA IN CHIMICA AGRARIA

XIX CICLO

**POSSIBILITA' DI UTILIZZO DI FERTILIZZANTI
DI NUOVA FORMULAZIONE DERIVANTI DA
SOTTOPRODOTTI DEL CICLO CONCIARIO**

Dottoranda:
Dott.ssa Marica Bertoldi

Coordinatore del corso:
Chiar.mo Prof. Sandro Silva
(Chiar.mo Prof. Marco Trevisan)

Tutore:
Dott. Claudio Baffi

Anno Accademico 2007/2008

Possibilità di utilizzo agricolo di fertilizzanti di nuova formulazione derivanti da sottoprodotti del ciclo conciarario

INDICE ANALITICO

CAP 1: INTRODUZIONE

1.1 Proprietà generali del cromo	pag. 8
1.2 Cromo in natura e nel suolo	pag. 9
1.3 Fasi solide del suolo	pag. 11
1.3.1 Costituenti inorganici del suolo	pag. 11
1.3.2 Costituenti organici del suolo	pag. 15
1.3.3 Attività biogeochimica dei microrganismi nel suolo	pag. 19
1.3.3.1 Trasformazione dei composti azotati: il ciclo dell'azoto	pag. 20
1.4 Mobilità del cromo e distribuzione nel suolo	pag. 23
1.4.1 Precipitazione e dissoluzione	pag. 23
1.4.2 Adsorbimento e deadsorbimento	pag. 27
1.4.3 Reazioni di ossidazione/riduzione	pag. 28
1.4.3.1 Riduzione	pag. 29
1.4.3.2 Ossidazione	pag. 31
1.5 Il cromo nelle piante	pag. 34
1.5.1. L'assorbimento di cromo da parte della pianta	pag. 34
1.5.2 Trasporto del cromo	pag. 42
1.5.3 Fitotossicità del cromo	pag. 43
1.5.3.1 Danni alle membrane	pag. 43
1.5.3.2 Interazione con acidi nucleici e inibizione della divisione cellulare	pag. 44
1.5.3.3 Influenza sulla nutrizione minerale	pag. 44
1.5.3.4 Influenza su cloroplasti e fotosintesi	pag. 44

1.5.3.5 Effetti benefici del cromo sulle piante	pag. 46
1.6. Il cromo nell'alimentazione animale ed umana	pag. 47
1.7. Usi industriali di cromo	pag. 52
1.7.1 Concia al cromo	pag. 52
1.7.1.1 Residui della lavorazione delle pelli	pag. 61
1.7.1.2 Concimi da lavorazione delle pelli	pag. 62
1.7.1.3 Cuoio idrolizzato	pag. 64
1.8. Rifiuti e risorse	pag. 68
1.8.1 Attuali prospettive nel recupero dei rifiuti e sottoprodotti conciari ai sensi della legislazione italiana	pag. 68
1.8.2. Il processo di compostaggio	pag. 70
1.8.3 Valutazione del grado di maturazione della sostanza organica nei fertilizzanti	pag. 71
1.8.4 Impiego di fertilizzanti e legislazione italiana	pag. 75
1.8.4.1 Ammendanti organici	pag. 77
1.8.4.2 Concimi organici	pag. 78
1.8.5 Processi di trasformazione nel suolo	pag. 83
1.8.6 Legislazione americana	pag. 84
1.8.7 Il cromo nelle biomasse ad uso fertilizzante	pag. 87
1.9. Le motivazioni della ricerca	pag. 88
1.10. Caratteristiche fisiologiche e morfologiche delle colture coltivate	pag. 89

CAP 2: PARTE SPERIMENTALE

2. MATERIALI E METODI	pag. 92
2.1 Obbiettivi	pag. 92
2.2 I materiali impiegati	pag. 92
2.2.1 Il concime organo-minerale NP	pag. 92
2.2.2 Il gesso di defecazione conciaro (GDC)	pag. 96
2.3 Il terreno delle prove a frumento e a mais	pag. 98
2.4 Prova a frumento	pag. 100
2.4.1 Caratteristiche chimico-fisiche del terreno	pag. 100

2.4.2 Il piano sperimentale e le pratiche agronomiche	pag. 104
2.4.2.1 Piano di concimazione	pag. 104
2.4.2.2 Operazioni colturali	pag. 104
2.5 Preparazione dei campioni e analisi chimiche	pag. 107
2.5.1 Preparazione del campione	pag. 107
2.5.2 Analisi chimiche	pag. 108
2.6 Risultati e discussione	pag. 112
2.6.1 Parametri agrometeorologici	pag. 112
2.6.2 Parametri agronomici	pag. 112
2.6.3 Tenori in azoto e asporti colturali	pag. 115
2.6.4 Tenori in fosforo e potassio e relativi asporti	pag. 117
2.6.5 Tenori in cromo	pag. 118
2.7 Prova a mais	pag. 123
2.7.1 Individuazione dell'area sperimentale	pag. 123
2.7.2 Piano sperimentale e le pratiche agronomiche	pag. 124
2.7.2.1 Piano di concimazione	pag. 125
2.7.2.2 Operazioni colturali e andamento agrometeorologico	pag. 125
2.7.3 Preparazione dei campioni e analisi chimiche	pag. 129
2.7.3.1 Preparazione dei campioni	pag. 129
2.7.3.2 Analisi chimiche	pag. 130
2.7.3.3 Strumentazione	pag. 131
2.7.3.4 Analisi statistica	pag. 131
2.7.4 Risultati e discussione	pag. 132
2.7.4.1 Parametri agrometeorologici	pag. 132
2.7.4.2 Parametri agronomici	pag. 133
2.7.4.3 Tenori in azoto e asportazioni colturali	pag. 135
2.7.4.4 Tenori in fosforo e potassio nella coltura	pag. 137
2.7.4.5 Tenore di cromo nella coltura	pag. 139
2.8 Prova a pomodoro	pag. 142
2.8.1 Obbiettivi della ricerca	pag. 142
2.8.2 Individuazione dell'area sperimentale	pag. 142
2.8.3 Il piano sperimentale e le pratiche agronomiche	pag. 145
2.8.3.1 Piano di concimazione	pag. 145

2.8.3.2 Operazioni colturali e andamento agrometeorologico	pag. 146
2.8.4 Preparazione dei campioni e analisi chimiche	pag. 148
2.8.4.1 Preparazione dei campioni	pag. 148
2.8.4.2 Analisi chimiche dei campioni	pag. 149
2.8.4.3 Strumentazione	pag. 152
2.8.4.4 Analisi statistica	pag. 152
2.8.5 Risultati e discussione	pag. 152
2.8.5.1 Parametri agronomici	pag. 152
2.8.5.2 Determinazione del contenuto di alcuni antiossidanti (licopene e β -carotene) in bacche di pomodoro	pag. 153
2.8.5.3 Determinazione dei contenuti di macro, mesoelementi, Fe e Cr in bacche di pomodoro	pag. 155
2.8.5.4 Valutazione degli asporti di macro, mesoelementi, Fe e Cr da parte delle bacche di pomodoro	pag. 156
2.8.5.5 Determinazione indice di stabilità di struttura nel suolo	pag. 159
2.8.5.6 Determinazione di N_{tot} , C_{tot} e pH nel suolo post raccolta	pag. 159
2.8.5.7 Determinazione delle concentrazioni di cromo totale in tre strati (0-20 cm; 20-40 cm e 40-60 cm) nel suolo post-raccolta	pag. 160

CAP. 3 CONCLUSIONI

3. Considerazioni conclusive

3.1 Prova a frumento e a mais	pag. 163
3.2 Prova a pomodoro	pag. 168

BIBLIOGRAFIA

pag. 170

Introduzione

1.1 Proprietà generali del cromo

Il cromo fu scoperto da Vauquelin nel 1797, il quale da campioni del minerale crocoite PbCrO_4 fu capace di ricavare il triossido di cromo (CrO_3). Durante il XIX secolo il cromo fu usato principalmente per preparare vernici e pigmenti vari; oggi l'uso principale del cromo (85% del totale) è per ottenere leghe metalliche, il resto è diviso tra l'industria chimica, fonderie e fabbriche di laterizi. Il nome cromo deriva dalla parola greca "*chroma*", che vuol dire "colore", a causa del gran numero di composti vivacemente colorati di tale elemento.

Il cromo è classificato come metallo pesante, è un metallo di transizione appartenente al gruppo VI b della tavola periodica, ha come n° atomico 24 e comprende quattro isotopi stabili: ^{50}Cr (4.31%), ^{52}Cr (83,76%), ^{53}Cr (9,55%) e ^{54}Cr (2,38%).

Il cromo può dare luogo a tre ossidi: il monossido di cromo (CrO), triossido di dicromo (Cr_2O_3) e il triossido di cromo (CrO_3), i primi due sono entrambi basici, ai quali corrispondono i sali di cromo; mentre il triossido di cromo ha proprietà acide e può dare origine ai cromati e dicromati (Enciclopedia Universale, 1967)

Il cromo è un elemento la cui mobilità è legata ai vari stati di ossidazione (da +II a +VI). Gli stati di ossidazione più comuni vanno da 0 a +VI, ma solo le forme +III e +VI si trovano nell'intervallo dei valori di pH e di potenziale redox dei suoli.

Il cromo elementare (0) e altri stati di ossidazione (IV) e (V), non si trovano in natura, sono intermedi nei processi di riduzione e i composti che ne derivano non sono stabili.

Il Cr(II) è instabile e facilmente ossidato nella forma trivalente.

La forma di Cr(III) è la più stabile e si trova spesso in natura in minerali come la cromite (FeOCr_2O_3), (contiene il 68% di ossido di cromo (Cr_2O_3) e il 32% di ossido di ferro (FeO)). Nel suolo a certe condizioni di pH e potenziale redox esiste come catione Cr^{3+} e come anione CrO_2^- .

Il Cr(VI) nel suolo può esistere nelle due forme anioniche, dicromato Cr_2O_7^- e cromato CrO_4^- , raramente è presente in natura, dove si trova in un minerale raro, la crocoite (PbCrO_4), comunemente prodotta da fonti antropogeniche (A.M. Zayed, 2003).

1.2 Cromo in natura e nel suolo

Il cromo in natura è ubiquitario, lo si può trovare in varie concentrazioni nell'aria, in acqua e nel suolo. E' abbondante nella crosta terrestre con una media di circa 100 ppm nelle rocce, molto più di altri elementi come: Co, Cu, Zn, Mo, Ni e Cd.

Ci sono circa 40 minerali in natura contenenti cromo; la cromite è l'unico di importanza commerciale.

Il suolo, derivante da rocce serpentينية (rocce ignee ultramafiche), contiene alte concentrazioni di cromo, pari a 1800 ppm, come pure dalle rocce sedimentarie, dalle fosforiti e dai suoli argillosi. Nel mondo, la media di cromo contenuto nel suolo è di circa 40 ppm; un recente studio sulla superficie dei suoli in Gran Bretagna indica una media geometrica di 34 ppm, in America il suolo presenta una media geometrica di 37 ppm, in Canada è pari a 43 ppm.

La concentrazione di cromo nel suolo è determinata dalle sorgenti geogeniche. I suoli derivanti da rocce ignee ultramafiche contengono più alte concentrazioni di cromo, come pure suoli derivanti da rocce sedimentarie e argille. In Bielorussia, dove il materiale originario del suolo include argilla e sabbia di origine principalmente glaciale e fluviale, si è trovato che, nei depositi alluvionali il cromo è presente in concentrazione più elevata.

In Inghilterra e Svezia è stato accertato che le più alte concentrazioni di cromo sono presenti nei suoli serpentini, con valori tra 2500 e 4000 ppm (Adriano, 2001).

In **tabella 1** sono riportate le concentrazioni di cromo (ppm) nei vari ecosistemi terrestri.

Tabella 1. Concentrazioni di cromo (ppm) nei vari ecosistemi terrestri

Materiali	Media di concentrazione	Range
Crosta terrestre	125	80-200
Rocce ignee ultramafiche (a)	1800	1000-3400
Rocce ignee basaltiche (b)	200	40-600
Rocce ignee granitiche	20	2-90
Rocce calcaree (a)	10	<1-120
Roccia arenaria (b)	35	–
Rocce sedimentarie e argille	120	30-590
(a)		
Scisti neri	100	26-1000
Petrolio (c)	0,3	–
Carbone (c)	20	10-1000
Ceneri di carboni		
Ceneri volatili	247	37-651
Ceneri fondali	585	<40-4710
Fanghi	73	<40-168
Oli	2411	364-4390
Fertilizzanti fosfati (a)	–	30-3000
Suoli (normali) (c)	40	10-150
Vegetali erbacei (b)	–	<0,05-14
Felci (e)	109	–
Funghi (e)	2,6	–
Licheni (e)	–	0,6-7,3
Acqua non salata ($\mu\text{g/L}$) (e)	1	0,1-6
Acqua di mare ($\mu\text{g/L}$) (e)	0,3	0,2-50

Fonti:

(a): NRCC (1976)

(b): Cannon (1978)

(c): NAS (1974)

(d) Ainsworth and Rai (1987)

(e): Bowen (1979)

1.3 Fasi solide del suolo

Il suolo potrebbe essere definito come uno strato che ricopre la litosfera, il quale scambia materia ed energia con l'acqua, con l'atmosfera e il biota. In seguito ad azioni demolitive esercitate a livello fisico, chimico e chimico-fisico dai vari fattori dell'ambiente, come il clima, le entità biotiche, il tempo e l'azione dell'uomo sui vari minerali e rocce presenti sulla crosta terrestre, hanno dato origine a quella particolare formazione naturale comunemente chiamata suolo. Esso è un sistema eterogeneo nel quale coesistono, mescolate fra loro, fasi solide, liquide e gassose. Nell'ambito delle diverse fasi solide, è possibile distinguere costituenti inorganici ed organici.

1.3.1 Costituenti inorganici del suolo

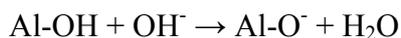
I costituenti inorganici del suolo sono in massima parte dei minerali, ossia dei composti chimici naturali, aventi generalmente una struttura cristallina. Tale struttura è il risultato della ripetizione, lungo le tre dimensioni dello spazio, di un ideale modulo di base al quale si dà il nome di "cella unitaria". La cella unitaria si può considerare come la più piccola porzione di un reticolo cristallino contenente tutte le informazioni relative alla disposizione degli atomi o degli ioni nel reticolo stesso e ai relativi rapporti; è logico dedurre che esclusivamente ad essa si debba fare riferimento per ricavare la formula chimica relativa ad un qualsiasi solido cristallino. Tra i costituenti inorganici del terreno i più importanti, per il ruolo svolto, sono i silicati. Le unità strutturali di base che costituiscono i silicati sono i gruppi tetraedrici SiO_4^{4-} e i gruppi ottaedrici $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$. In base alla disposizione delle unità tetraedriche e al grado di aggregazione tra di esse con condivisione di 1, 2, 3 e 4 ossigeni, si hanno diverse classi di silicati: i sorosilicati, diciclosilicati, inosilicati, fillosilicati e tectosilicati. La classe che riveste particolare importanza, sia per il ruolo che svolge, sia per la frequenza con la quale è presente nel suolo, è quella dei fillosilicati secondari o di neoformazione, di cui fanno parte la caolinite, montmorillonite, vermiculite, clorite e i fillosilicati primari come le miche, che sono i precursori delle argille a foglietto triplo (2:1).

La classe dei fillosilicati secondari meglio conosciuti col nome di argille si vuole distinguerli in base alla combinazione dei fogli tetraedrici con quelli ottaedrici in pacchetti a foglietto doppio (1:1), triplo (2:1) e quadruplo (2:2).

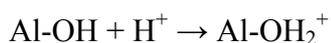
Accanto ai fillosilicati si trovano altri componenti inorganici, che vanno considerati anch'essi come prodotti di neoformazione, originati nel corso dei processi pedogenetici. Tali prodotti si differenziano tra loro, in quanto alcuni come i composti del silicio tendono in alcuni ambienti ad essere progressivamente lisciviati, mentre altri, come gli ossidi di ferro, alluminio e manganese, tendono ad accumularsi nella frazione colloidale del suolo come: gli ossidi di ferro, alluminio e manganese che, avendo cariche elettropositive, tendono ad accumularsi nella frazione colloidale del

suolo modificando le proprietà dei minerali argillosi, infatti i rivestimenti degli ossidi fanno aumentare la capacità di scambio anionico diminuendo quello cationico.

I colloidi minerali presenti nel suolo (minerali argillosi come i fillosilicati, ossidi e idrossidi di Fe, Al e Mn) e i costituenti della fase liquida e della fase aeriforme, interagiscono continuamente tra loro tramite meccanismi di ordine chimico, fisico e chimico-fisico. Tali interazioni sono soprattutto conseguenza del fatto che le particelle in questione non sono neutre ma provviste di carica elettrica netta positiva o negativa. In particolare nei fillosilicati la carica netta è generalmente negativa e corrisponde alla somma algebrica della carica permanente, indotta dai fenomeni di sostituzione isomorfa, e della carica variabile, che è funzione del pH del mezzo. Ciò significa che se il pH del sistema si innalza (ambiente basico), cioè se la concentrazione idrogenionica tende ad abbassarsi, i gruppi ossidrilici presenti sulle superfici esterne delle particelle colloidali, tendono a deprotonarsi assumendo così carica negativa che andrà a sommarsi alla carica permanente anch'essa negativa, con conseguente maggiore adsorbimento di cationi da parte dei colloidi minerali, secondo la reazione:

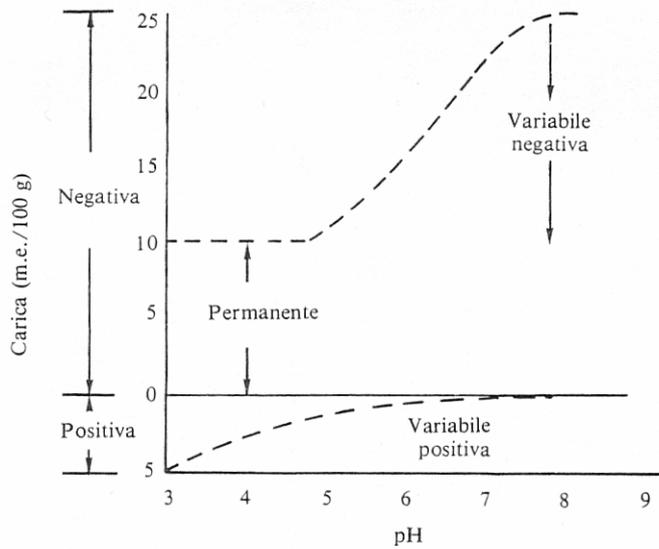


Se, viceversa il pH del sistema tende ad abbassarsi (ambiente acido) cioè la concentrazione idrogenionica si innalza, gli stessi gruppi ossidrilici, tenderanno a protonarsi dando origine così a cariche positive, che con la loro presenza abbasseranno il valore della carica netta negativa del sistema, permettendo in questo caso il rilascio dei metalli adsorbiti. Lo scambio di H^+ tra la soluzione e la superficie della particella è rappresentata dalla seguente reazione:



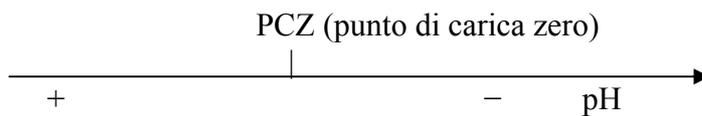
Il **grafico 1** illustra nel caso di una generica particella, l'andamento della carica variabile, positiva o negativa in funzione del pH del sistema (Testini e Gessa 1989).

Grafico 1. Carica variabile e pH



Dal grafico appare evidente che se il pH scende a valori sufficientemente bassi, la carica variabile positiva potrebbe assumere un valore assoluto pari a quello della carica permanente, in tal caso la carica netta risulterebbe pari a zero. Il valore di pH in corrispondenza di tale evento prende il nome di “punto a carica zero”.

La variazione della densità di carica di argille in funzione del pH può essere qui sotto schematizzato:

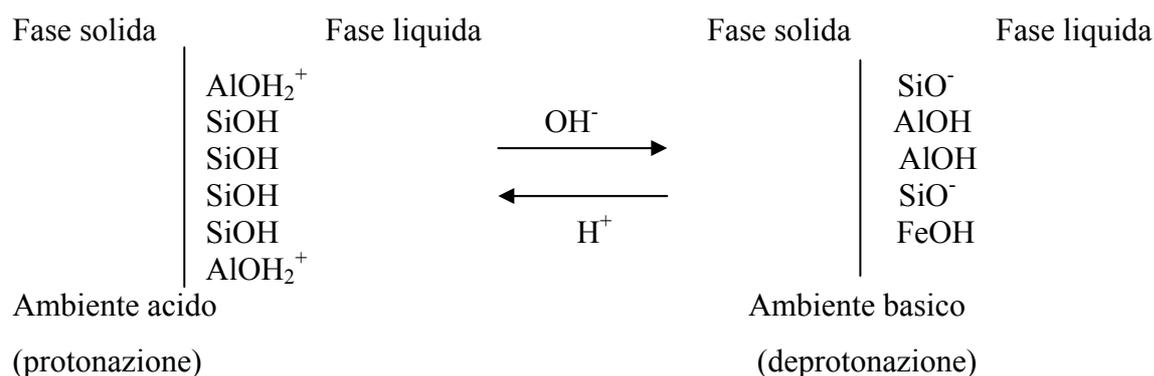


Dallo schema si può vedere che a pH inferiori a PCZ la particella presenta carica netta positiva e per valori superiori carica negativa. Il valore di PCZ può essere misurato sperimentalmente rilevando il valore di pH in cui le particelle in esame cessano di muoversi in presenza di campo elettrico.

Tale valore varia da sostanza a sostanza; qui di seguito vengono riportati alcuni esempi relativi alle fasi solide più importanti:

Minerale	PCZ
Montmorillonite	2,5
caolinite	4,6
Al(OH) ₃	5
Fe ₂ O ₃	5-9
Fe(OH) ₃	8,5

Sulla base di quanto finora esposto si può affermare che la carica variabile costituisce una caratteristica di tutti i costituenti colloidali del suolo. Nel caso di un fillosilicato la comparsa della carica variabile può essere ipotizzata in corrispondenza dei bordi del cristallo, secondo uno schema generale qui sotto riportato:

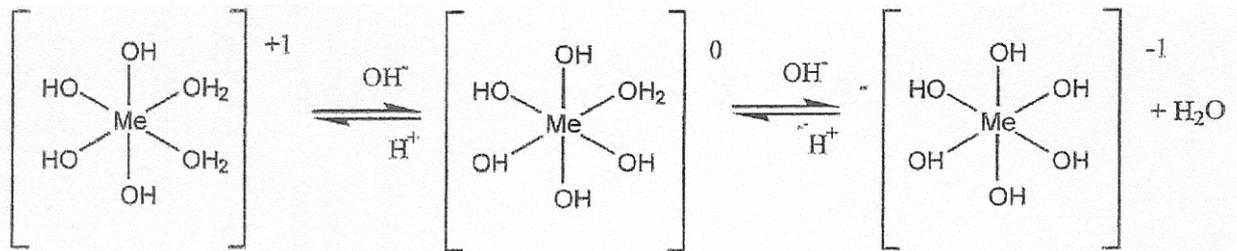


Dallo schema si può notare che in ambiente basico i vari gruppi presenti lungo i bordi tendono a deprotonarsi con facilità, quindi la carica variabile nei fillosilicati è conseguenza di fenomeni di protonazione e deprotonazione a carico dei gruppi Al-OH o Si-OH presenti lungo i bordi.

Un discorso analogo è valido anche nel caso degli ossidi di ferro, alluminio e manganese, la superficie degli ossidi è rivestita da gruppi -OH o gruppi -OH₂ tali gruppi sono sede di carica variabile indotti da fenomeni di protonazione o deprotonazione in funzione del pH.

Gli ossidi metallici amorfi di Fe e Al, (Fe(OH)₃ e Al(OH)₃) in ambiente acido hanno cariche positive sulle superfici e adsorbono sulla loro superficie esterna gli anioni, verificandosi in questo modo l'adsorbimento anionico. L'adsorbimento anionico può essere aspecifico di tipo elettrostatico, dovuto all'attrazione tra colloide e anione aventi carica opposta, analogamente a quanto si verifica per l'adsorbimento cationico, oppure specifico.

L'adsorbimento anionico specifico è un adsorbimento di tipo chimico o chemisorptione, con formazione di legami di tipo parzialmente covalente tra l'anione entrante ed il metallo in coordinazione ottaedrica. Viene anche indicato come scambio di legante, che prevede la sostituzione, nella geometria di coordinazione dello ione metallico superficiale, di una specie chimica con un'altra, poichè il legame che si stabilisce ha in parte carattere covalente, la specie entrante risulta stabilmente incorporata sulla superficie. Si consideri la superficie di un idrossido, che per le sue caratteristiche anfotere, modifica la sua carica elettrica in funzione del pH secondo il seguente equilibrio (Testini e Gessa 1989):



Me= metallo trivalente (Fe^{3+} , Al^{3+})

1.3.2 Costituenti organici del suolo

Oltre ai costituenti inorganici, nel suolo troviamo anche quelli organici, la sostanza organica può essere considerata come una miscela di polimeri derivanti da piante a diversi stati di degradazione. Quindi la sostanza organica si suddivide in sostanza organica morta costituita da:

- sostanze semplici come amminoacidi, zuccheri, aldeidi, acidi organici mono- e bicarbossilici, fenoli, chinoni;
- polimeri ad alto peso molecolare come polisaccaridi, proteine, acidi nucleici, lipidi, lignine, enzimi;
- sostanze umiche;
- biomassa.

Il primo gruppo costituisce un insieme di composti a peso molecolare basso e ad alta solubilità nella soluzione del suolo, prontamente disponibili come fonte di energia e quindi facilmente biodegradabili dalla flora microbica.

Il secondo gruppo è costituito da composti a più alto peso molecolare, poco o per niente solubili in acqua. Grassi, resine e lignine sono difficilmente attaccabili da microrganismi perciò persistono a lungo nel suolo.

Le sostanze umiche (acidi umici, acidi fulvici e umina) sono il prodotto di processi evolutivi (umificazione) di molecole provenienti da residui vegetali e animali. Presentano carattere colloidale con ampia superficie specifica, in grado di interagire con metalli e minerali argillosi, attraverso la formazione di complessi tra la frazione minerale e la frazione solubile della sostanza organica. Si formano così complessi caratterizzati da elevata stabilità (chelati), che hanno un effetto regolatore sulla disponibilità del metallo per le piante. Alcuni metalli indispensabili per la nutrizione della pianta (Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} ect.), diventano insolubili precipitando, non essendo quindi più assimilabili per le colture, a certe condizioni di pH del terreno (neutro o alcalino). Ne consegue che le sostanze umiche caratterizzate da cariche negative, date dalla presenza sulla loro superficie di gruppi funzionali carbossilici R-COO^- e gruppi fenolici R-O^- , attraggono gli ioni metallici positivi impedendo una perdita per lisciviazione ad opera dell'acqua o per trasformazione in composti insolubili (Celi, 2003).

Gli acidi umici possono essere definiti come quella parte di humus solubile in ambiente basico e che precipita a pH acido, mentre tutto ciò che rimane in soluzione anche a pH acido sono gli acidi fulvici.

Le caratteristiche analitiche degli acidi umici (HA) e fulvici (FA) viene riportato in **tabella 2**, dove si osserva che gli acidi fulvici sono più ricchi di ossigeno rispetto agli acidi umici.

Questa caratteristica può essere considerata come un indice di maggior reattività, mentre gli acidi umici sono più ricchi rispetto agli acidi fulvici sia in carbonio che in azoto.

Tabella 2. Caratteristiche analitiche dell'HA e FA

Elemento %	HA (acidi umici)	FA (acidi fulvici)
C	56-62	46-51
H	5,0-5,5	3,0-4,5
N (soprattutto eterociclico)	2,5-4,5	0,5-1,5
S	0,5-1,5	0,3-0,7
O	30-35	43-47
O/H	5,5-7,0	9,5-15,7

La struttura polimerica degli acidi umici è caratterizzata dalla presenza di un nucleo aromatico al quale sono legati le proteine, i polisaccaridi, i metalli.

I legami in questione rendono stabile la struttura da processi demolitivi ad opera di microrganismi nel terreno; così che il processo di umificazione è un sistema naturale per stabilizzare e conservare

la sostanza organica umificata del suolo. Il carattere acido tipico dei composti umici, è conseguente dalla presenza lungo la catena polimerica di gruppi carbossilici e fenolici.

In linea di massima si può ritenere che gli acidi umici abbiano un'acidità inferiore agli acidi fulvici. La presenza di gruppi carbossilici e fenolici è alla base della carica variabile della frazione organica del terreno (Testini e Gessa 1989).

I gruppi funzionali più importanti delle sostanze umiche sono quelli ossigenati; quelli chimicamente più reattivi, ossia i carbossili.

Questi gruppi funzionali, sono nettamente prevalenti negli acidi fulvici, mentre negli acidi umici sono relativamente ben rappresentati gli ossidrili fenolici. La quantità e il tipo di gruppi funzionali determinano tutte le proprietà delle sostanze umiche, dalla reattività chimica alla solubilità (Sequi, 1992).

In **tabella 3** vengono riportati i gruppi funzionali presenti in acidi umici e fulvici (Silva, 2003).

Tabella 3. Gruppi funzionali determinati con metodi chimici in meq/g presenti negli acidi umici e fulvici

	HA (acido umico)	FA (acido fulvico)
Acidità totale	6,6	12,4
-COOH	4,5	9,1
-OH fenolico	2,1	3,3
-OH alcolico	2,8	3,6
C=O chinonico	2,5	0,6
C=O chetonico	2,9	2,5
-OCH ₃	0,3	6,1
E ₄ /E ₆	4,3	7,1

Nelle sostanze umiche sono presenti anche anelli eterociclici contenenti azoto in misura abbastanza rilevante. La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR) ha permesso di evidenziare il differente grado di aromaticità delle sostanze umiche rispetto alla sostanza organica non umificata, in base alla frequenza di precessione dei momenti magnetici nucleari, quando questi sono posti in un campo magnetico esterno. Le sostanze umiche contengono inoltre un elevato numero di radicali liberi (circa 10^{18} /g) determinati attraverso la tecnica dell'ESR (risonanza di spin elettronico).

Essi sono importanti perché possono catalizzare reazioni di polimerizzazione.

E₄/E₆: rapporto tra l'assorbanza a 464/664 nm di sostanza umica disciolta in alcali, è un altro metodo di riconoscimento delle sostanze umiche basato sul rapporto tra la parte alifatica e quella aromatica. Il rapporto per gli acidi umici è vicino a 4, perché molti sono i gruppi aromatici: negli acidi fulvici tali gruppi sono meno frequenti e il rapporto è più alto (circa 7), il che significa che gli

acidi fulvici hanno un peso molecolare più basso (<1000 D) rispetto agli acidi umici (>2000-3000 D).

Oltre alla sostanza organica morta esiste la sostanza organica vivente, la cosiddetta biomassa del suolo, associata ai microrganismi presenti nel suolo agrario. Questi microrganismi si suddividono in:

- batteri
- funghi
- attinomiceti
- alghe

Batteri: è il gruppo più numeroso (300.000-85.000.000/g terreno, pari a 500 Kg/ha. Sono gli organismi più piccoli, il loro sviluppo è influenzato da: aerazione della massa, sostanza organica, acidità, tipo di coltivazione.

Possono essere:

- *Aerobi*: vivono in terreni ben aerati.
- *Anaerobi*: vivono in terreni asfittici.
- *Autotrofi*: utilizzano solo materiali inorganici come sorgente di sostanze nutritive, sono perciò in grado di trasformare composti chimici semplici in carboidrati, grassi, proteine e in altre sostanze che costituiscono la cellula vivente. Ad esempio l'anidride carbonica (CO₂) è la loro unica sorgente di carbonio e da questa riescono ad ottenere composti organici attraverso il processo di fotosintesi.
- *Eterotrofi*: incapaci di utilizzare l'anidride carbonica come unica fonte di carbonio, ma richiedono uno o più composti organici come ad esempio il glucosio, amminoacidi, vitamine.
- *Fototrofi*: utilizzano la luce come fonte di energia per il loro accrescimento.
- *Chemiotrofi*: ricavano l'energia ossidando composti chimici inorganici donatori di elettroni come H₂, H₂S, NH₃, NO₂⁻. Tra i batteri chemiotrofi particolarmente importanti sono i nitrosomonas e nitrobacter.

Inoltre i batteri si suddividono in base alla temperatura:

- ✓ *Psicrofili*: si sviluppano a T < 20°C.
- ✓ *Mesofili*: si sviluppano a T compreso fra 25°C e 35°C.
- ✓ *Termofili*: si sviluppano a T compreso fra 45°C e 65°C.

Funghi: Il suolo è abitato da centinaia di differenti specie di funghi, i quali sono più abbondanti in prossimità della superficie, dove è probabile che prevalga una condizione aerobica. La loro quantità

nel suolo va da 8.000 a 1.000.000/gr. di terreno. I funghi sono organismi eterotrofi, si procurano le sostanze nutritive di cui abbisognano dalla materia organica non-vivente.

Essi decompongono residui vegetali e animali come la cellulosa, la lignina e la pectina, degradandoli in sostanze chimiche più semplici che vengono restituite al suolo e assorbite da generazioni successive di piante. Perciò l'attività fungina partecipa alla formazione dell'humus migliorando così la fertilità del suolo.

Attinomiceti: sono batteri appartenenti all'ordine Actinomycetales, sono caratterizzati dal fatto di essere filamentosi e ramificati. Non producono endospore del tipo che si trovano nei batteri, ma molti producono spore di tipo fungino, questo rende gli attinomiceti affini ai funghi, chiamati per questo anche batteri simili a muffe.

Alghe: La popolazione delle alghe nel suolo è in genere minore sia di quella dei batteri sia di quella dei funghi, vanno da 10.000 a 50.000/ gr. terreno. Vivono alla superficie del terreno in quanto sono sede di fotosintesi, perché contengono clorofilla, pigmenti azzurri, rossi, gialli e bruni. In un suolo ricco e fertile le attività biochimiche delle alghe sono di secondaria importanza rispetto a quelle dei batteri e dei funghi; ma in alcune situazioni le alghe attuano trasformazioni importanti e benefiche. Per esempio in terreni nudi ed erosi possono iniziare l'accumulo di sostanza organica grazie alla loro capacità sia di fissare l'azoto sia di svolgere la fotosintesi. Le alghe azzurre si accrescono sulla superficie di rocce dove l'accumulo delle loro cellule ha come conseguenza la deposizione simultanea di sostanza organica. Ciò stabilisce una base nutritiva che sosterrà l'accrescimento di alcune specie batteriche. Le sostanze nutritive minerali delle rocce vengono lentamente dissolte e il graduale accumulo di sostanza organica e sostanze minerali promuove l'accrescimento di licheni, muschi e piante superiori. Perciò le alghe azzurre svolgono un ruolo fondamentale nella trasformazione delle rocce in suolo (Pelczar et al, 1982).

1.3.3 Attività biogeochimica dei microrganismi nel suolo

Il più importante ruolo dei microrganismi del suolo è la loro funzione come agenti biogeochimici per la mineralizzazione di carbonio, azoto, zolfo, fosforo a altri composti organici, un processo essenziale per il mantenimento della vita sul nostro pianeta. Perché la vita possa continuare, questi elementi devono essere usati e riusati e i microrganismi sono in grado di attuare queste trasformazioni. Le trasformazioni di tali elementi sono associate ad alcuni processi come ad esempio il ciclo dell'azoto, di enorme importanza per la nutrizione delle colture agricole.

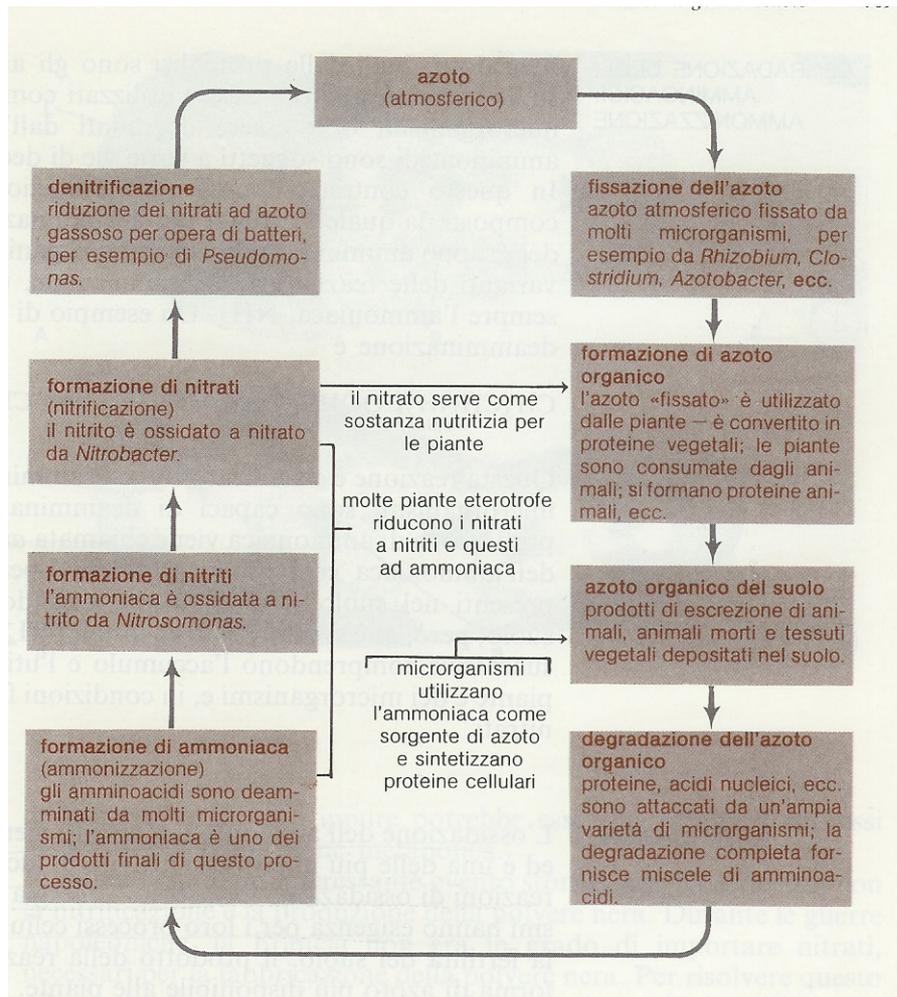
1.3.3.1 Trasformazione dei composti azotati: il ciclo dell'azoto

L'azoto può presentare numerosi stati di ossidazione:

nella forma ammoniacale (NH_4^+) presenta lo stato di ossidazione pari a -3, l'azoto nitrico (NO_3^-) ha stato di ossidazione +5, l'azoto nitroso (NO_2^-) ha stato di ossidazione +3 e quello molecolare (N_2) ha stato di ossidazione zero. L'azoto nitrico, nitroso e l'ammoniaca sono le forme di azoto inorganico fissato più comuni in natura. Abbondantissimo è l'azoto libero o molecolare che, costituisce l'80% dell'atmosfera terrestre. Una grandissima quantità di azoto si trova, inoltre, sotto forma organica, momentaneamente immobilizzato nella materia organica vivente o morta. Si tratta di quell'azoto che fa parte dei costituenti azotati cellulari come amminoacidi e acidi nucleici presenti in tutti gli organismi viventi.

La forma di azoto più disponibile per le piante nel suolo è quella nitrica, ma anche la forma ammoniacale lo diventa quando sia nitrificata. Mentre le sostanze azotate organiche presenti nel suolo come, proteine, acidi nucleici, basi puriniche e pirimidiniche e gli amminozuccheri (glucosammina e galattosammina) vengono trasformate in azoto nitrico attraverso una sequenza di reazioni microbiche. La presenza e la concentrazione delle varie forme di azoto presenti in natura non sono fisse nel tempo, ma sono il risultato dell'attività metabolica complessiva di tutti gli organismi viventi, (piante, batteri, funghi e animali) che, per le loro esigenze metaboliche convertono una forma di azoto in un'altra, costituendo un complesso di reazioni che, nella loro totalità costituiscono un processo ciclico noto come **ciclo dell'azoto (Fig. 1)**.

Figura 1:



Le trasformazioni biochimiche essenziali che compongono il ciclo dell'azoto e in cui intervengono i microrganismi sono:

1. Fissazione biologica dell'azoto: è un processo che trasforma l'azoto molecolare (N_2), presente nell'atmosfera non utilizzabile da parte delle piante, in ammoniaca (NH_3). Il 90% dell'azoto così fissato viene utilizzato dalle piante e convertito in proteine vegetali. In questo processo intervengono due gruppi di microrganismi:

- Microrganismi non simbiotici: che vivono liberamente e indipendentemente nel suolo, fanno parte le specie di *Azotobacter* e *Clostridium*;
- Microrganismi simbiotici: che vivono nelle radici delle leguminose, prima di poter fissare l'azoto, questi batteri devono stabilirsi nelle cellule del tessuto radicale della pianta ospite. E' un processo in cui sia i batteri sia la pianta traggono beneficio dall'associazione: i batteri mettono l'azoto a disposizione della pianta e, a loro volta, ricavano sostanze nutritive dai suoi tessuti. I microrganismi che fanno parte di questo tipo di fissazione sono i batteri del genere *Rhizobium*.

In generale l'enzima che catalizza la riduzione dell' N₂ a NH₃ è la nitrogenasi secondo la seguente reazione:



2. Proteolisi: le piante vengono consumate dagli animali, cosicché una larga parte delle sostanze organiche sintetizzate dalle piante viene degradata dagli animali; inoltre i prodotti di escrezione degli animali, animali morti e tessuti vegetali si depositano nel suolo. Ne deriva che la superficie del terreno è ricca di sostanze organiche sotto forma di proteine. L'azoto proteico è "bloccato" e non disponibile come sostanza nutritiva per le piante. Perché questo azoto organico sia reso libero per essere riusato, deve aver luogo l'idrolisi enzimatica delle proteine (proteolisi). Durante questo processo le proteine presenti nel suolo vengono scisse negli amminoacidi costituenti da parte dei microrganismi, batteri e funghi capaci di produrre enzimi proteolitici (proteinasasi e peptidasi). Le reazioni globali possono essere così riassunte:



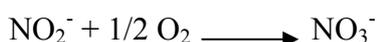
3. Ammonizzazione: i prodotti finali della proteolisi sono gli amminoacidi, i quali, nel suolo, sono destinati ad essere utilizzati come sostanze nutritive dai microrganismi o essere degradati dall'attacco microbico. Quindi interessa la liberazione di azoto da questi composti tramite deaminazione, cioè rimozione del gruppo amminico e l'ammoniaca (NH₃) è uno dei prodotti finali di questo processo. Molti microrganismi sono capaci di deaminare gli amminoacidi. La produzione di ammoniaca viene chiamata ammonizzazione. Il destino dell'ammoniaca così prodotta varia, dipendendo dalle condizioni del suolo, potrebbe ossidarsi a nitrati.

4. Nitrificazione: l'ossidazione dell'ammoniaca a nitrato viene chiamata nitrificazione ed è una delle più importanti attività di alcuni batteri autotrofi. La reazione di ossidazione fornisce energia di cui questi microrganismi hanno esigenza per i loro processi cellulari. Per quanto riguarda la fertilità del suolo, il prodotto della reazione (nitrato) fornisce la forma di azoto più disponibile alle piante. La nitrificazione è svolta in due tappe da batteri nitrosanti e nitrificanti:

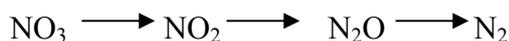
- Ossidazione di ammoniaca a nitrito per opera di *Nitrosomonas*:



- Ossidazione di nitrito a nitrato per opera di *Nitrobacter*:



5. Denitrificazione: riduzione in anaerobiosi dei nitrati a protossido e ad azoto elementare, che vengono rilasciati nella stratosfera causando il problema del “buco” dell’ozono. I microrganismi responsabili di questo processo sono ad esempio gli *Pseudomonas*. Le reazioni implicate nella denitrificazione possono essere così riassunte (Pelczar et al 1982):



1.4 Mobilità del cromo e distribuzione nel suolo

Nel suolo, i metalli pesanti come il cromo, sono distribuiti in pool o fasi diverse, quali:

- soluzione suolo
- fase scambiabile
- fase adsorbita e legata alla sostanza organica
- fase legata ed occlusa in ossidi e minerali argillosi
- all’interno dei reticoli cristallini dei minerali primari.

La ripartizione del cromo tra queste fasi e quindi la sua distribuzione nel suolo e ambiente (aria, acqua) è controllata da tre importanti processi, quali:

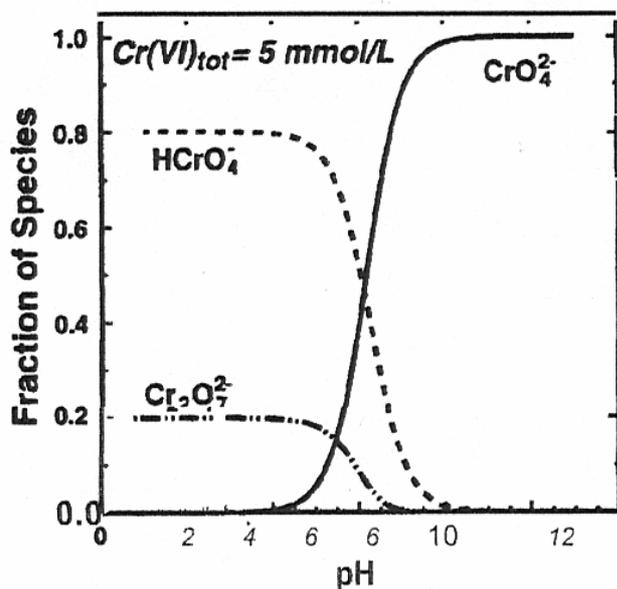
- Precipitazione/dissoluzione di Cr(III) e Cr(VI)
- Adsorbimento e desadsorbimento
- Reazione di ossidazione e riduzione

1.4.1 Precipitazione e dissoluzione

I composti del Cr(III) sono molto stabili nel suolo, mentre il Cr(VI) è molto instabile e facilmente mobilizzato sia in suoli acidi che alcalini, biodisponibile e tossico per piante e animali. Il Cr(VI) esiste in soluzione come ione cromato CrO_4^{2-} , idrogeno-cromato HCrO_4^- e dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Le concentrazioni relative di ogni specie dipendono dal pH della soluzione, (**grafico 2**). In soluzione fortemente basica o neutra, con pH superiore a 6.5, predomina la forma di ione cromato (CrO_4^{2-}). Mentre con pH inferiore a 6.5 prevalgono gli ioni HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, anche se la prevalenza di una o dell’altra forma dipende anche dalla concentrazione di Cr(VI) totale (Palmer e Puls, 1994).

Grafico 2. Distribuzione delle specie di Cr(VI) in funzione del pH

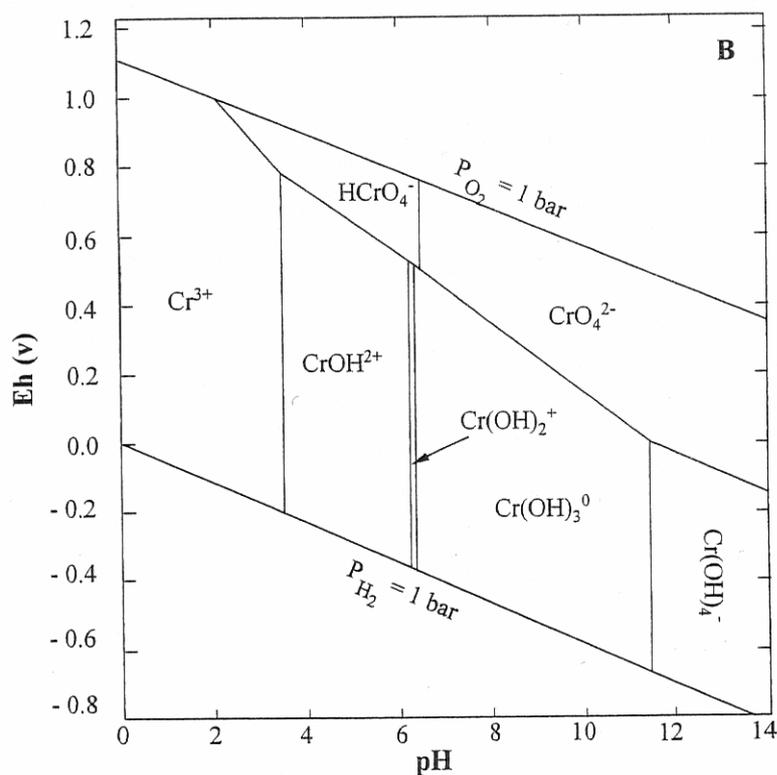


La maggior parte del cromo presente nel suolo esiste in forma Cr^{3+} ma la sua solubilità è limitata dalla formazione di ossidi e idrossidi insolubili. In soluzione basica o neutra il Cr(III) può formare composti polinucleari i quali precipitano come l'idrossido cromico $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Inoltre nel suolo il Cr^{3+} può trovarsi all'interno di strutture minerali o formare un idrossido composto da cromo e ferro $\text{Cr,Fe}(\text{OH})_3$. Secondo Rai e coll. (1987) questo idrossido è una fase solida di Cr(III) che ad un range di pH da 4 a 12 precipita ed ha una solubilità minore rispetto a $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Perciò nell'ambiente naturale, la concentrazione totale di Cr(III) solubile rimane prevalentemente a livelli inferiori dei limiti consentiti per l'acqua potabile (Zayed, 2003).

Il **grafico 3** riporta le forme di Cr(III) in funzione del pH e del potenziale redox (Eh)

Grafico 3. Distribuzione del Cr(III) in funzione del pH



Inoltre la solubilità del cromo nel suolo può essere modificata dalla presenza di essudati radicali (acidi organici, amminoacidi) liberati nella rizosfera dalle radici.

Questi sono anioni con carica negativa, i quali nella fase solida e acquosa del suolo, interagiscono fortemente con ioni metallici e in particolare con il Cr(III). Tra gli essudati radicali troviamo gli acidi organici a basso peso molecolare come gli acidi carbossilici: acido citrico, acido ossalico, acido aspartico e acido glutammico. Per la loro abilità nel complessare i metalli è probabile che incrementino la solubilità dei metalli migliorando così la loro disponibilità da parte della pianta. A tale proposito Srivastava (1999) studiò l'effetto dei vari acidi organici sull'assorbimento e traslocazione del Cr(III) nelle varie parti della pianta di pomodoro (*Lycopersicon esculentum*). Il Cr(III) aggiunto ad acidi organici, in rapporto 1:1, 1:5, 1:10, 1:50 e 1:100 w/w, aumentava in modo significativo nelle radici e nelle parti superficiali della pianta. L'accumulo di Cr(III) nella pianta incrementava con l'aumento della somministrazione degli acidi organici, anche se la concentrazione maggiore di cromo circa l'80-85% è trattenuto dalle radici e solo una piccola parte è traslocato nelle parti aeree della pianta. Lo studio mostrava anche la diversa affinità degli acidi organici nella complessazione del Cr(III), secondo il seguente ordine decrescente:

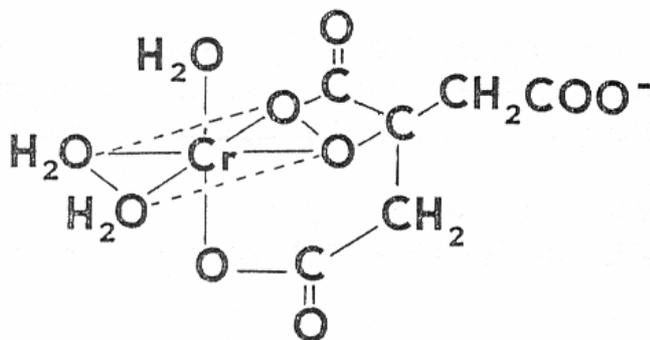
acido citrico~acido ossalico>acido aspartico~acido glutammico

L'aumento dell'assorbimento di Cr(III) da parte della pianta, con l'aumento della concentrazione di acidi organici può essere attribuito all'interazione del Cr(III) con i ligandi organici che portano alla formazione di Cr(III) mobile organicamente legato e meglio assorbito dalla pianta.

La complessazione del cromo per opera degli amminoacidi, e di conseguenza il suo assorbimento da parte della pianta, risulta essere inferiore rispetto agli acidi carbossilici, in quanto le proteine degli amminoacidi liberate nella rizosfera non giocano un ruolo principale nella mobilizzazione dei metalli nel suolo, perciò hanno un effetto complessante minore rispetto agli acidi carbossilici.

Inoltre Bruce e Bartlett (1983) studiarono la solubilità del complesso ligandi organici-Cr dimostrando che il cromo come ione trivalente in acqua senza aggiunta di ligandi organici precipita tra pH 4.5 e 5.5; mentre con l'aggiunta di acido citrico, forma un complesso, così che il cromo rimane solubile fino a pH 7-7.5. Una possibile formula di struttura del Cr-citrato potrebbe essere rappresentata in **figura 2** dove è visualizzato un meccanismo di complessazione, con il catione che si lega a gruppi -OH e a due gruppi -COOH.

Figura 2. Rappresentazione di un complesso di chelazione tra acido citrico e Cr(III)

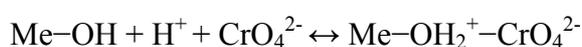


Gli stessi autori studiarono l'efficacia del complesso acidi fulvici-Cr(III) sulla solubilità del cromo a pH elevati, constatando che, più aumentava la quantità di acidi fulvici in rapporto agli ioni cromo (10:1) e più il Cr(III) rimaneva solubile fino a pH>8.

1.4.2 Adsorbimento e desadsorbimento

In base a quanto esposto sopra, nel caso specifico del cromo, l'adsorbimento delle specie di cromo esavalente CrO_4^{2-} e HCrO_4^- avviene nella fase suolo che ha esposto sulla superficie gruppi idrossilici (Me-OH) come ossidi di ferro, alluminio e manganese e minerali argillosi come caolinite e montmorillonite.

L'adsorbimento delle specie di Cr(VI) su queste superfici aumenta con la diminuzione del pH a causa della protonazione dei gruppi idrossilici, questo suggerisce che l'adsorbimento di Cr(VI) è favorito quando le superfici adsorbenti sono cariche positivamente a valori di pH bassi o neutri. Questo adsorbimento può essere descritto come una reazione di complessazione tra le specie di Cr(VI) quali, CrO_4^{2-} e HCrO_4^- e i siti superficiali idrossilici:



Dove Me-OH è un minerale come ossido di Fe, Mn o Al oppure argille e $\text{Me-OH}_2^+ - \text{CrO}_4^{2-}$ è il complesso Cr-superficie adsorbente.

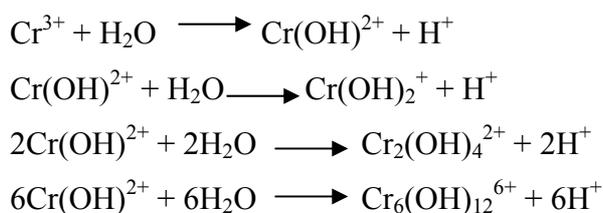
Tra i siti adsorbenti prima citati gli ossidi di ferro esibiscono forte affinità per CrO_4^{2-} seguito da Al_2O_3 , poi da caolinite e montmorillonite. Più specificatamente il Cr(VI) viene adsorbito maggiormente su materiali a basso pH contenente caolinite e ossidi di ferro cristallini.

L'adsorbimento di Cr(VI) in forma di HCrO_4^- diminuisce all'aumentare del pH, fino all'assenza di adsorbimento a pH superiore a 8.5 (Adriano, 2001).

Il Cr(VI) può essere adsorbito più saldamente da particelle di ossidi e argilla piuttosto che altri anioni come nitrati e solfati, ma può essere desadsorbito dalla presenza di quantità eccessive di fosfati. Una quantità eccessiva di ortofosfato in soluzione causa la diminuzione nell'adsorbimento del Cr(VI), questo può essere attribuito dalla competizione tra i fosfati e i cromati per gli stessi siti di adsorbimento (Zayed, 2003).

Come altri cationi metallici, anche il Cr(III) è rapidamente adsorbito da ossidi di ferro e manganese e da minerali argillosi, l'adsorbimento aumenta con il contenuto nel suolo di sostanza organica e con l'aumentare del pH, più specificamente a $\text{pH} > 5$ per l'aumento di cariche negative indotte.

Griffin e coll. (1977) trovarono che, nel caso del cromo trivalente, l'adsorbimento aumenta con l'aumento del pH, questo è attribuito a reazioni di scambio cationico delle specie idrolizzate di Cr(III) formate in ambiente acido come ad esempio $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ e le sue forme polimeriche quali $\text{Cr}_2(\text{OH})_4^{2+}$ o $\text{Cr}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$.



Il Cr(III) è adsorbito 30-300 volte più fortemente dai minerali argillosi del suolo, come montmorillonite e caolinite, rispetto al Cr(VI), in particolare la montmorillonite ha più alta capacità di ritenzione del Cr(III) dovuta alla sua più ampia superficie e alla più elevata C.S.C. Anche il contenuto elevato di sostanza organica (acidi umici e acidi fulvici), grazie alla presenza di gruppi funzionali, carbossilici e fenolici, fanno aumentare l'immobilizzazione del Cr(III) (Adriano, 2001).

La sostanza organica nel terreno ha la capacità di chelare, attraverso legami di coordinazione, i metalli pesanti, i quali nella soluzione suolo tendono a precipitare con facilità e diventare così non più disponibili per la nutrizione vegetale. Il metallo chelato è insolubile, così come il metallo precipitato, con la grande differenza che quello chelato può essere liberato facilmente quando interviene un chelante più forte. Il metallo chelato viene rilasciato dalla sostanza organica con il meccanismo delle secrezioni radicali: quando la pianta ne ha necessità secerne acidi organici come acidi carbossilici e amminoacidi, questi composti sono in grado di strappare i metalli dalla sostanza organica cui sono legati trasferendoli nella soluzione suolo, rendendoli così disponibili alle piante. Questa capacità di chelazione della sostanza organica spiega la minor tendenza del Cr(III) a precipitare in soluzione (Sequi, 1992).

1.4.3 Reazioni di ossidazione/riduzione

I due più importanti stati di ossidazione del cromo sono il Cr(VI) e Cr(III), l'equilibrio tra le due forme può essere espresso dalla seguente reazione:



Sebbene lo spostamento a destra (riduzione) o a sinistra (ossidazione) siano entrambe possibili, la prima è molto più frequente, avviene normalmente in tutti i suoli agrari e si realizza grazie alla presenza di sostanze in grado di donare elettroni (sostanze e composti organici, Fe^{2+} , solfuri); la seconda, abbastanza rara, avviene, nel suolo umido, in presenza di sostanze accettori di elettroni (O_2 e ossidi superiori di Mn). Lo spostamento dell'equilibrio dipende dal pH e dal potenziale redox, la reazione tende a destra a valori di pH bassi. La concentrazione e tossicità del cromo solubile e la

sua mobilità nel sistema acquoso e terrestre è legata al trasferimento di elettroni tra questo metallo e altri costituenti del suolo.

L'acquisto di elettroni (riduzione) converte cromo(VI), anione tossico e solubile, in Cr(III), forma poco solubile nell'ambiente, non tossica ed essenziale per la nutrizione animale ed umana.

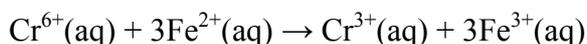
La perdita di elettroni (ossidazione) trasforma il cromo(III) in cromo(VI), viene incrementata la solubilità del cromo ed aumenta la sua mobilità nel suolo a valori elevati di pH (James, 2002).

1.4.3.1 Riduzione

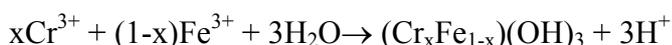
Le condizioni nel suolo che portano alla riduzione da Cr(VI) a Cr(III) sono reazioni redox con specie inorganiche acquose (Fe^{2+}), trasferimento di elettroni sulla superficie di minerali, reazioni con sostanze non umiche come carboidrati e proteine o reazioni con sostanze umiche. I processi di riduzione del cromo(VI) dipendono dal pH.

Il pH è uno dei fattori più importanti che influenzano la solubilità e perciò l'adsorbimento e biodisponibilità del cromo. Il Cr(VI) viene ridotto più facilmente, da parte di sostanze organiche, in suoli acidi con valori di $\text{pH} < 6$, inoltre le condizioni acide migliorano il rilascio delle specie di Fe(II) dai minerali del suolo.

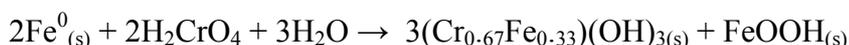
La riduzione del Cr(VI) da parte di specie inorganiche in soluzione come Fe^{2+} , può essere descritto dalla seguente reazione:



I prodotti della reazione possono precipitare come solido idrossido $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{OH})_3$ in soluzione da leggermente acido ad alcalino secondo la reazione (Eary e Rai, 1988):



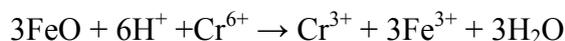
La riduzione del Cr(VI) può avvenire anche da parte del ferro elementare:



Inoltre numerosi minerali che compongono le rocce contenenti ioni ferro(II) sono potenzialmente disponibili per la riduzione del cromo esavalente. Questi minerali contenenti ferro possono essere i nesosilicati (olivina), ossidi come ematite (α Fe_2O_3), goethite (α FeOOH), biotite e magnetite (Fe_3O_4) e solfuri minerali come la pirite (FeS_2). Sia gli ioni ferrosi che i solfuri agiscono come riducenti del cromo esavalente (Palmer e Puls, 1994).

La riduzione del Cr(VI) in presenza di ematite (Fe_2O_3) è stata dimostrata da Eary e Rai (1989), i quali attribuivano che la riduzione in presenza di piccole quantità di FeO, componente dell'ematite, avveniva dopo la solubilizzazione di FeO.

La riduzione del Cr(VI) da parte dell'ematite è riportata nella seguente reazione:



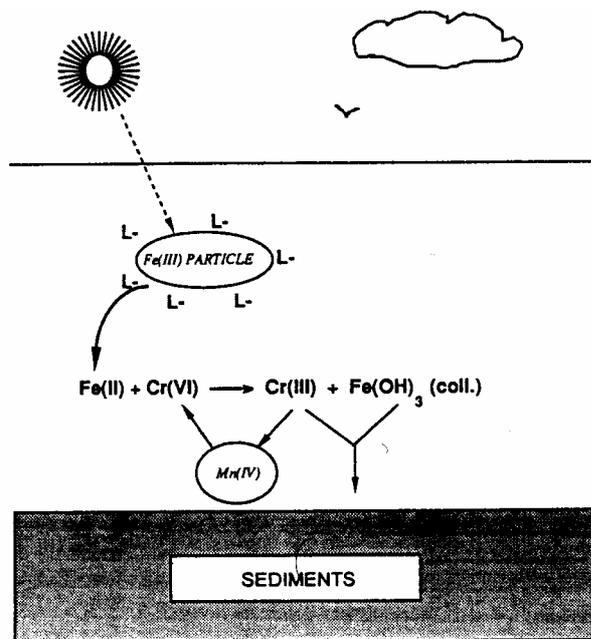
Molti autori studiarono in dettaglio il meccanismo di riduzione del Cr(VI) da parte del ferro(II) legato a sostanze organiche come DOM. La DOM rappresenta la sostanza organica solubile della quale fanno parte componenti organici umici, non umici e acidi organici.

Per quanto riguarda gli acidi organici, sono composti rilasciati nella rizosfera da parte delle radici di piante derivanti dalla fotosintesi o da altri processi vegetativi, fanno parte monosaccaridi, polisaccaridi, amminoacidi, acidi organici a basso peso molecolare (acetico, citrico, ossalico, malico), acidi grassi, steroli, enzimi), questi essudati radicali agiscono da agenti chelanti.

In modo particolare Kieber ed Helz (1992) e successivamente Hug e Laubscher (1997), mostrarono che il Fe^{2+} , ottimo riducente del Cr(VI), è il prodotto di reazione derivante dall'unione tra Fe^{3+} e ligandi organici come acido ossalico e acido citrico. Questo complesso assorbe luce solare producendo Fe^{2+} , il quale riduce il Cr(VI) a Cr(III). La formazione di Fe^{2+} è accompagnata dalla produzione di radicali liberi quali superossido O_2^- , idroperossido HO_2 e perossido di idrogeno H_2O_2 che, insieme con l'ossigeno riossidano il Fe^{2+} . Perciò la riduzione del Cr(VI) ad opera del Fe^{2+} è in competizione con la sua ossidazione da parte dell'ossigeno. Il pH gioca un ruolo importante sulla riduzione del Cr(VI), in quanto tale riduzione è favorita in presenza di pH acido. Questo meccanismo di fotoriduzione è rappresentato dalla **figura 3**.

Figura 3. Meccanismo di fotoriduzione del Cr(VI): la luce solare colpisce la particella solida di idrossido ferrico in presenza di ligandi organici (L⁻), pertanto viene rilasciato il Fe(II), il quale poi riduce il Cr(VI) formando Cr(III) e Fe(OH)₃.

Il Cr(III) formato si può riossidare in presenza di ossidi di manganese (IV), oppure, venire eliminato nel sedimento tramite l'unione con il colloide Fe(OH)₃.



In aggiunta a questi processi di riduzione, il Cr(VI) può essere ridotto da parte di microrganismi presenti nel suolo. Da parte dei microrganismi ci può essere una riduzione aerobica o anaerobica, la seconda sembra essere la più probabile, anche se il meccanismo non è ancora del tutto chiarito. A tale proposito ci sono varie ipotesi:

1. la riduzione potrebbe far parte di un meccanismo di detossificazione che avviene a livello intracellulare dei batteri;
2. il cromato potrebbe essere usato come accettore di elettroni all'interno di un metabolismo cellulare;
3. la riduzione potrebbe essere una reazione extracellulare con eliminazione, da parte dei microrganismi, di prodotti di rifiuto come H₂S (Palmer e Puls, 1994).

1.4.3.2 Ossidazione

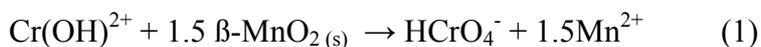
Gli agenti ossidanti del Cr(III) sono ossigeno e ossidi di manganese, gli ossidi di manganese più diffusi nel suolo sono la birnessite (δ -MnO₂) e la pirolusite (β -MnO₂).

In particolare gli ossidi di manganese, a pH neutro-basico, hanno elevata capacità di adsorbire ioni metallici favorendo una superficie sulla quale può avvenire l'ossidazione del Cr(III).

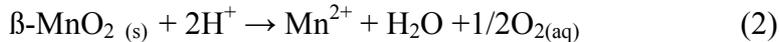
Bartlett e James (1979) furono i primi ad osservare che il Cr(III) veniva ossidato a Cr(VI), più velocemente nei suoli contenenti ossidi di manganese e con pH superiore a 5.

I parametri più importanti che controllano lo stadio di ossidazione da parte degli ossidi di manganese sono: il pH del suolo, la concentrazione di Cr(III), il tipo di suolo e la mineralogia e quantità degli ossidi di manganese.

In generale l'ossidazione del cromo mediante manganese è dipendente dal pH del suolo ed è normalmente favorita in condizioni di pH acido. Su tale argomento si sono interessati diversi studiosi, tra i quali Eary e Rai (1987), che hanno studiato l'ossidazione del Cr(III) da parte della pirolusite (β -MnO₂) a pH 3.0 - 3.5, secondo la reazione 1:



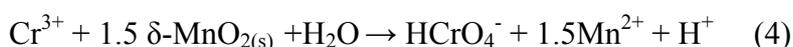
A questi valori di pH avviene la dissoluzione di β -MnO₂ con formazione di Mn²⁺ secondo la reazione 2:



con l'aumentare del pH si forma un prodotto intermedio, chiamato manganite (γ MnOOH), anziché Mn²⁺, (vedi reazione 3). Questa reazione può essere la causa della diminuzione dell'ossidazione di Cr(III) a pH elevati.



Bisogna però distinguere il comportamento di β -MnO₂ da δ -MnO₂, i quali agiscono in modo diverso al cambiamento di pH a causa del diverso PCZ (punto di carica zero). Per β -MnO₂ il punto di carica zero il valore di pH è 7.3, mentre per δ -MnO₂ è a pH 2.7. L'ossidazione del Cr(III) da parte della birnessite avviene secondo la reazione 4.



A pH acido, l'ossido acquista carica positiva, il quale lega fortemente le specie anioniche di Cr(VI) (HCrO_4^- e CrO_4^{2-}), formatesi durante il processo di ossidazione. In questa condizione viene limitata la quantità delle specie di Cr(III) che potrebbero legarsi ai siti attivi sulla superficie della pirolusite, provocando così una diminuzione dell'ossidazione.

Si possono qui di seguito riassumere i processi che regolano la chimica del cromo nel suolo:

1. la riduzione del Cr(VI) a Cr(III) è favorita dalla presenza di sostanze riducenti (donatori di elettroni) come sostanze organiche, Fe(II) e solfuri.
2. il Cr(III) può essere ossidato a Cr(VI) dalla presenza di forti ossidanti come ossidi di manganese (birnessite e pirolusite) e in assenza di sostanze riducenti.
3. le concentrazioni acquose di Cr(III) sono controllate principalmente da reazioni di adsorbimento-desadsorbimento e /o precipitazione-dissoluzione.
4. il pH riveste un ruolo speciale sull'adsorbimento di Cr(III) e Cr(VI), che sono favoriti rispettivamente da alto pH e basso pH (Adriano, 2001).

1.5 Il cromo nelle piante

L'essenzialità del cromo per la nutrizione umana e animale dipende dalla concentrazione e dal suo stato di ossidazione: la forma trivalente, Cr(III), a basse concentrazioni è essenziale per la salute umana e animale, mentre in quella esavalente, Cr(VI), esso è estremamente tossico e cancerogeno.

I principali studi effettuati hanno riguardato i tenori di cromo nelle piante con i relativi effetti sulla crescita, assorbimento, traslocazione e tossicità nel contesto suolo-pianta.

Il cromo, al contrario di altri elementi in traccia, come (cadmio, piombo o alluminio), ha ricevuto scarsa attenzione da parte degli studiosi, forse per varie ragioni, quali:

- la contaminazione da cromo non è un problema ambientale molto diffuso;
- il cromo è scarsamente assorbito e traslocato dalle piante e non si accumula all'interno della catena alimentare;
- è stata raramente osservata fitotossicità da cromo in condizioni di campo (Barcelò e Poschenrieder 1997).

1.5.1 L'assorbimento di cromo da parte della pianta

In generale le piante hanno bassa capacità di assorbire e traslocare il cromo, la concentrazione di cromo nelle parti aeree varia generalmente da 0.02 a 0.2 µg/g di peso secco. Nella pianta, le più basse concentrazioni di cromo si trovano nel frutto, con un aumento nello stelo e più alte concentrazioni nella foglia; quest'ultima, di solito, contiene più alte concentrazioni di cromo rispetto alla granella nei cereali. Di solito le concentrazioni di cromo nel germoglio sono molto basse e non coprono le richieste nutrizionali per la dieta umana.

In piante coltivate su suoli ammendati con reflui di conceria sono stati rilevati solo scarsi incrementi della concentrazione di cromo nelle piante; anche in piante adattate ai suoli serpentini ricchi in cromo, la concentrazione media del cromo nelle piante non eccede 45 µg/g di peso secco. Studi effettuati da Cary e Kubota (1990) su 62 specie di piante diverse, trovarono che su suoli serpentini con alte concentrazioni di cromo, le più alte concentrazioni di cromo nelle foglie era minore di 6.5 mg/Kg nelle patate, mentre la maggior parte delle specie esibivano una concentrazione di cromo al di sotto di 1 mg/Kg. In **tabella 4** sono riportate le concentrazioni di cromo (µg/g di s.s) in differenti specie di piante cresciute su suoli con differente concentrazione di cromo (mg/Kg).

Tabella 4. Concentrazione di cromo nelle differenti specie vegetali

Specie vegetale	Organo	[Cr] nel suolo (mg/Kg)	[Cr] nel vegetale (µg/g di s.s)
Mais	Foglia+ramo	80	0,34/0,28
Mais	Foglia+ramo	190	0,38/0,25
Mais	4° foglia	105	2,49
Mais	4° foglia	147	3,09
fagiolo	Foglia+stelo	3490	-/4,3
fagiolo	Foglia	112	2,76
fagiolo	Stelo	-	22,1
<i>Lolium multiflorum</i>	Apice	59	0,9
<i>Lolium perenne</i>	Apice	140	0,02/0,17
<i>Vitis vinifera</i>	foglia	100	1,2
Rabarbaro	Apice	6	3
Rabarbaro	Apice	6100	3
<i>Agrotis alba</i>	Apice	1651	6,7/36
<i>Thlaspi rotundifolium</i>	Apice	2180	9
<i>Thlaspi alpinum</i>	Apice	1990	21
<i>Alyssum bertoloni</i>	Apice	1700	23
<i>Alyssum argenteum</i>	Apice	1700	21
<i>Cerastium latifolium</i>	Apice	2180	110
<i>Cerastium exile</i>	Apice	1700	23
<i>Cerastium arvense</i>	Apice	-	23
<i>Leptospermum scoparium</i>	Apice	-	20,000

Questo studio non supporta la convinzione che, graminacee, ortaggi, alberi e arbusti cresciuti in suoli ricchi di cromo, assorbano più cromo di quanto ne assorbano piante simili, cresciute in suoli poveri di cromo. Comunque un ristretto numero di piante serpentinofite ha una capacità relativamente alta di assorbire cromo, ad esempio *Thlaspi rotundifolium*, *Alyssum bertoloni*,

Cerastium latifolium e *Leptospermum scoparium* e vengono chiamate piante “accumulatrici di cromo” (Barcelò e Poschenrieder, 1997).

E' stato inoltre condotto uno studio da Zayed et al. (1998) per determinare l'assorbimento e l'accumulo di Cr(III) e Cr(VI) in radici e germogli su diversi ortaggi, cui il cromo veniva fornito attraverso una soluzione idroponica ed analizzati mediante spettroscopia di assorbimento a raggi X (XAS). Tale tecnica presenta il vantaggio di determinare il cromo all'interno dei tessuti delle piante, nella forma in cui si trova attualmente presente in una pianta intatta e funzionante. Alcuni tipi di colture vegetative studiate sono: cavolo (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L.), broccolo (*Brassica oleracea* L. var. *botrytis* L.), verza (*Brassica oleracea* L. var. *acephala* DC.), lattuga (*Lactuca sativa* L.), cipolla (*Allium capa* L.), spinaci (*Spinacia oleracea* L.). Dall'analisi con XAS è risultato che nei tessuti delle diverse piante esaminate (radici e germoglio) si è rilevata solo la forma di cromo trivalente. Le specie di Cr^{6+} non sono state trovate nei tessuti delle piante rifornite con CrO_4^{2-} nella soluzione nutritiva trattata con antibiotici e anticrittogamici per inibire la crescita di microrganismi, che potrebbero trasformare lo stato di ossidazione del cromo. Inoltre dallo studio emerge anche che, la traslocazione di cromo da radice a germoglio è limitata, l'accumulo di cromo nelle radici è 100 volte più alto che nel germoglio. La scarsa traslocazione di entrambe le forme, è spiegato dalla conversione da forma esavalente in trivalente all'interno delle radici, il CrO_4^{2-} viene assorbito attivamente mediante il carrier del solfato e subito convertito nelle radici in Cr^{3+} .

Questa conversione non richiede l'intervento dei microrganismi della rizosfera, ma la reazione viene catalizzata dall'enzima Fe(III)-reduttasi. Il Cr^{3+} invece è assorbito passivamente e trattenuto dai siti di scambio dei cationi sulle pareti cellulari delle radici.

Le più alte concentrazioni di cromo sono state rilevate nei vegetali appartenenti alla famiglia delle *Brassicaceae* (cavolfiori, broccoli, verze), le **figure 4 e 5** mostrano la rappresentazione grafica dei dati ottenuti nel lavoro citato.

Figura 4. Concentrazione totale di cromo (mg/Kg) nella radice e germoglio dei vari vegetali riforniti con 1 mg/L di Cr(VI) come cromato di potassio in soluzione nutritiva.

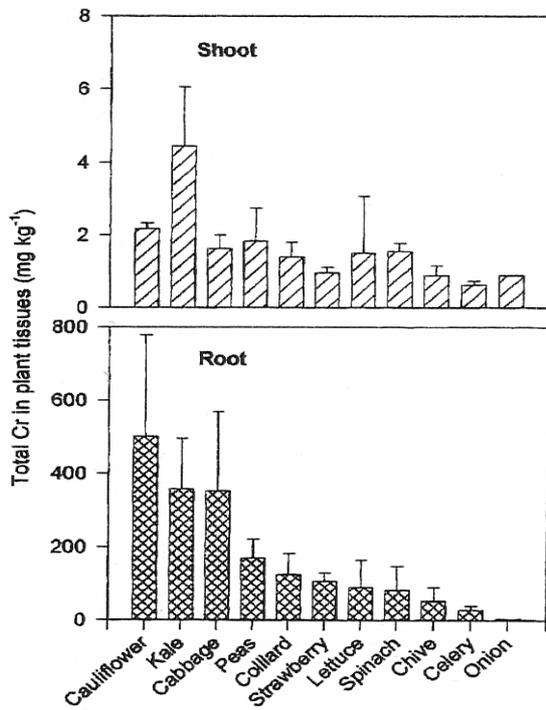
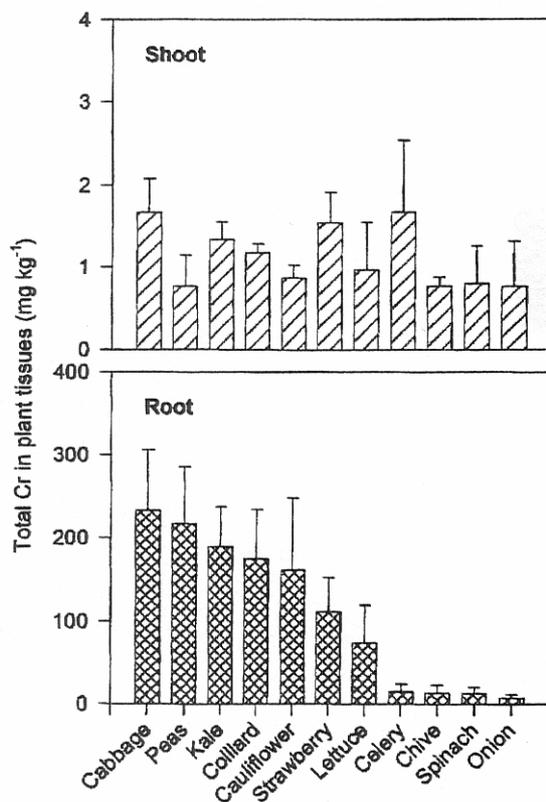


Figura 5. Concentrazione totale di cromo in germoglio e radici dei vari vegetali riforniti con 1 mg/L di Cr(III) come cloruro di cromo.



Le piante appartenenti alla famiglia delle *Brassicaceae* presentano un elevato accumulo di entrambi gli ioni cromo. L'elevato accumulo di cromo, quando viene fornito nella soluzione nutritiva come CrO_4^{2-} può essere spiegato dalla somiglianza chimica tra lo ione cromato e lo ione solfato (SO_4^{2-}). L'osservazione che, queste specie vegetali amanti dello zolfo accumulano le concentrazioni più alte di cromo quando somministrato come Cr(III), suggerì agli studiosi che, queste specie avevano una più alta capacità di assorbire molti metalli pesanti in comparazione con altre specie vegetali.

Il meccanismo di assorbimento e traslocazione non è ancora del tutto chiaro. I primi studi sul frumento, affermavano che solo il Cr(VI) e non il Cr(III) veniva assorbito dalle piante (Bourque et al., 1967). Studi successivi sul riso (Myttenaere e Mousny, 1974) conclusero l'opposto e cioè che il Cr(III) è assorbito più rapidamente del Cr(VI) ed inoltre il Cr(VI) prima di venire assorbito dalle radici delle piante viene ridotto a Cr(III). Oggi si ritiene che entrambe le forme, sia il Cr(VI) che il Cr(III) siano assorbite dalla pianta, i due ioni però non hanno lo stesso meccanismo di assorbimento.

Il Cr(III) viene assorbito con un processo passivo, mentre l'assorbimento del Cr(VI) è considerato attivo, ad esempio il cromato a causa della sua similarità con lo ione solfato può penetrare nelle membrane radicali grazie al carrier del solfato. La forma in cui il cromo realmente interagisce con le membrane e le attraversa, è sconosciuta.

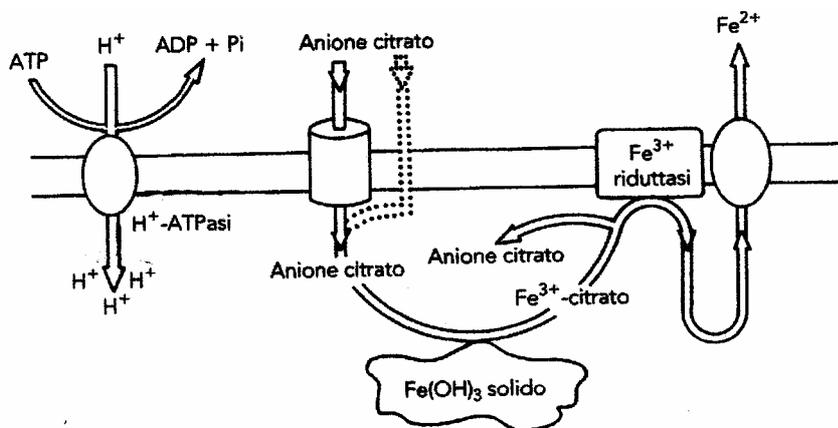
Il grande progresso per capire l'assorbimento dei metalli è stato fatto attraverso il meccanismo di trasporto del ferro nelle radici. Vista la somiglianza tra il raggio ionico del Cr(III) ($62 \cdot 10^{-12}$ m) e del Fe(III) ($65 \cdot 10^{-12}$ m), il meccanismo responsabile dell'assorbimento del ferro potrebbe giocare un ruolo importante nell'assorbimento del Cr(III) da parte delle piante. Perciò il Cr(III) potrebbe entrare come sostituito del ferro in diverse Fe-metalloproteine come ad esempio la transferrina, proteina trasportatrice del Fe(III), ed il citocromo P450 (Barcelò e Poschenrieder, 1997). Studi che confermano questa tesi hanno visto che le piante con elevata capacità di assorbire e traslocare il ferro possono assorbire meglio e traslocare anche il cromo.

Ci sono due strategie di assorbimento del ferro da parte delle piante:

- Strategia I: per pianta dicotiledoni e monocotiledoni non graminacee. Le fasi principali del meccanismo di assorbimento sono (**figura 6**):
 1. acidificazione della rizosfera dovuta ad una super attività dell' H^+ -ATPasi;
 2. passaggio dell'anione citrato dal citoplasma delle cellule radicali alla soluzione suolo;
 3. reazione dell'anione citrato con le specie insolubili del ferro (ad esempio $\text{Fe}(\text{OH})_3$) con formazione del complesso Fe^{3+} -citrato. La capacità chelante dell'anione citrato porta alla mobilitazione del ferro nella rizosfera;

4. la presenza in soluzione di complessi Fe^{3+} -citrato consente alle radici delle piante (dicotiledoni e monocotiledoni) di assorbire il ferro mediante l'enzima Fe^{3+} -riduttasi, che riduce il ferro trivalente a ferro bivalente;
5. rilascio in soluzione dell'anione citrato;
6. assorbimento di ferro ridotto (Fe^{2+}) nei tessuti radicali, attraverso uno specifico canale.

Figura 6. Schematizzazione del ruolo svolto dagli anioni carbossilato per assicurare alle piante dicotiledoni quantità sufficienti di ferro (strategia I).

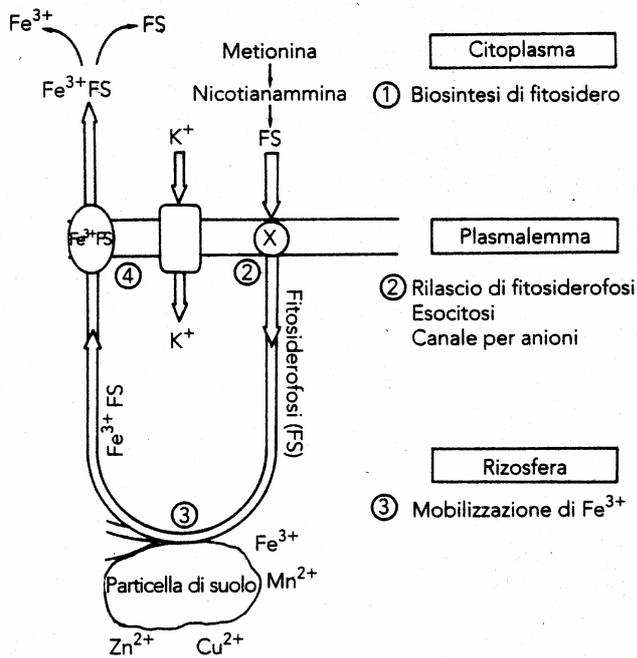


- Strategia II: messa in atto dalle graminacee, le quali fanno fronte alla carenza di ferro rilasciando nella rizosfera elevate quantità di aminoacidi non proteici, detti fitosiderofori (FS) capaci di chelare in modo specifico il Fe^{3+} , formando i complessi Fe^{3+} -FS (**Figura 7**). Mentre per il realizzarsi della strategia I risulta indispensabile la preliminare riduzione di Fe^{3+} per arrivare al trasferimento dell'elemento all'interno delle cellule radicali delle piante dicotiledoni, la strategia II, messa in atto dalle graminacee, consente ai complessi Fe^{3+} -FS di attraversare il plasmalemma tramite sistemi di trasporto (carrier), di giungere fino al citoplasma dove viene poi liberato il Fe^{3+} e il fitosideroforo (Violante, 2002).

La **figura 7** riporta la schematizzazione dei meccanismi di mobilizzazione di ferro nella rizosfera tramite strategia II:

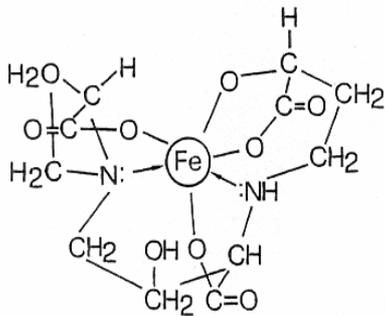
- 1) biosintesi del fitosideroforo (acido mugineico) nei tessuti radicali.
- 2) rilascio per esocitosi o attraverso canali per anioni, dei fitosiderofori in forma anionica.
- 3) mobilizzazione nella rizosfera di Fe^{3+} .
- 4) assorbimento dei complessi Fe^{3+} -FS tramite specifici carrier presenti nel plasmalemma.

Figura 7. Meccanismi di mobilizzazione di ferro nella rizosfera (strategia II)



In **figura 8** viene riportata la struttura del chelato che l'acido mugineico (fitosideroforo) forma con il Fe³⁺.

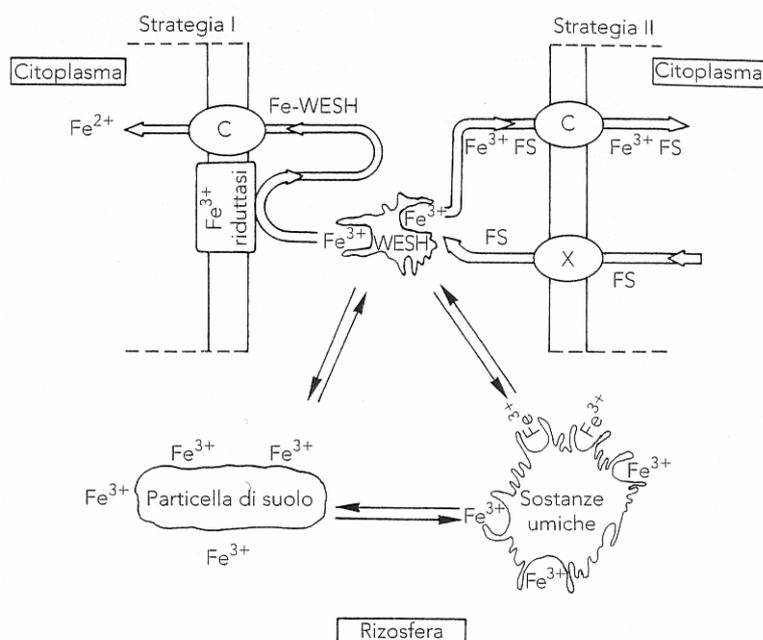
Figura 8. Struttura del chelato tra acido mugineico e Fe³⁺.



Nelle strategie di assorbimento del ferro si ha il coinvolgimento anche delle sostanze umiche solubili in acqua (WEHS), in quanto l'assorbimento del ferro risulta maggiore quando l'apparato radicale delle piante si trova a contatto con le sostanze umiche. Grazie alla presenza di gruppi funzionali in grado di donare elettroni, le sostanze umiche hanno la capacità di formare complessi con micronutrienti cationici e metalli pesanti. Quindi queste proprietà consentono ai composti umici di influenzare la solubilità di molti elementi aumentando l'assorbimento radicale. Nella rizosfera avviene la mobilizzazione del ferro attraverso la formazione di complessi Fe³⁺-legante umico sia nel

caso della strategia I che II e avviene il trasporto dei complessi per diffusione attraverso le radici. Il meccanismo è rappresentato in **figura 9** (Violante, 2002).

Figura 9. coinvolgimento delle sostanze umiche solubili in acqua (WEHS) nelle strategie di assorbimento del ferro attivate dalle piante in carenza di questo elemento.



Il cromo viene maggiormente assorbito quando si trova in forma chelata come Cr-EDTA.

A tale proposito sono stati fatti diversi studi, Myttenaere e Mousny (1974) dimostrarono che, alte percentuali di cromo assorbite dalle radici erano traslocate nella parte aerea della pianta quando il cromo era in forma chelata come Cr-EDTA.

Successivamente Cary et al. (1977) studiarono l'effetto barriera dato dalle cellule delle pareti cellulari alla traslocazione del cromo, dalle radici al germoglio. La sperimentazione consisteva nel trattare alcune specie vegetali come frumento (*Triticum aestivum*), mais (*Zea Mays*) patate (*Solanum tuberosum* v. *Sebago*), spinaci (*Spinacia oleracea*), orzo (*Hordeum vulgare*) con $^{51}Cr(III)$ e poi fatte crescere in quattro soluzioni diverse contenenti rispettivamente FeEDTA, $CrCl_3$, Na_2CrO_4 o ligandi organici (acido ossalico, tartarico, citrico). Ad eccezione del cromo complessato con EDTA, che viene velocemente traslocato dalle radici alle parti epigee della pianta, nelle altre forme il cromo viene trasportato in misura minore nelle parti aeree, e la maggior parte di esso rimane nelle radici. L'ostacolo alla traslocazione del cromo nelle parti epigee della pianta non dipende tanto dalla presenza di complessi organici, che potrebbero legare il cromo, piuttosto è stato trovato che le specie di vegetali che accumulano ferro, come gli spinaci, sono anche più efficaci

nella traslocazione di cromo al germoglio. Mentre i vegetali a foglia, che non accumulano alte concentrazioni di ferro nelle loro foglie, esempio lattuga e cavolo sono anche meno efficaci nella traslocazione del cromo. Anche le piante come frumento, mais, orzo trasportano piccole quantità di cromo nei semi.

Alcuni elementi entrano facilmente nella catena alimentare, come Zn, Se, Cd, Mn e Mo e possono essere facilmente assorbiti e traslocati nelle parti epigee delle piante, mentre altri sono meno mobili dovuto al loro forte legame con i componenti del suolo o con le pareti delle cellule radicali, ad esempio Al, Cr, Pb e Fe. A questo proposito è stato introdotto da Chaney (1980) il termine “barriera suolo-pianta”, che protegge la catena alimentare (rifiuti-suolo-pianta-animale-uomo) dalla tossicità degli elementi in traccia, quando uno o più dei seguenti processi limita la presenza degli elementi tossici nei tessuti eduli della pianta:

1. l'insolubilità di un elemento nel suolo previene l'assorbimento da parte della pianta;
2. l'immobilità degli elementi all'interno delle radici impedisce il trasferimento del metallo nelle parti eduli della pianta;
3. la presenza dei metalli nelle parti eduli della pianta in concentrazioni non nocive per uomo e animali limita l'assorbimento di elementi tossici.

Il cromo solubile Cr(VI) non è accertato in suoli trattati con fanghi di conceria contenenti Cr(III), infatti l'incapacità del suolo ad ossidare il Cr(III) a Cr(VI) è dovuta alla presenza di sostanza organica nel suolo. Inoltre i livelli più alti di Cr(VI) si hanno in suoli non coltivati fertilizzati con cromo, piuttosto che in suoli coltivati.

Questo significa che l'influenza delle radici di piante e i loro essudati possono influenzare la forma di cromo e la sua biodisponibilità da parte della pianta, favorendo la riduzione da Cr(VI) a Cr(III) (Adriano, 2001).

1.5.2 Trasporto del cromo

Come detto in precedenza, il cromo sia in forma trivalente che esavalente, è poco traslocato dalle radici al germoglio, ma largamente trattenuto dalle radici. Questa limitazione nel trasporto non sembra essere dovuta alla formazione nelle radici di composti insolubili del cromo. Studi fatti su radici di orzo cui veniva somministrato $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$ hanno suggerito che la maggior parte del cromo solubile è situato nei vacuoli. Quando somministrato a radici tagliate, il cromo viene prontamente traslocato nello xilema. L'apparente barriera per il trasporto del cromo dalle radici alla parte aerea è probabilmente causata da un accumulo di cromo nei vacuoli delle cellule corticali della radice. Il Cr(VI) nelle cellule probabilmente è rapidamente ridotto a Cr(III) e quest'ultimo è trattenuto nelle

cellule corticali della radice. Solo se il Cr(VI) fornito è troppo alto (esempio nella soluzione di coltura) ed eccede la capacità delle cellule corticali della radice a ridurlo e a trasportarlo nei vacuoli, la concentrazione di cromo nelle parti aeree della pianta potrebbe aumentare sostanzialmente. Questa affermazione (Barcelò et al. 1987; Vázquez et al. 1987) sarebbe in contrasto con i precedenti studi (Skeffington et al. 1976; Lahouti e Peterson, 1979) secondo i quali il Cr(III) poteva venire ossidato all'interno delle piante e traslocato nello xilema come ione cromato. La scarsa traslocazione del cromo somministrato alle foglie e la bassa traslocazione del cromo ai frutti, suggeriscono che il cromo viene scarsamente traslocato per via floematica.

1.5.3 Fitotossicità del cromo

I sintomi visibili di tossicità da cromo si hanno soprattutto in piante cresciute in soluzioni nutritive contenenti cromo o in suoli ammendati con reflui di conceria. Sotto severi stress indotti da Cr(VI), è stata descritta un'inibizione della germinazione dei semi e dello sviluppo di giovani piantine. Le radici di plantule a contatto con Cr(VI) collassano e sembrano incapaci di assorbire acqua (Barcelò e Poschenrieder 1997).

I sintomi comuni causati da tossicità del cromo possono essere i seguenti:

- inibizione dell'allungamento delle radici e dello sviluppo laterale delle radici;
- clorosi delle giovani foglie somigliante a carenza di ferro;
- riduzione della resa produttiva della coltura;
- piccole aree necrotiche sulle foglie simili ad una carenza in fosforo.

1.5.3.1 Danni alle membrane

Il fatto, che il cromo si accumuli nelle radici e sia poco traslocato nelle parti aeree della pianta, fa sì che i sintomi maggiori da tossicità si hanno nelle membrane delle cellule radicali, mentre i danni a carico della parte epigea sono una conseguenza dei danni indotti dal cromo alle radici.

Alcuni autori (Vázquez et al, 1987; Corradi et al. 1993) hanno osservato danni ai peli radicali, alle cellule dell'epidermide e della corteccia esterna delle radici di *Phaseolus vulgaris* e *Salvia scarea* esposte a concentrazioni elevate di Cr(VI), rispettivamente 96 μ M e 17 μ M.

La riduzione del Cr(VI) da parte di efficaci riducenti come ad esempio heme- a flavoproteine e tioli come il glutatione e acido ascorbico, può condurre alla formazione di prodotti intermedi di Cr(V) e Cr(IV) e contemporaneamente anche di radicali liberi come \cdot OH e RS \cdot che possono causare danni alle membrane (Barcelò e Poschenrieder 1997).

1.5.3.2 Interazione con acidi nucleici e inibizione della divisione cellulare

Il Cr(VI) causa alterazione delle strutture nucleari e inibizione della divisione cellulare nelle radici delle piante. L'inibizione del ciclo cellulare può essere dovuto ad un danno ossidativo causato dalle specie intermedie come Cr(V) o Cr(IV) formatesi durante il processo di riduzione con la produzione simultanea di radicali liberi; permettendo in questo modo al DNA di essere attaccato e danneggiato. Il Cr(III) può legarsi irreversibilmente al fosfato del DNA ed agire sulle funzioni genetiche, causando inibizione nell'allungamento radicale e nella crescita.

1.5.3.3 Influenza sulla nutrizione minerale

Considerando gli effetti tossici del Cr(VI) sulle membrane cellulari delle radici e la possibilità che entri nelle cellule delle piante attraverso carrier anionici, ci si può aspettare che il Cr(VI) inibisca la nutrizione minerale della pianta. Infatti fornendo 9.6 µM di Cr(VI) nella soluzione nutritiva, diminuisce l'assorbimento di K, Mg, P, Fe e Mn nelle radici di soia (Turner, Rust, 1971). Barcelò, (1985) osservò un'inibizione della traslocazione del P, K, Zn, Cu e Fe in piante di fagiolo esposte ad una soluzione di Cr(VI), una significativa correlazione tra il decremento produttivo indotto dal Cr(VI) e le concentrazioni di Fe, Zn e Fe/Mn, le concentrazioni della clorofilla e dei carotenoidi nelle foglie giovani.

Tale comportamento supporta l'ipotesi che la clorosi indotta dal cromo sia dovuta soprattutto ad una nutrizione minerale squilibrata.

L'influenza del cromo sulla nutrizione minerale è molto variabile e dipende dalla fonte di cromo e dalle proprietà del suolo. L'inibizione nella traslocazione di Mn e Fe è stata osservata in suoli neutri ma non in quelli acidi, trattati con CrO₃. In suoli non calcarei ammendati con Cr(III), diminuisce la traslocazione di Fe, Zn e Mo nella pianta di fagiolo (Wallace, 1976). Ciò è in contrasto con altri autori che, fornendo cromo in forma di Cr(VI), Cr(III) o in fanghi conciarati, hanno trovato un miglioramento nella disponibilità e assorbimento del ferro da parte della pianta (Cary et al. 1977; Misra e Jaiswal 1982; Jaiswal e Misra 1984; Barcelò et al 1993)

1.5.3.4 Influenza su cloroplasti e fotosintesi

La fotosintesi clorofilliana è un processo chimico che si verifica in alcuni organismi (piante verdi, alghe e qualche batterio), grazie al quale l'energia solare viene trasformata da energia luminosa in energia chimica. Questo processo avviene per reazione tra due sostanze inorganiche come l'acqua (H₂O) e l'anidride carbonica (CO₂) le quali, in presenza di luce, si combinano per formare glucosio, (C₆H₁₂O₆) liberando ossigeno (O₂). La fotosintesi può essere rappresentata dalla seguente reazione generale: $6\text{CO}_2 + 12\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

In realtà, il processo di fotosintesi è molto più articolato e riunisce una lunga serie di reazioni complesse, suddivise in una **fase luminosa** e in una **fase oscura**. Nella fase luminosa l'energia solare viene trasformata in energia chimica, mentre nella fase oscura si verifica la fissazione del carbonio, con conversione dell'anidride carbonica in carboidrati.

La fotosintesi, come si è detto, avviene nelle piante, in specifici corpuscoli cellulari chiamati cloroplasti, presenti solo nelle parti verdi delle piante. Questi corpuscoli contengono clorofilla, (un pigmento verde in grado di catturare l'energia solare) e diversi enzimi necessari ai processi fotosintetici.

Fase luminosa

In questa fase l'energia luminosa emessa dal sole viene assorbita dalle molecole di clorofilla presenti nei cloroplasti e fornisce la forza necessaria per rompere i legami di una molecola d'acqua, scindendola in ossigeno e idrogeno. L'ossigeno esce dal cloroplasto e attraverso gli stomi nella foglia, abbandona la pianta ed entra in atmosfera; l'idrogeno, invece è utilizzato nelle reazioni successive della fase oscura. Durante la fase luminosa, parte dell'energia proveniente dalla luce solare viene utilizzata per produrre una molecola energetica come l'ATP.

Fase oscura

E' la fase di fissazione del carbonio o ciclo di Calvin (chiamata anche fase oscura, che avviene indipendentemente dalla presenza di luce). In questa fase, che si realizza nel cloroplasto, l'anidride carbonica proveniente dall'esterno, e l'idrogeno liberatosi dall'acqua nella fase luminosa, sono impiegati per produrre il glucosio. Considerando che il ciclo di Calvin avviene anche al buio, la fonte di energia in questo caso non è la luce, bensì le molecole ricche di energia prodotte nella fase luminosa (come l'ATP). Il destino dello zucchero, è legato alla capacità che le cellule vegetali hanno di immagazzinarlo sotto forma di amido, per poi utilizzarlo come fonte di energia per compiere le proprie attività vitali come la respirazione (Fondazione Lombardia per l'ambiente, 2006 [on line]).

La somministrazione di Cr(VI) causa inibizione della fotosintesi, a seguito di un incremento nella resistenza stomatica, l'inibizione nel processo di trasporto degli elettroni e gravi danni alla struttura dei cloroplasti (Barcelò e Poschenrieder 1997).

In studi recenti fatti su piante di *Spinacia oleracea* (Sinha et al., 2007), cresciute in suoli ammendati con fanghi di conceria contenenti cromo, si osserva un aumento nel contenuto di carotenoidi.

Questi sono importanti perchè agiscono come antiossidanti non enzimatici ed hanno un ruolo importante nella protezione della clorofilla, inoltre agiscono con le perossidasi e radicali liberi fornendo un fondamentale aiuto contro i danni ossidativi. Anche se, dopo 75 giorni di contatto con suoli ammendati con fanghi di conceria il contenuto di carotenoidi diminuisce.

1.5.3.5 Effetti benefici del cromo sulle piante

Alcuni autori (Barcelò et al 1993) hanno osservato effetti benefici di basse concentrazioni di cromo, sia in piante cresciute in suolo sia nella soluzione nutritiva, migliorando la nutrizione minerale, la relazione con l'acqua e la traslocazione degli assimilati.

Diversi studi suggeriscono che basse concentrazioni di cromo hanno chiari effetti benefici sulla crescita delle piante. Sotto condizioni di carenza di ferro, nella pianta di fagiolo, fornendo 1 μM Cr(III) alla soluzione nutritiva, non solo migliora l'area fogliare ma si evidenzia un effetto benefico anche sulle strutture dei cloroplasti (Barcelò et al 1993). Risultati simili si sono riscontrati in piante di mais in soluzione nutritiva (Poschenrieder et al. 1992). Basse concentrazioni di cromo trivalente non hanno influenza sulla concentrazione totale di ferro in piante carenti di ferro ma aumenta il rapporto Fe/Mn molare nei cloroplasti. Questo risultato suggerisce che basse concentrazioni di Cr(III) possono favorire le performance di piante carenti in ferro.

1.6 Il cromo nell'alimentazione animale ed umana

Il cromo è un elemento molto interessante dal punto di vista alimentare, ambientale e tossicologico. Nel parlare di nutrizione umana ed animale, c'è da porre particolare attenzione alla distinzione tra Cr(III) e Cr(VI), in quanto si comportano in maniera completamente diversa, questo comportamento contraddittorio è noto come “paradosso del cromo”.

Cr(III)

Il cromo trivalente è considerato un nutriente essenziale nell'alimentazione umana, in quanto contribuisce al normale metabolismo di carboidrati, proteine, grassi e acidi nucleici. La funzione primaria è quella di potenziare l'effetto dell'insulina. L'insulina è un ormone peptidico, secreto dalle cellule del pancreas, ha la funzione di regolare i livelli di zuccheri nel sangue e dirigere la disponibilità di glucosio ematico all'interno di muscoli e fegato. Una delle principali funzioni del cromo è quella di favorire l'equilibrio degli zuccheri nel sangue, ottimizzando l'azione dell'insulina. Si pensa che il meccanismo d'azione sia duplice: da un lato si osserva un aumento del numero di recettori per l'insulina, in particolare sulla superficie delle cellule adipose. Il recettore dell'insulina è presente pressoché su tutte le cellule, ma la sua concentrazione varia da circa 40 recettori per cellula (globuli rossi) a più di 200.000 recettori negli adipociti e nelle cellule del fegato. Il cromo determina, inoltre, un aumento della sensibilità recettoriale all'insulina, ovvero della capacità del recettore dell'insulina di interagire con l'ormone stesso. In questo modo il glucosio circolante può entrare più facilmente nelle cellule bersaglio, migliorando il controllo della glicemia. Tra le altre funzioni del cromo vi è quella di concorrere a tenere basso il quantitativo di colesterolo totale e il livello di trigliceridi, mentre aumenta i livelli di colesterolo HDL (colesterolo “buono”) (Nielsen 1994; Offenbacher e Pi-Sunyer, 1988).

E' stato ipotizzato che la forma biologicamente attiva del cromo organico (chiamata anche fattore di tolleranza glucidica o *Glucose Tolerance Factor*, GTF) sia un complesso di cromo, acido nicotinico, glicina, cisteina e acido glutammico. GTF è stato isolato per la prima volta nel lievito di birra (Schwartz e Mertz, 1957), più tardi nel 1959 gli stessi autori identificarono il cromo come componente attivo del GTF.

Il cromo trivalente è disponibile come cromo picolinato, cromo chelato, complessato con amminoacidi, incorporato in lieviti, e anche come cromo propionato e nicotinato. Mentre nelle forme inorganiche esiste come ossidi di cromo e cromo cloruro. Le forme inorganiche di cromo sono poco assorbite dal tratto gastrointestinale, una piccola scorta si trova nei tessuti come fegato, milza, ossa e reni ma viene rapidamente escreto attraverso le urine (Gargas et al., 1994).

Anderson, nel 1998 dimostrò che il cromo picolinato è meglio assorbito dal tratto gastrointestinale soprattutto in adulti diabetici che assumono una dose di cromo superiore a 200 µg al giorno per almeno due mesi. In questi soggetti avviene una maggior biodisponibilità di cromo ed una maggior efficacia clinica. Il cromo picolinato ha le caratteristiche di aumentare i livelli di insulina nel siero, la concentrazione di proteine e albumina e diminuire il colesterolo totale. Studi recenti (Küçükbay, Yazlak, 2006) fatti sui pesci, in particolare le trote, hanno osservato l'aumento della concentrazione di cromo e zinco dopo un incremento di cromo picolinato nella dieta. L'aumento di zinco è importante per la salute umana ed animale in quanto rientra nelle funzioni di più di 100 enzimi associati con carboidrati, metabolismo energetico, degradazione proteica, sintesi di acidi nucleici, trasporto della CO₂.

Poiché il Cr(III) è essenziale nella nutrizione umana per il metabolismo di grassi, proteine e glucidi, si può trovare in alcuni alimenti e nell'acqua, è maggiormente diffuso nel lievito di birra, fegato, carne di manzo, pane integrale (il cromo viene rimosso dal grano raffinato), barbabietole, spezie come pepe, timo e nei funghi. L'acqua può fornire una percentuale di fabbisogno giornaliero che va dall'1 al 70%. Solo il 3 % di cromo nella dieta viene trattenuto dall'organismo e si deposita soprattutto nella milza, reni e in quantità minori nei polmoni, pancreas e cuore.

Il fabbisogno di Cr(III) (dose giornaliera raccomandata) nei bambini fino a 5 mesi di età dovrebbe andare da 0.01 a 0.04 mg, in ragazzi e adulti da 0.05 a 0.20 mg. Se le dosi eccedono le quantità normali, gli effetti del cromo sono quelli di inibire l'attività dell'insulina piuttosto che favorirla. Anche una carenza di cromo può essere un fattore che inibisce la funzione dell'insulina e si manifesta con tassi di crescita rallentati e grave intolleranza al glucosio per i diabetici. Inoltre il cromo può impedire la formazione di placche aortiche, così che una sua carenza può favorire l'aterosclerosi (Kirschmann, 1992).

La richiesta di cromo in uomo e animali aumenta come conseguenza di fattori generalmente descritti come "stressanti" esempio la fatica, traumi, gravidanza, forme nutrizionali (diete ricche in zucchero e carboidrati raffinati), metaboliche, fisiche, ambientali, inoltre la raffinazione dei cibi può causare una carenza di cromo. Questi fattori riducono i naturali meccanismi di difesa e favoriscono l'insorgere di malattie che sono l'espressione di disordini metabolici e di infezioni ("immunodepressione") (Mordenti e Piva, 1997). Durante lo stress c'è un aumento nella secrezione di cortisone, il quale agisce come antagonista dell'insulina e perciò aumenta la concentrazione di glucosio nel sangue. L'incremento di glucosio nel sangue stimola la mobilitazione delle riserve di cromo. In generale tutti i fattori che favoriscono elevati livelli di glucosio indicano un inizio di carenza da cromo (Anderson et al., 1990).

Diversi studi (Mowat, 1994) hanno dimostrato che l'aggiunta di cromo organico nella dieta aumenta significativamente la crescita di bovini stressati e riduce l'incidenza di malattie respiratorie e la necessità di trattamenti antibiotici. Nelle bovine da latte ad esempio, il Cr(III) migliora l'efficienza riproduttiva, in animali allevati per la produzione di carne il cromo può cambiare la composizione della carcassa; esperimenti sui maiali hanno dimostrato che avviene un incremento muscolare e si riduce lo spessore sottocutaneo (Mordenti e Piva, 1997).

Cr(VI)

Il ruolo del Cr(VI) è drasticamente differente da quello del Cr(III). Il cromo esavalente si trova raramente in natura ed è fornito all'organismo umano tramite il rilascio nell'ambiente da attività industriali (processi di cromatura, produzione di pigmenti a base di cromo, smaltimento di compost e fanghi di depurazione).

L'esposizione del cromo esavalente per inalazione ha dimostrato la potenzialità di questo elemento come cancerogeno. Il tratto respiratorio è l'organo maggiormente colpito dando una tossicità acuta e cronica. Studi sull'uomo hanno stabilito chiaramente che inalando cromo aumenta il rischio di contrarre il cancro al polmone.

Il cromo esavalente è stato stimato essere da 10 a 100 volte più tossico del cromo trivalente. Ai criteri di valutazione delle sostanze tossiche-nocive bisogna associare il grado di pericolosità di queste sostanze. La tossicità acuta sperimentata su cavie viene espressa come DL_{50} (dose letale per il 50% degli individui sottoposti all'esperimento), si esprime in mg di sostanza per Kg di peso corporeo, la DL_{50} può essere:

- <25: sostanza molto tossica
- 25-200: sostanza tossica
- 200-2000: sostanza nociva
- >2000: sostanza irritante

La DL_{50} determinata nei ratti da laboratorio è riportata per il Cr(III) da 1900 a 3300 mg/Kg, per il Cr(VI) va da 50 a 100 mg/Kg (NIOSH, 1977).

Mentre l'U.S.EPA ha riconosciuto il Cr(VI) come cancerogeno umano ad alto potenziale di cancerogenicità (U.S EPA, 1993) e per avere la stima del grado di tossicità fa riferimento ai valori della "Reference Dose" (RfD). La RfD corrisponde al quantitativo di sostanza che può essere assunto per tutta la vita per via orale senza rischi di cancerogenesi, anche negli individui sensibili. In questo caso è stato definito un valore di RfD sia per Cr(III) che per Cr(VI): per il Cr(III) è di 1 mg/giorno per Kg di peso corporeo, mentre per Cr (VI) è di 5 µg/giorno per Kg di peso corporeo. Questo equivale, per una persona di 70 Kg, ad una dose di circa 0.4 mg/giorno di Cr(VI). Si ricorda

che per il Cr(III), come elemento essenziale per l'uomo, la dose raccomandata è di 50-200 µg/giorno per Kg di peso corporeo (ANPA, 2002).

I composti di Cr(VI) più rischiosi usati nell'industria sono: sodio cromato (Na_2CrO_4), sodio dicromato ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), calcio dicromato ($\text{CaCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pigmenti a base di cromati di zinco e piombo e acidi cromici. Mentre i componenti del Cr(III) usati nelle lavorazioni industriali sono: il minerale cromite (FeOCr_2O_3), calcio cromite (CaOCr_2O_3), sesquiossido di cromo (Cr_2O_3).

Il cromo è generalmente considerato il secondo più comune allergene della pelle dopo il nickel; provoca dermatite allergica da contatto (Adriano, 2001).

La tossicità acuta del cromo esavalente è dovuta ad una serie di proprietà chimico-fisiche (forme ioniche, solubilità, tendenza a formare complessi, proprietà di trasporto); queste proprietà ne facilitano l'assorbimento da parte dell'organismo e l'attraversamento delle membrane cellulari. Il cromo esavalente in condizioni fisiologiche (pH=7.4) esiste principalmente come ione tetraedrico CrO_4^{2-} e ione pseudo tetraedrico HCrO_4^- , questi ioni possono facilmente attraversare le membrane cellulari. In seguito al suo ingresso nella cellula, vari riducenti cellulari come l'acido ascorbico (vitamina C), il glutatione, i flavoenzimi, interagiscono con il Cr(VI) per formare complessi del Cr(III), (V), (IV) detti metabolici e radicali liberi. Questi complessi sono la causa diretta del potere genotossico e delle proprietà cancerogene del cromo esavalente, in quanto possono migrare verso il nucleo della cellula, interagire con il DNA e danneggiarlo. L'azione genotossica è esercitata nel caso in cui le reazioni di ossidoriduzione avvengono in prossimità del nucleo perché questi complessi metabolici hanno scarsa mobilità (Cieslak-Golinka, 1995).

Il Cr(VI) può anche penetrare nella barriera epidermica e nelle cellule della pelle per poi essere ridotto a Cr(III) (Ducros, 1997); anche quello assorbito per inalazione o per ingestione viene poi rapidamente ridotto. Benché il Cr(VI) possa essere rapidamente assorbito dal tratto gastrointestinale, il Cr(VI) ingerito viene velocemente ridotto nello stomaco dove il pH va da 1 a 3. Il Cr(VI) rimasto non ridotto, viene assorbito dall'intestino ed entra negli eritrociti durante il trasporto nel sangue, anche se poi la maggior parte di Cr(VI) viene ridotto dall'emoglobina o dai globuli bianchi del sangue (Adriano, 2001).

La **tabella 5** riporta le differenze nel comportamento metabolico e tossicologico di Cr(III) e Cr(VI).

Tabella 5. Comportamento metabolico e tossicologico del Cr(III) e Cr(VI)

Cr(III)	Cr(VI)
Non supera la membrana eritrocitaria essenzialmente presente nel plasma associato alla transferrina	Penetra la membrana eritrocitaria associandosi alla globina dell'emoglobina dopo riduzione a Cr(III). Forma un complesso a basso peso molecolare (Cr-glutatione)
Forma forti legami con le proteine	Forma con le proteine solo legami deboli a bassi pH
Assorbimento modesto	Assorbimento da 3 a 5 volte più elevato
In esposizioni croniche: concentrazioni tissutali inferiori a quelle dei gruppi di ratti trattati con Cr(VI)	In esposizioni croniche: concentrazioni tissutali circa 9 volte più elevate che nei gruppi di ratti trattati con Cr(III)
Effetti sistemici molto limitati anche ad alte dosi	Ridotta crescita e danni a livello epatico e renale in animali da laboratorio
Nessun effetto irritante	Ulcere della pelle ed effetti corrosivi del setto nasale

1.7 Usi industriali di cromo

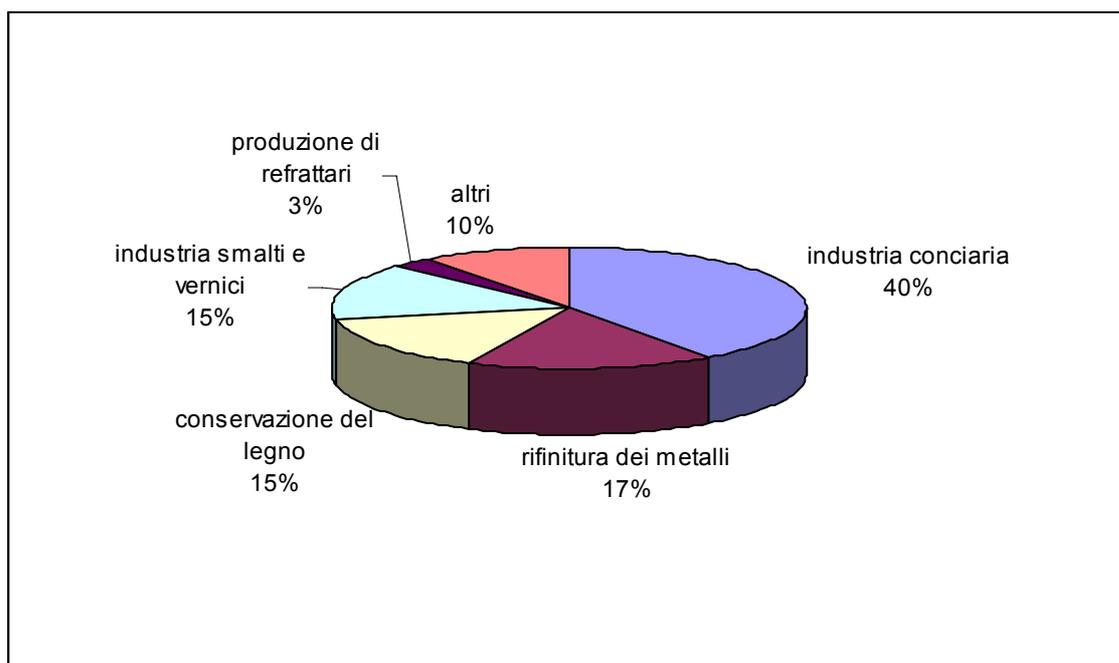
Il più importante minerale contenente cromo è la cromite, circa la metà della cromite estratta nel mondo viene dal Sudafrica, altri produttori importanti sono il Kazakistan, l'India e la Turchia. La produzione annua nel 2000 è stata di circa 15 milioni di tonnellate, convertita quasi tutta in 40 milioni di tonnellate di lega ferro-cromo.

La molteplicità d'impiego in attività antropiche contribuiscono ad apportare cromo nell'ambiente in particolare in suolo e acqua. Le principali fonti di contaminazione sono (Enciclopedia Universale, 1967):

- produzione di refrattari (materiali resistenti alle alte temperature, idonei ed indispensabili per la costruzione di forni) dove viene impiegata la cromite ($\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$);
- processi di cromature elettrolitiche nelle quali si deposita, per via elettrochimica, uno spessore (30-50 μm) di cromo su un oggetto metallico al fine di esaltarne la durezza. Il cromo in questo caso costituisce uno schermo verso gli agenti atmosferici. Le soluzioni utilizzate nei bagni industriali di cromatura hanno concentrazioni che variano tra 200 e 400 g/L di cromo aggiunto come $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- industria delle vernici, vengono utilizzati i cromati (VI) di piombo, cadmio, zinco e bario che danno pigmenti gialli e aranciati e Cr_2O_3 che dà pigmento verde;
- industria tessile, viene utilizzato $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, come mordente perché in soluzione si idrolizza nell'interno delle fibre del tessuto formando $\text{Cr}(\text{OH})_3$, il quale successivamente fissa il colorante;
- produzione di materiali a base di leghe dure come le stelliti composte da Co-Cr-W-Mo, presentano elevata durezza e vengono usate per la costruzione di utensili da taglio per metalli;
- smaltimento di compost e fanghi di depurazione;
- concia delle pelli, per questa procedura viene utilizzato il bicromato di potassio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), il quale ossida materiali organici della pelle, si riduce e precipita all'interno dei tessuti come Cr_2O_3 o $\text{Cr}(\text{OH})_3$ che danno morbidezza alla pelle così conciata e servono come mordenti per il successivo processo di colorazione.

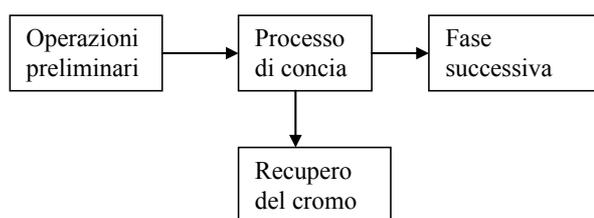
L'uso di cromo annuale nelle diverse industrie è riportato nel **grafico 4**.

Grafico 4. Uso di cromo nelle diverse industrie



Particolare interesse dal punto di vista agronomico è rivestito dall'industria conciaria.

Il processo di concia è quell'insieme di operazioni, mediante cui si trasforma la pelle dell'animale da materiale naturalmente putrescibile in materiale stabile con ben definite caratteristiche chimiche, fisiche e merceologiche. Questa modificazione è realizzata tramite l'azione di prodotti chimici sulla pelle opportunamente pre-trattata. Il processo di concia riguarda principalmente lo strato reticolare del derma, il più ricco in collagene.



Ci sono operazioni preliminari che comprendono:

- essiccamento e salatura (per la disidratazione delle pelli)
- lavorazioni delle pelli (rinverdimento, depilazione, calcinazione, scarnatura, spaccatura, decalcinazione, macerazione, piclaggio e grassaggio).

Terminate le operazioni preliminari, le pelli vengono inviate al processo di concia vero e proprio, il cui scopo principale è la trasformazione della pelle in cuoio mediante l'uso di sostanze dette

concianti che sono in grado di interagire con le fibre di collagene rendendole stabili e non biodegradabili. Le sostanze concianti possono essere di tre tipi:

- **Concianti di condensazione:** aldeidi e chetoni che reagiscono con le proteine tramite reazioni di condensazione, dando prodotti stabili;
- **Concianti minerali:** sono sali complessi idrolizzabili, metalli polivalenti come cromo, alluminio, ferro, zinco. I prodotti che ne derivano sono caratterizzati da elevata stabilità;
- **Concianti di natura organica:** sono tannini vegetali e tannini sintetici, reagiscono con le sostanze del derma per mezzo di valenze di coordinazione (Ferrari, 1998 (1)).

Un processo di concia tra i più diffusi è quello al cromo.

1.7.1 Concia al cromo

Il cromo viene aggiunto in forma di sale trivalente, i primi brevetti prevedevano l'uso di cloruro di cromo sostituito poi dal solfato di cromo.

Tutti i sali di cromo vengono preparati dalla cromite $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$, minerale che si trova abbondante nella crosta terrestre. Il primo trattamento al quale viene sottoposto il minerale è un'ossidazione in aria e ambiente alcalino per trasformare tutto il cromo in cromato di sodio e permettere in questo modo la separazione dal ferro presente nella cromite.

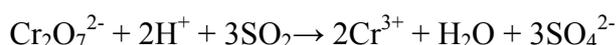


Per separare i due prodotti della reazione, viene effettuata una lisciviazione, dove tutto il cromato va in soluzione, mentre l'ossido di ferro precipita. A questo punto si filtra e si ha la totale separazione delle due fasi formatosi in acqua.

Il cromato viene trasformato in bicromato, per acidificazione tramite acido solforico. A questo punto la reazione che trasforma il bicromato in cromo trivalente è data dall'anidride solforosa fatta gorgogliare nella soluzione acquosa di bicromato (Berto, 1997):

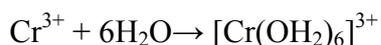


Nel complesso la reazione sarà:

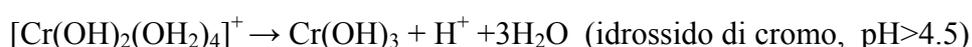
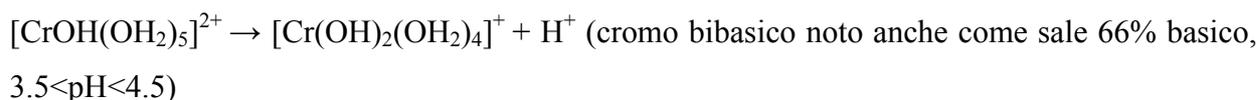
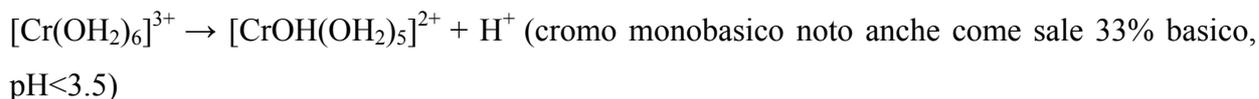


Nelle soluzioni dei sali di cromo non esistono ioni Cr(III) liberi, ma il cromo essendo un elemento di transizione, ha la capacità in acqua, di formare complessi composti da un atomo di cromo, cui sono legati atomi o gruppi di atomi mediante legami di coordinazione ottaedrica. In particolare il

cromo trivalente forma un complesso stabile con sei molecole d'acqua, il quale è noto come cromo esaquo:

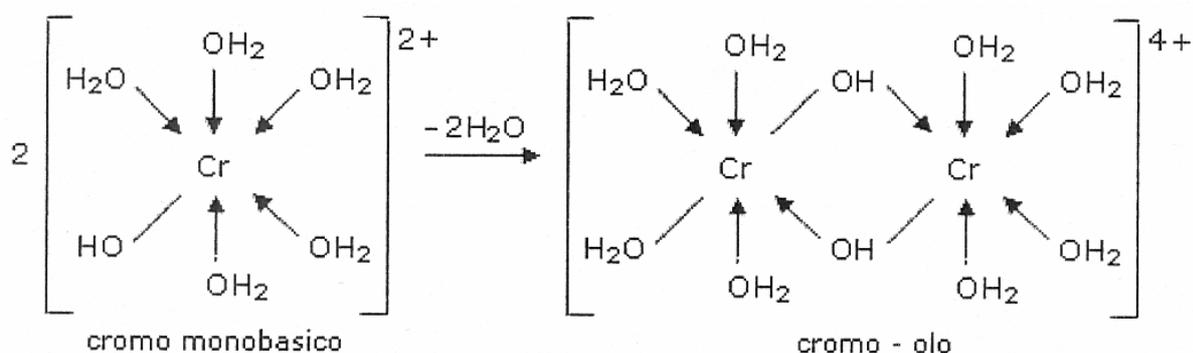


Il cromo esaquo può dare origine a 3 equilibri di dissociazione, la presenza di una o dell'altra specie è funzione del pH:



Nelle condizioni ordinarie di concia, l'aggiunta del cromo avviene nel bagno con pH 2.5-3 per tutta la concia e termina a pH 4, quindi si avranno in soluzione come specie predominanti prima il cromo monobasico e in seguito il cromo bibasico. Valori di pH superiori a 4.5 non si dovrebbero mai raggiungere, perché a questi valori di pH si forma l'idrossido di cromo che è insolubile in acqua e non presenta alcun effetto conciante, essendo inoltre un precipitato di carattere gelatinoso ha l'unico effetto di imbrattare le pelli.

Nelle soluzioni cromatiche avviene il fenomeno dell'olazione (formazione di complessi polinucleari tra gruppi ossidrilici e due o più atomi di cromo), qui sotto rappresentato:



Come si vede in figura il ponte-olo è rappresentato da un gruppo idrossido che forma un legame covalente con un atomo di cromo e un legame coordinativo con un altro atomo di cromo (Berto, 1997).

L'olazione è un fenomeno molto importante per la concia al cromo, perché i migliori agenti concianti sono i complessi che presentano alcuni atomi di cromo parzialmente olificati e colloidali, mentre i complessi con molti atomi di cromo totalmente olificati sono colloidali ad elevato peso

molecolare con poca o nulla azione conciante, oltre che una scarsa capacità di penetrazione nella pelle.

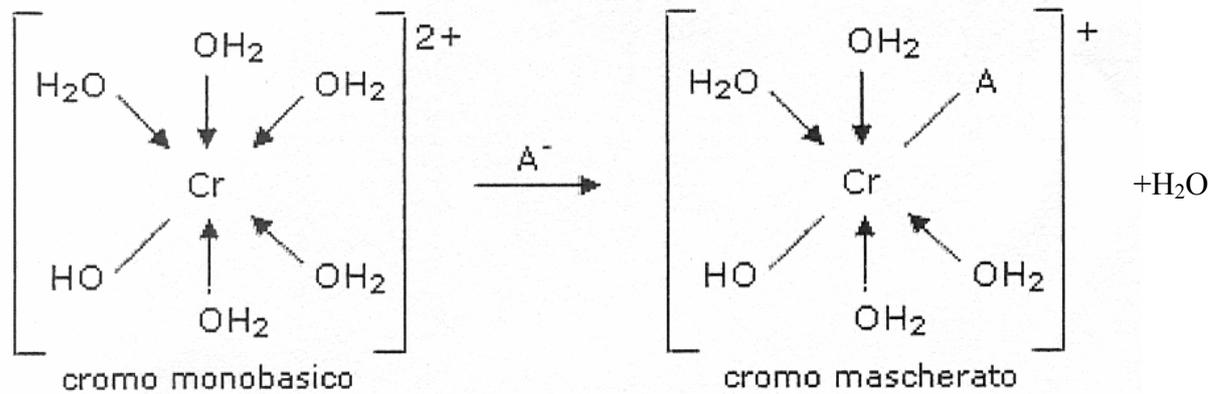
Per la concia sono necessarie dimensioni molecolari medie, poiché le molecole più piccole non esercitano azione conciante, mentre quelle più grandi non penetrano nella pelle. Maggiore è il grado di olazione (numero di complessi di cromo reticolati), maggiore è la grandezza della molecola.

I fattori che influenzano la formazione dei complessi del cromo sono:

- a. concentrazione, poiché per diluizione si ha un aumento dell'idrolisi e dell'olazione, occorrerebbe iniziare la concia con soluzioni concentrate (che contengono molecole di piccole dimensioni), e terminarla con soluzioni più diluite (con molecole di dimensioni maggiori);
- b. temperatura, il cui aumento favorisce l'olazione. A inizio concia la temperatura è di circa 20°C, per poi aumentare gradualmente fino alla temperatura ottimale di 30-40°C, a tale temperatura la quantità di Cr₂O₃ fissato aumenta sensibilmente;
- c. se il procedimento che intercorre tra la preparazione del bagno e il suo utilizzo a temperatura ambiente avviene lentamente, si verificano le stesse reazioni che si hanno a temperature maggiori. Il processo di concia si completa nel corso di 6-8 ore. Prolungando ulteriormente la lavorazione, non si ottiene un evidente aumento del cromo fissato. Tra le 16 e le 48 ore non vi è in pratica assorbimento del cromo da parte della pelle, anche se operativamente per motivi pratici non si spinge mai la concia oltre le 12 ore;
- d. pH e basificazione: il pH ha influenza sia sui complessi di cromo che sulla reattività del cromo nei confronti del collagene. A pH di inizio concia (2.8 e 3), tutto il cromo del bagno sarà in forma di cromo monobasico che presenta, come si è visto, bassa reattività con il substrato, ma penetra facilmente nella fibra. Nel momento in cui si raggiunge il pH 4, tutto il cromo è diventato bibasico e quindi notevolmente più reattivo nei confronti del collagene.

Il cromo bibasico è la specie con maggior possibilità di formare cromo-olo. Il valore di pH però non deve essere mai superiore a 4, visto che a pH 4.5 comincia a precipitare il Cr(OH)₃ che non si fissa al collagene;

e. Mascheranti: chimicamente sono anioni di natura organica o inorganica che entrano a far parte dei complessi di cromo limitando la sua reattività col collagene secondo la seguente reazione:



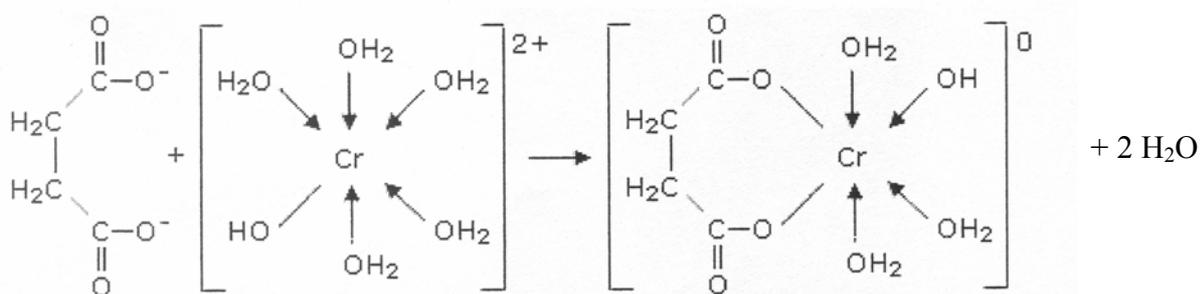
Dove A⁻ è un gruppo anionico che funge da mascherante. La loro introduzione quindi facilita la basificazione, impedendo brusche variazioni di pH (durante la basificazione della concia).

Le sostanze più utilizzate come mascheranti sono:

- acido formico
- acido acetico
- acidi bicarbossilici aromatici, il più utilizzato è l'acido ftalico

Teoricamente possono essere utilizzati come mascheranti tutti i composti organici che abbiano reazione acida con pKa=3.5-4

Gli acidi bicarbossilici reagiscono con i complessi di cromo secondo reazioni del tipo:



Il complesso formato nella reazione non ha carica ed è quindi poco reattivo, ciò gli permette di attraversare la sezione di collagene molto più rapidamente. Aggiungendo ancora mascherante potrebbero formarsi complessi che contengono due molecole di mascherante per ogni atomo di cromo, questi saranno caricati negativamente. La facilità con cui il cromo può ora attraversare la sezione fa diminuire i tempi di lavorazione e migliora la distribuzione del cromo nei vari strati.

I vantaggi nell'utilizzo dei mascheranti sono:

- concia più veloce
- concia più uniforme attraverso la sezione
- migliora la pienezza del cuoio

La concia al cromo può essere effettuata secondo due differenti modalità: a uno o a due bagni.

Concia ad un bagno: il primo brevetto di questa concia, che utilizza un sale di cromo trivalente, risale al 1910. La soluzione conciante viene preparata riducendo una soluzione acida di bicromato di potassio mediante un adatto riducente, generalmente glucosio, secondo la seguente reazione:



La soluzione risultante dovrebbe contenere un sale di cromo 50% basico ma, in pratica, non si ha mai una riduzione completa che porta fino alla produzione della quantità totale teorica di CO_2 . Si ha, invece la formazione di molti composti intermedi che sono strategici per la completa riuscita della concia; per questo motivo si opera sempre con una quantità di riducente superiore a quella stechiometrica e in presenza di sali neutri che funzionano da mascheranti (acetati, ftalati). La soluzione cromica viene aggiunta nella botte girevole (bottale) ove si trovano le pelli.

La lavorazione ha inizio con pH di 2.5-3, con l'aggiunta del sale di cromo trivalente, occorrerà attendere 2 o 3 ore a seconda dello spessore della pelle per iniziare i controlli onde stabilire se, anche gli strati più interni sono stati raggiunti dal conciante. Verso la fine della concia è conveniente alzare il valore della basicità, mediante carbonato di sodio, per avere una basicità del 50-60%. La durata delle operazioni è diversa a seconda del tipo di cuoio che si vuole ottenere e può variare da 2-3 fino ad una decina di ore (Ferrari, 1998 (1)).

Concia a due bagni: Si tratta di un brevetto precedente che risale al 1858. E' un tipo di concia eseguito più raramente, dove non si utilizza cromo trivalente ma bensì esavalente contenuto nel bicromato di sodio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Le pelli vengono sottoposte ad un primo bagno composto da: 50-70% H_2O , 5% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 4-5% HCl e il bottale è posto in rotazione per 2-3 ore fino a completa impregnazione nella pelle del cromo esavalente. A questo punto il cromo esavalente essendo tossico non si scarica, in quanto il limite accettato nelle acque di scarico è molto basso, ma si preferisce proseguire con il 2° bagno. Questo consiste nell'aggiungere tiosolfato di sodio che riduce l'acido cromico già penetrato nella pelle trasformandolo in sale di cromo, che si combina direttamente con la proteina dando così origine al cuoio. Il cuoio ottenuto con la concia a due bagni ha un tatto più pieno rispetto a quello lavorato con la concia ad un solo bagno. La concia a due bagni è stata abbandonata perché più laboriosa e gli scarichi producono un inquinamento superiore. Il cromo

esavalente è cancerogeno e il suo limite nelle acque è di 0.2 mg/L, inoltre le acque che lo contengono sono difficili da trattare.

1. Le fasi successive alla concia: neutralizzazione

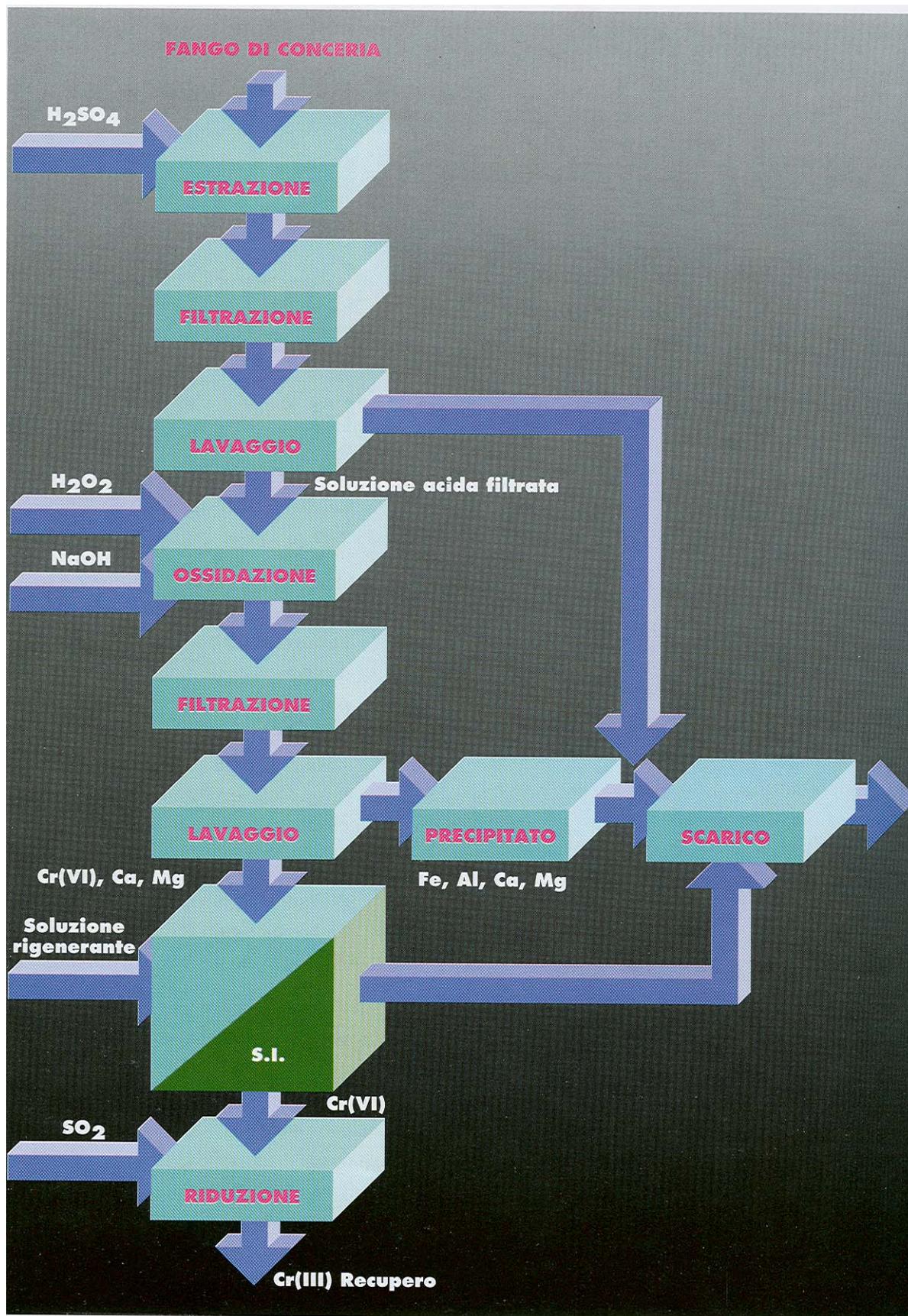
Tutte le pelli al cromo, dopo la concia devono essere neutralizzate e da tale processo, dipende la qualità della pelle e le sue proprietà. Il processo di neutralizzazione viene eseguito trattando la pelle con bicarbonato di sodio in soluzione al 2-5% rispetto al peso delle pelli, successivamente le pelli sono poste a maturare. In questo periodo i complessi cromatici legati al collagene subiscono variazioni di struttura e la concia diventa più profonda e completa (Ferrari, 1998 (1)).

2. Recupero del cromo

Nell'industria conciaria si pone l'inconveniente che, gran parte dei reagenti usati si ritrovano nei reflui di scarico assieme ad alcuni prodotti di scarto (grassi, proteine, estratti di pelle ect), per questo motivo diventa vantaggioso e necessario un recupero di questi reagenti. I principali passaggi di questo processo includono (**Figura 10**):

- Estrazione del Cr(III) con una soluzione di acido solforico a pH 1
- Ossidazione a Cr(VI) con acqua ossigenata
- Separazione del Cr(VI) da altri cationi e successiva riduzione a Cr(III) con SO₂

Figura 10. Schema a blocchi per il processo di recupero del Cr(III)



La resa del recupero di Cr(III) dai fanghi, controllata dall'estrazione e dall'ossidazione, è circa l'80% del cromo totale, mentre aumenta fino al 98% nel caso in cui il recupero viene effettuato dai bagni esausti, caratterizzati da una minor concentrazione dei maggiori cationi. Il fattore limitante di questo processo è rappresentato dal costo dei reagenti (acqua ossigenata e idrossido di sodio).

Una parziale soluzione ai problemi di inquinamento è attuata con processi di membrana, con queste tecnologie, in particolare l'osmosi inversa, l'ultrafiltrazione e la microfiltrazione tangenziale, è possibile recuperare, riciclare e utilizzare sia i prodotti secondari formatosi nei processi, sia i prodotti chimici che non vengono utilizzati nella singola operazione conciaria. Questi processi sono caratterizzati, da una parte, dai più bassi consumi energetici, e dall'altra permettono la separazione delle specie chimiche presenti nelle soluzioni, senza che le stesse subiscano delle degradazioni o trasformazioni. Ciò rende più facile il trattamento di depurazione delle acque di scarico e semplifica lo smaltimento dei fanghi a causa delle piccole quantità prodotte (Ferrari, 1998 (2)).

1.7.1.1 Residui della lavorazione delle pelli

La pelle può arrivare alle concerie fresca, se deriva dal mercato locale, oppure salata, se proviene dal mercato estero. Nel secondo caso risulta necessario togliere il residuo salino tramite un dissalatore. Una volta dissalata la pelle è molto secca, dato l'alta igroscopicità dei sali, per cui ha bisogno di essere rinverdata, cioè resa elastica e umidificata per mezzo di un bagno di solfuri e calce. La calcinazione provoca anche la depilazione della pelle, permettendo di ottenere un residuo costituito dai peli, molto ricco di azoto e che può essere commercializzato come concime organico azotato "pelli e crini", ai sensi della legge 748/1984, detto anche pellicino.

Dalla pelle depilata viene eliminata la parte grassa sotto l'epidermide con un'operazione definita scarnatura. Tramite coltelli rotanti vengono asportati dai due ai quattro centimetri di grasso che, dopo opportuna lavorazione è utilizzabile come fertilizzante, con il nome di carniccio. Questo prodotto deve subire un trattamento termico, ai sensi della normativa sui residui animali, che favorisce un'idrolisi delle sostanze proteiche, migliorando la disponibilità dell'azoto per le colture. Spesso questo concime viene commercializzato come "epitelio animale idrolizzato". Dopo la scarnatura, vi è una prima rifinitura della pelle in cui vengono tagliati i bordi troppo irregolari e si comincia a darle una forma. Lo scarto di tale operazione viene definito pezzamino e viene riutilizzato, a seconda del potere collante, nella produzione di colle e di gelatine per mole abrasive. Si passa quindi ad una prima fase di spaccatura tramite macchine dette "spaccatrici" che suddividono la pelle in due parti: crosta e fiore. La crosta è la parte inferiore della pelle e viene utilizzata per la produzione di oggetti in pelle meno pregiati (guanti da lavoro), il fiore è la parte superiore e trova collocamento nel mercato dell'abbigliamento e dell'arredamento. Fatta tale

separazione la pelle passa al processo di concia, in cui viene miscelata per circa 7-8 ore in bottali rotanti con sali di cromo o tannini vegetali, che le conferiscono un tipico colore bluastro o marrone. Con la concia, il cromo si fissa irreversibilmente alla pelle, stabilizzandola e impedendone la putrefazione senza alterarne la struttura, la morbidezza e la flessibilità. Dopo l'uscita dai bottali si passa ad una prima asciugatura sotto vuoto in modo da togliere parte dell'acqua, lasciandone un residuo, dato che una certa dose di umidità è necessaria nella successiva fase di rasatura. Per pareggiare lo spessore delle pelli conciate e ancora in parte umide si asporta una parte del lato carneo con apposita macchina a coltelli rotanti simile a quella utilizzata per la scarnatura. L'operazione di rasatura produce due tipi di residui, uguali dal punto di vista chimico, ma differenti per caratteristiche fisiche e dimensionali. Il primo residuo è costituito da strisce di pelle lunghe alcuni centimetri e chiamate residui della rasatura, il secondo è composto da frammenti piccolissimi quasi polverulenti definiti smerigliatura. Tali residui trovano impiego nel settore dei fertilizzanti, per la produzione di concimi quali "cuoiattoli", "cuoio torrefatto", "miscela di concimi organici azotati", "cuoio e pelli idrolizzate", "miscela di concimi organici NP" e "concimi organo-minerali". Al termine si procede con la tintura vera e propria eseguita in continuo, sulla sola superficie esterna della pelle attraverso pistole che spruzzano colore sulla pelle denominata "crosta". I ritagli di cuoio e gli scarti della rasatura e smerigliatura possono essere impiegati per la produzione di cuoio rigenerato, ma più frequentemente usati per la produzione di cuoio torrefatto o per ottenere il concime "cuoio e pelli idrolizzate". A tal fine le materie grezze subiscono un trattamento in autoclave della durata di circa due ore a 165°C e pressione di 7 bar, al termine del quale a causa dell'elevata umidità, si ottiene una massa omogenea dall'aspetto gelatinoso. Si procede così all'essiccazione ad alta temperatura che si conclude con la vagliatura finale per separare la frazione polverulenta da quella a scaglie.

Il processo di concia produce quindi numerosi residui, che possono trovare utile impiego quali fertilizzanti, senza richiedere uno smaltimento, che avrebbero un sicuro impatto sull'ambiente (Calzavara et al 2002).

1.7.1.2 Concimi da lavorazione delle pelli

Si definiscono concimi organici a base proteica quelli prodotti a partire da tessuti animali, unitamente ad alcuni sottoprodotti dei processi industriali di trattamento. La legge 748/84 include questi composti tra i concimi organici dato che, presentano un titolo sufficientemente elevato in azoto o azoto e fosforo. I concimi organici vengono suddivisi in concimi organici azotati ed in concimi organici NP. La legge include tra i concimi organici azotati i prodotti derivanti dalla lavorazione delle pelli, considerati concimi da residui animali ad effetto più o meno lento. Il **cuoio** è

il più classico di questi concimi, l'Italia è il paese leader a livello mondiale della produzione conciaria di pelli e pellami. I **cuoiattoli**, sono ritagli di cuoio, trattati con acido solforico ed essiccati. Il cuoio torrefatto è più facilmente reperibile e deriva dalle stesse materie prime, sottoposte a torrefazione; la composizione media del cuoio torrefatto è riportata in **tabella 6**. Più precisamente il cuoio torrefatto viene ora incluso nella categoria di **cuoio e pelli idrolizzati**, dato che il processo di trattamento non è una vera e propria torrefazione, ma una idrolisi ad alta temperatura, che favorisce notevolmente l'assimilabilità dell'azoto.

Dalla lavorazione delle pelli si ottengono pelli e crini, i quali rientrano nella categoria esistente in legge relativa a **pellicino o pellicini**. Presentano un contenuto ridotto in azoto organico (5% minimo), ma facilmente disponibile.

Con il DL del 7 dicembre 2001 "Disposizioni tecniche per l'aggiornamento degli allegati 1.B, 1.C e 3 della legge 748/84 in materia di fertilizzanti" è stato introdotto in legge il "pellicino integrato" tra i concimi organici azotati. E' il 1° esempio in Italia di concime organico in cui vengono utilizzati fanghi stabilizzati del ciclo conciario, per i quali oggi non è più possibile la collocazione a discarica come rifiuti.

Il **pellicino integrato** è ottenuto per miscelazione di pellicino e di fanghi proteici stabilizzati nel ciclo conciario e deve avere titoli minimi del 4% di azoto organico, del 20% di carbonio organico e un rapporto C/N massimo di 8. E' obbligatorio indicare in etichetta la percentuale di fanghi presenti e il tenore in microrganismi patogeni indesiderati (con un limite di contenuto in salmonelle minore di 1000 MNP/g). Il contenuto di cromo esavalente deve essere inferiore a 0.5 mg/Kg (Calzavara et al 2002).

Un altro sottoprodotto derivante dall'industria conciaria, sono i **gessi di defecazione**, prodotti derivante dall'idrolisi alcalina con calce dei prodotti della rasatura, e successiva neutralizzazione con acido solforico per far precipitare calcio solfato, come previsto nella legge 748/84. Dalla successiva filtrazione si ottiene un pannello (gesso di defecazione) con 30% di sostanza secca che soddisfa i parametri previsti dalla L. 748/84 per il gesso di defecazione, utilizzato in agricoltura come ammendante e correttivo. I gessi di defecazione sono prodotti che potrebbero essere utilmente impiegati in agricoltura come fertilizzanti in virtù della loro interessante composizione chimica. Questi prodotti, infatti, contengono buone quantità di carbonio organico (10% s.s), azoto totale (1% s.s. di cui almeno la metà in forma organica), calcio, zolfo ed inoltre rispetto ai concimi a base di cuoio, contengono quantità inferiori di Cr(III) totale (5-6000 mg/Kg s.s) e il Cr(VI) deve essere inferiore a 0,5 mg/Kg. E' possibile ottenere anche un gesso di defecazione, esente da cromo per idrolisi alcalina del carniccio secondo una procedura analoga a quella utilizzata per gli scarti della rasatura.

Tabella 6. Composizione media del cuoio torrefatto

Elemento	Unità di misura	Contenuto
Umidità	%	6-11
Reazione	pH	3.5-4.5
Azoto organico	%N	9.8-12.8
Carbonio organico	%C	38-44
Sostanza organica	%	65-76
Fosforo	%P ₂ O ₅	0.07-0.28
Potassio	%K ₂ O	0.04-0.06
Magnesio	%MgO	0.15-0.30
Calcio	%CaO	0.8-2.3
Sodio	%Na ₂ O	4.3-5.7
Zolfo	%SO ₃	4.8-5.5
Ferro totale	%Fe	0.1-0.3
Manganese totale	mg Mn/Kg	11-34
Zinco totale	mg Zn/Kg	11-42
Rame totale	mg Cu/Kg	22-35
Cromo totale	%Cr	1.0-3.0
Cromo solubile in acqua	mg Cr/Kg	90-700
Arsenico totale	mg As/Kg	<0.1
Cadmio totale	mg Cd/Kg	<0.5
Mercurio totale	mg Hg/Kg	<0.2
Nichel totale	mg Ni/Kg	4-14
piombo totale	mg Pb/Kg	6-30
Cromo VI	mg/Kg	≤ 0.5

1.7.1.3 Cuoio idrolizzato

L'utilizzazione in Italia del cuoio torrefatto e/o idrolizzato in agricoltura, è abitudine consolidata e le origini di questo prodotto risalgono agli anni '30. Il cuoio idrolizzato in Italia appartiene alla categoria dei concimi organici azotati secondo le disposizioni della legge nazionale sui fertilizzanti (MAF-Legge n. 748/84). In realtà il termine che compare nella legge 748/84 è ancora quello di "cuoio torrefatto", ma tenuto conto del processo produttivo il termine di "cuoio idrolizzato" appare più rispondente alle caratteristiche del prodotto. Le materie prime utilizzate per la produzione del

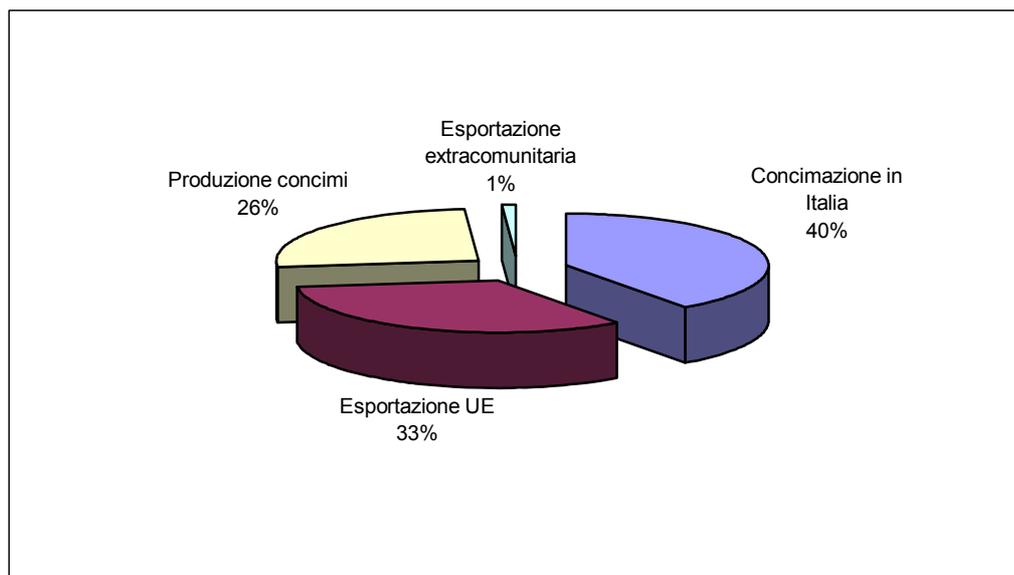
concime provengono dalla lavorazione delle pelli di conceria e sono costituite principalmente da rasature, croste e ritagli. Attraverso fasi controllate avviene la denaturazione delle molecole organiche senza la presenza di enzimi idrolitici, durante il processo si ha un continuo aumento della temperatura e della pressione fino a raggiungere valori di 106°C e 6 bars che assicurano la completa sterilizzazione. Il prodotto che si ottiene ha un aspetto gelatinoso con elevata umidità, che a questo punto viene sottoposto ad un processo di essiccazione a 105°C fino ad ottenere un'umidità inferiore al 12%. Al termine, il prodotto essiccato viene raffreddato con flusso di aria controcorrente e separato successivamente in polvere e scaglie che vengono stoccate in aree separate.

Le acque di processo derivanti dalle fasi di idrolisi ed essiccazione vengono raccolte e sottoposte a depurazione. La differenza tra cuoio idrolizzato in polvere ($\varnothing < 3$ mm) e in scaglie ($\varnothing > 3$ mm) consiste nell'aver mercati ed impieghi differenti. Il cuoio in polvere viene prevalentemente utilizzato come fonte di azoto e carbonio organico per la preparazione dei concimi organo-minerali, mentre il cuoio in scaglie è direttamente impiegato in agricoltura come concime organico azotato.

Nel 1993 sono state prodotte in Italia 75.000 t di cuoio idrolizzato poi utilizzato per vari scopi le cui percentuali sono riportate nel **grafico 5**:

- a. In Italia per la concimazione di colture che necessitano di azoto organico a lenta cessione (40%);
- b. Esportato in altri paesi dell'UE ed utilizzato come matrice organica per la produzione di concimi organo-minerali (33%). In Europa 400.000 t di concimi organo-minerali vengono prodotti utilizzando il cuoio come matrice apportatrice di azoto e carbonio organico;
- c. In Italia come matrice organica per la produzione di concimi organo-minerali (26%);
- d. Esportato in paesi extracomunitari (1%)

Grafico 5. Ripartizione della produzione di cuoio idrolizzato nei diversi settori di impiego



Caratteristiche chimiche ed agronomiche

Le ricerche condotte su questo tipo di concime hanno evidenziato che si tratta di un prodotto caratterizzato da un'elevata presenza di carbonio organico (40-42%) e una cospicua quantità di azoto organico (10-13%). Principale componente del cuoio è il collagene, un'insieme di proteine fibrose tipiche delle pelli animali, caratterizzate da una elevata presenza di amminoacidi (in genere glicina, prolina, alanina, acido glutammico ed idrossiprolina) con un rapporto C/N inferiore a 5. Il prodotto contiene anche altri elementi della fertilità, quali fosforo (P_2O_5), potassio (K_2O), zolfo (SO_3) e microelementi (ferro, rame, zinco) che di solito sono presenti in quantità insufficienti per essere dichiarati in etichetta.

L'azoto del cuoio idrolizzato è pertanto di natura proteica e il contenuto nel concime è decisamente elevato. L'idrolisi delle materie prime riduce la lunghezza delle molecole proteiche e rende più facile nel terreno l'aggressione da parte dei microrganismi, ma non comporta apprezzabile formazione di azoto ammoniacale ($N-NH_4$). La frazione di azoto maggiormente rappresentata è quella dell'N organico, ben strutturato nel collagene e non idrosolubile. Tuttavia dal punto di vista agronomico, sia l'N organico solubile, che quello ammoniacale sono importanti perché prontamente disponibili per l'assorbimento radicale. Perciò i benefici agronomici conseguibili con una concimazione con cuoio idrolizzato sono da considerarsi a medio e lungo periodo, anche se un significativo risultato nell'immediato si può avere in relazione alle caratteristiche del terreno. La frazione di N preponderante che si trova nelle strutture complesse del collagene, può rendersi disponibile all'assorbimento dei vegetali esclusivamente in seguito a processi di mineralizzazione della sostanza organica, mineralizzazione fortemente condizionata dalla fertilità biologica del suolo;

quanto più elevata sarà quest'ultima tanto maggiore risulterà la quantità di azoto mineralizzata in breve tempo (Benedetti e Ciavatta, 1998).

Questa frazione di azoto è a lenta cessione (slow release) il cui rilascio è strettamente correlato ai processi di mineralizzazione del carbonio organico nel suolo. I risultati sperimentali hanno evidenziato che dopo un anno dall'incorporazione nel terreno, la mineralizzazione del cuoio oscillava da 40% al 60-70% in terreni con tessitura argillosa e in quelli con tessitura sabbiosa rispettivamente.

I microrganismi del terreno sono facilitati nell'utilizzare il cuoio idrolizzato, specie in forma di polvere, come fonte di amminoacidi per costruirsi le proteine, quindi anche la mineralizzazione può decorrere più rapidamente. La percentuale di mineralizzazione dell'N-organico può variare nel tempo e nello spazio. Condizioni di forte aerobiosi del terreno concomitanti con tessiture sabbiose, accelerano i processi di mineralizzazione del concime.

L'assenza di perdite di azoto per denitrificazione e volatilizzazione, la lenta cessione dell'azoto e la progressiva umificazione del concime, sono caratteristiche che rendono il cuoio idrolizzato un concime assai apprezzato in agricoltura.

Nei paesi occidentali i processi industriali di concia impiegano in modo prevalente il cromo, per le sue caratteristiche di efficienza e per la qualità media delle pelli conciate. Alla fine del processo di trattamento le pelli conciate al cromo contengono cospicue quantità di metallo allo stato trivalente (Cr(III): 0.9-3%). La presenza del metallo pesante in un concime organico ad esteso impiego agronomico ha determinato in passato nei ricercatori un certo interesse per l'eventuale possibilità di inquinamento del terreno, vegetali ed acque, anche se oggi gli studi fatti fanno apparire il problema risolto. Molti autori sono d'accordo nel sostenere che questi rischi sono irrilevanti e la quantità di cromo lisciviato attraverso il suolo e assorbito dalle colture è insignificante, in quanto, come già detto in precedenza, il cromo è insolubile nel suolo, al massimo può accumularsi sui tessuti esterni delle radici senza essere traslocato nel resto della pianta.

Il rischio maggiore quando si somministra al suolo prodotti organici contenenti Cr(III) è quello di una possibile ossidazione a Cr(VI). In realtà nel suolo la presenza di carbonio organico favorisce le condizioni di riduzione del Cr(VI) a Cr(III), anche nel caso di aggiunta al terreno della forma ossidata. Bartlett e James hanno evidenziato il potere di un suolo ad ossidare il Cr(III) a Cr(VI). Nel caso in cui un terreno abbia un potere ossidante $\geq 1\mu\text{mole}$ si deve escludere la possibilità di utilizzare materiali contenenti cromo in quel suolo. Le prove condotte su suoli italiani non hanno mai evidenziato la presenza di cromo esavalente in nessun ambiente pedoclimatico, neppure in seguito all'aggiunta di cuoio.

A tale proposito un lavoro svolto da Ciavatta e Sequi (1989) è stato fatto per capire se apprezzabili quantità di Cr(III) e Cr(VI) vengono rilasciate dopo l'aggiunta di cuoio idrolizzato granulato e in polvere applicato a due diversi tipi di suoli, uno argilloso l'altro franco-sabbioso. I processi di maturazione della componente organica sono stati monitorati nel tempo utilizzando il grado di umificazione DH (rapporto percentuale tra la frazione umificata (acidi umici + acidi fulvici) e il carbonio estraibile totale (TEC)). L'umificazione del prodotto dopo un apparente calo iniziale, incrementava successivamente con l'evoluzione del materiale organico aggiunto e dopo circa un anno si poteva considerare terminata, dato che essa raggiungeva i livelli originali. Al termine delle prove, quando i processi di umificazione erano praticamente conclusi, circa il 50% del carbonio organico era mineralizzato. Il tipo di suolo ha un piccolo effetto sui processi di mineralizzazione, all'inizio più lento nei suoli argillosi.

La solubilizzazione del cromo nel terreno subiva solo un leggero aumento all'inizio (dopo circa 40 giorni), per poi decrescere rapidamente. Anche la frazione estraibile con EDTA (acido etilendiamminotetracetico), cioè più facilmente mobilizzata, seguiva un andamento analogo a quello descritto per la frazione solubile in acqua, a dimostrazione che il cromo veniva tenacemente insolubilizzato nel terreno, cioè il cromo nel terreno subiva un fenomeno di insolubilizzazione tale da essere bloccato immediatamente anche a dosi elevate

Nessuna traccia di Cr(VI) è stata inoltre ritrovata in terreni addizionati di cuoio; se veniva aggiunto sperimentalmente Cr(VI) ai terreni, questo veniva immediatamente ridotto a Cr(III).

1.8 Rifiuti e risorse

1.8.1 Attuali prospettive nel recupero dei rifiuti e sottoprodotti conciarci ai sensi della legislazione italiana

Il problema dello smaltimento dei rifiuti è sostanzialmente nato con l'uomo stesso, ma solo l'avvento della società moderna ha cominciato a farsi sempre più stringente fino ai giorni nostri, dove attraverso l'urbanesimo e l'industrializzazione molte attività agrarie ed industriali, con le enormi masse di rifiuti organici prodotte, spesso in zone di limitate dimensioni, hanno contribuito a rendere più vasto tale problema.

Negli anni scorsi è cambiata l'ottica con cui il legislatore e la Comunità Internazionale hanno guardato ai cosiddetti "rifiuti", scarti o sottoprodotti di lavorazione. Durante gli ultimi decenni si è assistito ad una cospicua proliferazione di provvedimenti normativi, con le leggi che si sovrappongono e che talvolta entrano in contrasto tra loro. Il DPR n. 915 del 1982 definisce per la prima volta in Italia la complessa tematica dei rifiuti. In esso è contenuto il principio di promuovere sistemi tendenti a riciclare, riutilizzare i rifiuti o recuperare da essi materiali ed energia e quello di

favorire sistemi tendenti a limitare la produzione dei rifiuti. Successivamente l'entrata in vigore del D.L n. 22 del 1997, noto come "Decreto Ronchi" ha abrogato i testi normativi precedenti tra cui anche il DPR 915/82. Il D.Lgs. 22/97 imponeva ai fini di una corretta gestione dei rifiuti il recupero, cioè reimpiego, riciclaggio per ottenere materia prima dai rifiuti e utilizzazione dei rifiuti come combustibile per produrre energia. Lo smaltimento (messa in discarica e incenerimento) rappresentava la fase residuale dell'intera gestione. Questo quadro complessivo che si presenta piuttosto complicato, si può riassumere con la normativa di riferimento a livello nazionale in materia di rifiuti che è rappresentata dal Decreto legislativo n. 152 del 3 aprile 2006, emanato in attuazione della Legge 308/2004 "delega ambientale" e recante "norme in materia ambientale". Tale Decreto dedica la parte IV alle "norme in materia di gestione dei rifiuti e di bonifica dei siti inquinati", la quale stabilisce quali misure prioritarie seguire per il recupero dei rifiuti. Questo decreto persegue la linea già definita dal Decreto "Ronchi", ovvero la priorità della prevenzione e della riduzione della produzione e della pericolosità dei rifiuti, a cui seguono successivamente il recupero (di materia e di energia) e lo smaltimento, anche se in alternativa ai sistemi di smaltimento quali discariche e inceneritori, si è via via affermata l'idea del recupero di questi materiali che, pur necessitando di trattamenti stabilizzanti possono essere utilmente reimpiegati nel settore agricolo.

Si è quindi sempre più ricorsi al riutilizzo di biomasse. Si definiscono "biomasse" tutti i materiali organici, vegetali ed animali, nonché i residui e i sottoprodotti organici derivanti dalla loro trasformazione ed utilizzazione. Si possono anche considerare biomasse i residui organici solidi (i cosiddetti "biosolidi"), semi-solidi e liquidi, sia urbani che derivanti da attività industriali. Col termine biosolidi si intendono i residui solidi o semisolidi ottenuti dai reflui domestici, si tratta quindi di prodotti organici ottenuti dai processi di trattamento delle acque reflue che possono essere utilmente riciclati o distribuiti. I residui solidi urbani possono essere compostati unitamente ai fanghi di depurazione.

Le biomasse, quando non sono utilizzabili vantaggiosamente, rappresentano un rifiuto; quando invece consentono una qualsiasi forma di utilizzazione economica, costituiscono una risorsa di cui l'uomo cerca di recuperare il valore residuo. E' indubbio che le biomasse possono costituire una importante risorsa, reale o potenziale, in grado di mantenere e reintegrare la fertilità del suolo. Infatti, purchè non contengano sostanze tossiche, sia organiche che inorganiche, presentano un rapporto C/N non troppo elevato (<25-30), sono in grado di fornire, dopo la loro mineralizzazione, elementi di fertilità, favoriscono le caratteristiche fisiche positive dei suoli (struttura, permeabilità, ecc..) preservandoli così dai processi di erosione e di deterioramento fisico ed inoltre possono offrire microambienti favorevoli per lo sviluppo dei semi e delle radici (Levi-Minzi e Riffaldi, 1989).

Le biomasse sono un'importante risorsa in grado di mantenere e reintegrare la fertilità del suolo, attraverso l'uso di:

- fanghi di depurazione (residuo derivante dalla separazione della fase liquida), derivano dalle acque di scarico sottoposte a processo di depurazione. La loro somministrazione al terreno è pratica sempre più diffusa perché può avere sul terreno diversi aspetti positivi (ammendante, fertilizzante), per cui il suo impiego in agricoltura non deve essere visto solo in un'ottica di smaltimento, ma anche come fattore di produzione. La distribuzione dei fanghi sul suolo può apportare una quota più o meno considerevole di elementi della fertilità (in particolare azoto) e di sostanza organica. Questo permette all'agricoltore un risparmio nella concimazione minerale e un'aggiunta di sostanza organica al proprio terreno. Quest'ultima è una caratteristica importante visto il progressivo impoverimento di sostanza organica e di fertilità a cui stanno andando incontro i terreni. Tuttavia, tale smaltimento è però causa di inconvenienti come la contaminazione e la diffusione di vari organismi patogeni che possono creare problemi all'uomo. Gli organismi più pericolosi e frequenti sono in particolare quelli del gruppo delle *Salmonellae* responsabili di malattie come tifo, paratifo ed enterite. Altro rischio da parte dell'uso dei fanghi di depurazione è la contaminazione da metalli pesanti (elementi aventi densità maggiore ai 5g/cm³ e che si comportano da cationi), che se presenti in concentrazioni superiori ai limiti soglia, possono creare notevoli inconvenienti alla salute dell'ecosistema.
- Compost, materiale organico proveniente da rifiuti solidi urbani sottoposti a compostaggio. Il processo di compostaggio è un processo di trasformazione biologica aerobica delle matrici che evolve attraverso uno stadio termofilo e porta alla stabilizzazione ed umificazione della sostanza organica. L'umidità deve essere mantenuta a valori di 50% tramite l'aggiunta dei fanghi di depurazione.

1.8.2. Il processo di compostaggio

Molti sottoprodotti di origine animale e vegetale ricchi di carbonio organico e azoto, come ad esempio il cuoio ma anche il pennone, cornunghia, cascami di lana ecc..., diventano fertilizzanti attraverso tecnologie appropriate. Essi, generalmente non necessitano di alcun processo di fermentazione che ne garantisca la stabilizzazione, ma l'evoluzione della loro sostanza organica verso una forma più umificata avviene direttamente nel terreno. Questi materiali una volta trasformati vengono denominati, **concimi organici**.

Un altro gruppo di biomasse organiche che è rappresentato, invece, da materiali generalmente ricchi in carbonio, ma poveri in azoto, sono i reflui zootecnici, i residui colturali e i rifiuti solidi urbani. Questi possono essere distribuiti sul terreno solo dopo un periodo di trasformazione della sostanza

organica, definito di solito “maturazione”, che consiste fondamentalmente in un processo di compostaggio. I prodotti che ne derivano vengono denominati **ammendanti**.

Il processo di compostaggio è essenziale per l’eliminazione, dai residui organici, delle sostanze fitotossiche, l’abbattimento degli organismi patogeni, la riduzione della fermentescibilità con la connessa stabilizzazione della sostanza organica, la riduzione dei cattivi odori ed il miglioramento della facilità di manipolazione. Il compostaggio svolge quindi un ruolo fondamentale da un punto di vista agronomico. Nel processo industriale di compostaggio i microrganismi, naturalmente presenti nelle matrici organiche di rifiuto, devono essere posti nelle migliori condizioni per poter trasformare la sostanza organica e contemporaneamente riprodursi. I fattori che influenzano l’attività metabolica dei microrganismi sono principalmente l’ossigeno, l’umidità e il contenuto di carbonio organico fermentescibile. Infine un altro parametro importante per il controllo del processo di compostaggio è dato dal rapporto C/N. Tale parametro deve essere equilibrato per favorire lo sviluppo e la moltiplicazione dei microrganismi senza provocare una volatilizzazione, sotto forma di ammoniaca dell’azoto in eccesso con produzione di odori sgradevoli e perdita di elementi nutritivi.

Le caratteristiche ideali di una sostanza organica da somministrare al suolo sono quelle che la rendono più vicina alla sostanza organica del suolo stesso. Sarà pertanto necessario controllare, per un compost, il suo grado di stabilità valutando lo stadio effettivo della maturazione della sostanza organica dal punto di vista qualitativo e quantitativo così da poterlo utilizzare nel momento più opportuno (Tittarelli et al 1998).

1.8.3 Valutazione del grado di maturazione della sostanza organica nei fertilizzanti

I concimi, per poter essere utilizzati con vantaggio in agricoltura, dovrebbero trovarsi in uno stadio avanzato del processo di stabilizzazione ed aver raggiunto la decomposizione della maggior parte del materiale organico facilmente attaccabile dai microrganismi. Quindi nasce la necessità di metodi analitici in grado di valutare il grado di stabilizzazione della sostanza organica, per valutare la validità agronomica di un fertilizzante.

Le tecniche analitiche utilizzate attualmente si distinguono in due categorie:

a. Metodi chimici:

- Indice di umificazione (HI)
- Tasso di umificazione (HR)
- Grado di umificazione (DH)

b. Metodi biochimici:

- test respirometrici

Indice di umificazione (HI) rappresenta il rapporto tra la sostanza organica non umificata (NH) e umificata (HA+FA), secondo la seguente formula:

$$HI = NH / (HA + FA)$$

In genere tale indice è molto vicino allo zero (0-0,5) per materiali umificati, ma molto alti per materiali non umificati come compost freschi, concimi organici.

L'indice di umificazione, pur prestandosi bene alla valutazione dell'umificazione di substrati organici di diversa origine, non fornisce alcuna indicazione di tipo quantitativo sulle sostanze umiche presenti. A tale proposito sono stati introdotti da Ciavatta e coll. (1988) due nuovi parametri dell'umificazione, ossia il grado di umificazione (DH) e il tasso di umificazione (HR).

Grado di umificazione (DH) è direttamente correlato alla quantità di sostanze umiche estratte, rappresenta una stima della frazione di sostanza organica umificata nei confronti di quella potenzialmente umificabile. E' dato dal rapporto tra la quantità di carbonio umificato (HA+FA) ed il carbonio organico estratto (TEC), come riportato dalla seguente formula:

$$DH\% = [C(HA+FA)/TEC] * 100$$

Tasso di umificazione (HR), invece, correla la quantità di sostanze umiche al totale del carbonio presente nel campione. Fornisce indicazioni di carattere quantitativo, rappresenta cioè un "titolo" in sostanza organica umificata del fertilizzante. E' dato dal rapporto tra il carbonio umificato (HA+FA) ed il carbonio organico totale (TOC) così come riportato nella formula:

$$HR\% = [C(HA+FA)/TOC] * 100$$

Test respirometrici: l'Indice di Respirazione Dinamico (IRD) si presenta come un utile parametro per la determinazione del grado di stabilità biologica dei rifiuti. La stabilità biologica è intesa come la misura del grado di decomposizione della sostanza organica facilmente biodegradabile contenuta in una matrice. In ambiente aerobio infatti, i microrganismi utilizzano quale fonte di energia e di nutrimento le sostanze organiche del substrato consumando ossigeno ed emettendo anidride carbonica. Il metabolismo è più intenso in presenza di un maggior contenuto di composti organici facilmente biodegradabili (matrici con bassa stabilità biologica) mentre risulta più attenuato quando vi è una minore concentrazione di questi composti (matrici con elevata stabilità biologica). Tra le

metodiche riportate in letteratura, la misurazione dell'attività respiratoria (test respirometrici) di una matrice organica è senz'altro uno dei parametri più significativi per determinare la stabilità biologica essendo collegata al metabolismo microbico (Adani et al, 2002).

L'Indice di Respirazione Dinamico viene determinato valutando il consumo di ossigeno richiesto per la biodegradazione delle frazioni fermentescibili contenute nella massa, per unità di tempo. A seconda delle condizioni operative adottate per l'esecuzione del test respirometrico, si definiscono:

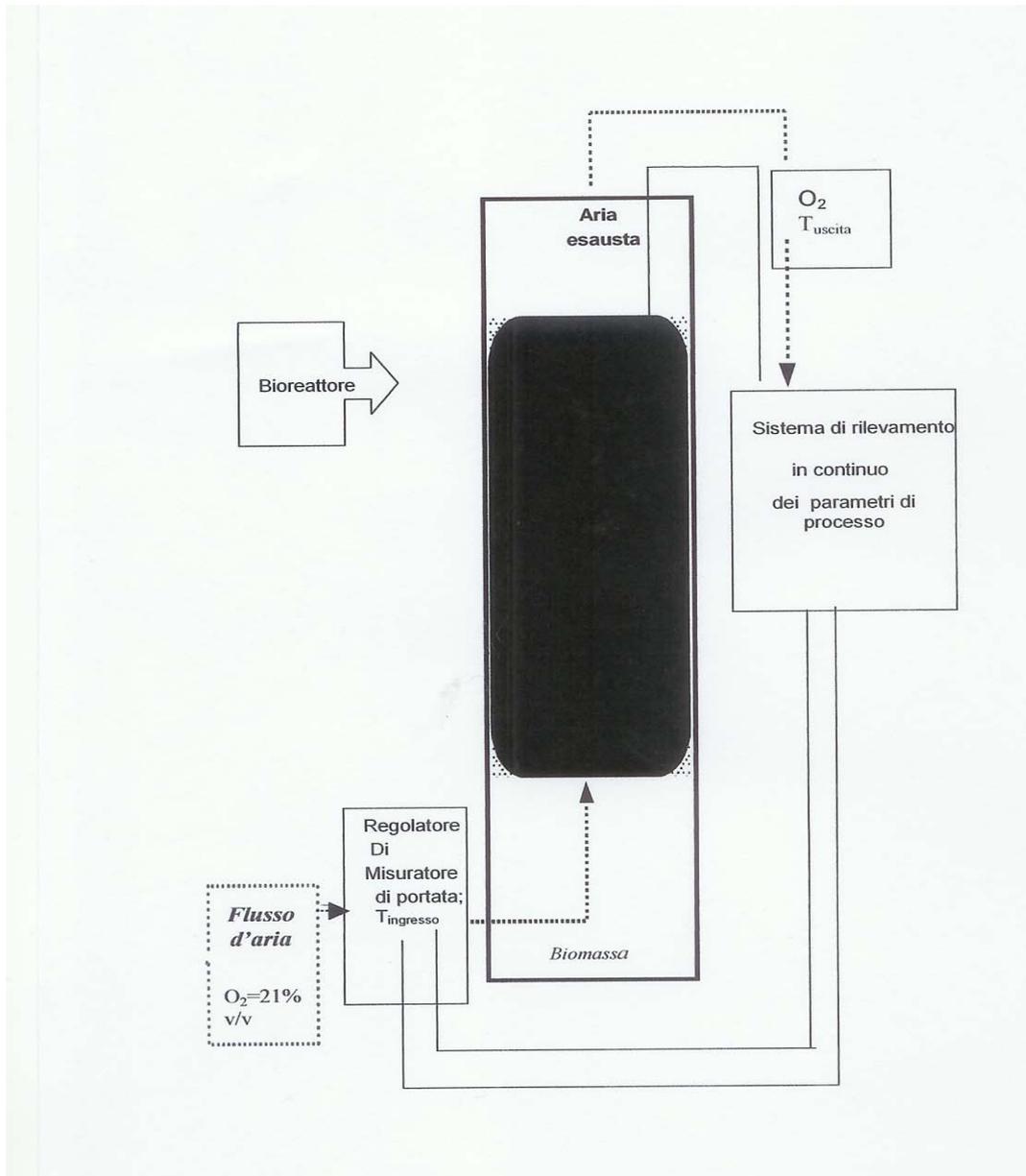
- Indice di Respirazione Dinamico Reale: quando il test viene eseguito su di un campione tale quale, così come si presenta al laboratorio;
- Indice di Respirazione Dinamico Potenziale: determinato su un campione standardizzato per quanto attiene i principali parametri di processo (ciò consente di operare in condizioni controllate).

Per l'analisi si utilizza un respirometro adiabatico dinamico cioè a flusso continuo di aria formato da (**Figura 11**):

- corpo reattore adiabatico a chiusura ermetica. La struttura del reattore deve essere tale da obbligare l'aria in ingresso ad attraversare interamente il campione prima di uscire dal reattore, evitando la miscelazione fra l'aria in ingresso e l'aria esausta;
- sistema di verifica della tenuta del reattore;
- sistema di aerazione munito di regolatore di flusso e misuratore di portata;
- sonde termometriche per la misura della temperatura dell'aria in ingresso e in uscita dal respirometro e per la misura della temperatura del campione;
- sistema di rilevamento della concentrazione di ossigeno nell'aria esausta (% v/v);
- sistema di acquisizione-dati tale da permettere di memorizzare in modo continuativo i parametri misurati ad intervalli di 1 ora.

Il campione preparato, viene posto nel respirometro e sottoposto ad aerazione continua adottando flussi d'aria tali da garantire valori di concentrazione di ossigeno nell'aria in uscita dal respirometro superiori a 140 mL L^{-1} . La prova viene condotta tenendo il campione in osservazione nel fermentatore per un periodo compreso tra 1 e 4 giorni. La misura della quantità di ossigeno consumato per l'attività biologica aerobica, si ottiene dalla differenza di concentrazione di ossigeno tra l'aria in ingresso ed in uscita dal respirometro.

Fig 11: Schema del respirometro aerobico a flusso continuo



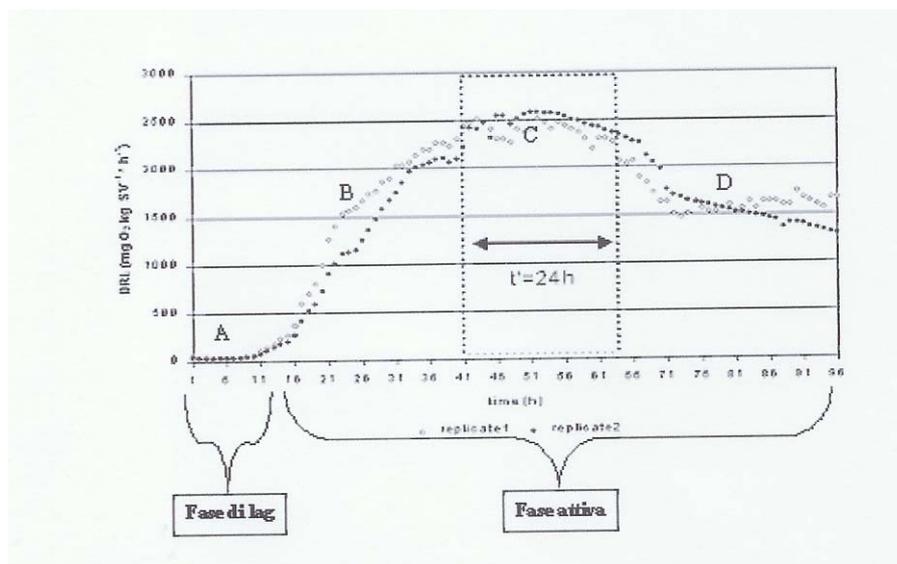
L'andamento tipico della curva dell'Indice di Respirazione Dinamico (IRD) (**Figura 12**) è caratterizzato da una fase iniziale di lag o latenza (**Figura 12 - fase A**) che, se presente, può protrarsi anche per diversi giorni. In seguito alla fase A, se le condizioni chimico-fisiche all'interno del campione sono favorevoli allo sviluppo della flora microbica, l'andamento della curva di IRD, in concomitanza alla moltiplicazione dei microrganismi, diviene di tipo esponenziale (**Figura 12 - fase B**).

La terza fase (**Figura 12 - fase C**) inizia con la progressiva diminuzione dei composti facilmente

biodegradabili, la cui riduzione determina un rallentamento dell'attività di degradazione microbica e l'instaurarsi di una situazione in cui i fattori di moltiplicazione e morte dei microrganismi sono in equilibrio tra loro; la curva di IRD in questo caso presenta valori pressoché costanti.

La quarta ed ultima fase (Figura 12 – fase D) descrive una progressiva diminuzione dei valori di IRD evidenziando l'attenuarsi dei fenomeni degradativi a causa della riduzione del substrato facilmente biodegradabile (Adani et al, 2002).

Figura 12: Andamento dell'IRD in funzione del tempo di analisi



1.8.4 Impiego di fertilizzanti e legislazione italiana

L'impiego di fertilizzanti di produzione industriale inizia a metà del secolo scorso ed a partire dal secondo dopoguerra, tali fertilizzanti sono diventati la fonte principale di elementi nutritivi per l'agricoltura italiana. La normativa italiana sui fertilizzanti risultava abbastanza disomogenea fino al recepimento della direttiva del Consiglio 76/116/CEE, con la legge 19 ottobre 1984, n. 748, "Nuove norme per la disciplina dei fertilizzanti", pubblicata sulla Gazzetta Ufficiale in data 6 novembre 1984. Tale legge e le sue successive modificazioni e integrazioni, rappresentano oggi, il fondamento della regolamentazione della produzione e commercializzazione dei fertilizzanti in Italia. La legge 748/84 si compone di 15 articoli e di tre allegati i quali disciplinano le caratteristiche dei fertilizzanti, le tolleranze e le norme per l'identificazione e l'etichettatura.

Ai sensi dell'art. 2 della legge 748/1984 per fertilizzante si intende "qualsiasi sostanza che, per il suo contenuto in elementi nutritivi, caratteristiche chimiche, fisiche e biologiche contribuisce al miglioramento della fertilità del terreno agrario o ad un miglior sviluppo delle specie vegetali

coltivate”. La legislazione italiana specifica che i fertilizzanti possono essere suddivisi in due categorie: concimi (organici e organo-minerali) ed ammendanti organici naturali (ammendanti e correttivi). Recentemente il decreto legislativo 29 aprile 2006, n. 217 “Revisione della disciplina in materia di fertilizzanti”, pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale n. 141 del 20 giugno 2006, ha modificato la legge 748/84 introducendo alcune definizioni relative ai concimi minerali, concimi semplici, concimi composti, concimi complessi, concimi fogliari, ammendanti, correttivi, substrati di coltivazione, prodotti ad azione specifica.

Come in ogni provvedimento legislativo nato per disciplinare una materia complessa, anche in questo caso si sono dovute operare delle scelte. Le più importanti di queste scelte hanno riguardato gli elementi apportati con la fertilizzazione e il loro titolo; esse hanno inciso profondamente sulla valutazione dei fertilizzanti organici.

Ai sensi dell’articolo 2 del D.L del 29 aprile 2006 n. 217 “Revisione della disciplina in materia di fertilizzanti”, si intende per “fertilizzante” qualsiasi prodotto o materiale qui di seguito definito:

- a. concime minerale:** un concime nel quale gli elementi nutritivi dichiarati sono presenti sotto forma di composti minerali ottenuti mediante estrazione o processi fisici e/o chimici industriali. Per convenzione possono essere classificati come concimi minerali la calciocianammide e l’urea e i suoi prodotti di condensazione e associazione, nonché i concimi contenenti microelementi chelati o complessati;
- b. concime semplice:** un concime azotato, fosfatico o potassico per il quale sia dichiarabile unicamente il titolo di uno degli elementi nutritivi principali;
- c. concime composto:** un concime per il quale sia dichiarabile il titolo di almeno due degli elementi nutritivi principali, ottenuto per via chimica o per miscelazione ovvero mediante una combinazione di questi due metodi;
- d. concime complesso:** un concime composto, ottenuto per reazione chimica, per soluzione od allo stato solido per granulazione, per il quale sia dichiarabile il titolo di almeno due degli elementi nutritivi principali. Per i concimi di questo tipo allo stato solido ogni granello contiene tutti gli elementi nutritivi dichiarati;
- e. concime ottenuto da miscelazione:** un concime ottenuto miscelando a secco più concimi, senza che si producano reazioni chimiche;
- f. concime organico:** un concime derivato da materiali organici di origine animale o vegetale, costituito da composti organici ai quali gli elementi principali della fertilità sono chimicamente legati in forma organica o comunque fanno parte integrante della matrice;

- g. concime organo-minerale:** un concime ottenuto per reazione o miscela di uno o più concimi organici e/o di una o più matrici organiche, all'uopo autorizzate nell'allegato 5, con uno o più concimi minerali;
- h. concime fogliare:** un concime adatto per l'applicazione e l'assunzione dell'elemento nutritivo all'apparato fogliare di una coltura;
- i. ammendanti:** i materiali da aggiungere al suolo in situ, principalmente per conservarne o migliorarne le caratteristiche fisiche e/o chimiche e/o l'attività biologica;
- j. correttivi:** i materiali da aggiungere al suolo in situ principalmente per modificare e migliorare proprietà chimiche anomale del suolo dipendenti da reazione, salinità, tenore in sodio;
- k. substrati di coltivazione:** i materiali diversi dai suoli in situ, dove sono coltivati vegetali;
- l. prodotti ad azione specifica:** i prodotti che apportano ad un altro fertilizzante e/o al suolo e/o alla pianta, sostanze che favoriscono e regolano l'assorbimento degli elementi nutritivi o correggono determinate anomalie di tipo fisiologico.

La differenza sostanziale tra i concimi e gli ammendanti è data dal contenuto di azoto, che nei concimi non può mai essere inferiore al 3%. Quindi tra i concimi sono inclusi prodotti prevalentemente di origine animale (guano, sangue, pollina), al contrario gli ammendanti organici sono tutti di origine vegetale o al massimo possono contenere anche qualche residuo animale. Per i fertilizzanti organici (concimi e ammendanti) non esiste ancora una normativa comunitaria, da anni in elaborazione, di conseguenza la regolamentazione è affidata alla normativa dei diversi Stati (ANPA, 2001).

Inoltre il comportamento di un concime organico rispetto all'ammendante organico nei riguardi del bilancio umico è differente, in quanto nel primo caso il bilancio umico è minore rispetto a quello dell'ammendante organico la cui funzione è quella di incrementare la scorta di sostanza organica del suolo.

1.8.4.1 Ammendanti organici

Un ammendante deve essere scelto in relazione alle sue caratteristiche qualitative ed in particolare al grado di stabilizzazione della sostanza organica. L'immissione nel suolo di sostanza organica fresca non stabilizzata, innesca un'intensa attività dei microrganismi che porta ad una riduzione dell'ossigeno tellurico. L'instaurarsi di condizioni di ridotta aerobiosi o nei casi peggiori di anaerobiosi, produce condizioni non adatte alla vita di piante e microrganismi con comparsa di prodotti tossici. Per questi motivi è necessario apportare al suolo sostanza organica stabile che venga aggredita dai microrganismi del terreno gradualmente e lentamente.

La sostanza organica ad un buon livello di umificazione risulterà stabile e potrà essere usata senza controindicazioni. Quanto più sarà elevato il contenuto in sostanza umica tanto più si andrà ad incrementare la riserva umica del suolo (Benedetti et al 1998)

Sulla base delle materie prime impiegate per la loro costituzione, si possono individuare quattro grosse categorie di ammendanti:

- 1. ammendante vegetale semplice non compostato:** prodotto non fermentato a base di cortecce e/o di altri materiali vegetali, come sanse, pule, bucce con esclusione di alghe e di altre piante marine.
- 2. ammendante compostato verde:** prodotto ottenuto attraverso un processo di trasformazione e stabilizzazione controllato di rifiuti organici, che possono essere costituiti da scarti di manutenzione del verde ornamentale, residui delle colture, altri rifiuti di origine vegetale con esclusione di alghe e altre piante marine.
- 3. ammendante compostato misto:** prodotto ottenuto attraverso un processo di trasformazione e stabilizzazione controllato di rifiuti organici, che possono essere costituiti dalla frazione organica dei rifiuti solidi urbani (RSU) proveniente da raccolta differenziata, da rifiuti di origine animale compresi i liquami zootecnici. Oppure dai rifiuti di attività agroindustriali e da lavorazione del legno e del tessile non trattato, da reflui e fanghi, nonché dalle matrici previste per l'ammendante compostato verde.
- 4. ammendante torboso composto:** prodotto ottenuto per miscela di torba con ammendante compostato verde e/o misto (D.L del 29 aprile 2006 n. 217).

1.8.4.2 Concimi organici

Per i fertilizzanti organici viene consentita la definizione di “concime” solo per quelli che apportano elementi nutritivi principali e in particolare azoto e fosforo e presentano quindi uno scarso interesse per la creazione e il mantenimento delle dotazioni di sostanza organica nel terreno. L'art 2 del Decreto Legislativo del 29 aprile 2006, n. 217 definisce concime organico:

un concime derivato da materiali organici di origine animale o vegetali, costituito da composti organici ai quali gli elementi principali della fertilità (generalmente azoto o fosforo) sono chimicamente legati in forma organica o comunque fanno parte integrante della matrice.

Per poter esplicitare la funzione nutritiva le sostanze organiche devono essere totalmente mineralizzate, considerando che la mineralizzazione richiede tempo, la concimazione organica, quindi, fornisce gli elementi nutritivi gradualmente.

La cessione graduale degli elementi nutritivi rende poco opportuno l'uso dei concimi organici in tutti quei casi in cui di abbia bisogno di una rapida risposta della coltura e qualora si possano avere effetti negativi per cessione di elementi, in particolare di azoto, in certe fasi della lavorazione. E' questo il caso dei cereali autunno-vernini, nei quali una tardiva disponibilità di azoto può ritardare la maturazione e compromettere la qualità del prodotto (Calzavara et al 2002).

I concimi organici si dividono nelle seguenti classi:

- concimi organici azotati: titolo minimo di azoto organico di origine animale o vegetale da 3 a 10%.
- Concimi organici NP, NK, NPK: la somma del tenore di azoto organico e di quello di P_2O_5 deve essere pari ad almeno il 5%.

Le materie prime di origine animale utilizzate per la produzione di concimi organici devono rispondere ai requisiti previsti dal D.Lgs n. 508 del 14/12/92 "Attuazione della direttiva del Consiglio 90/667/CEE del 27 novembre 1990, concernente le norme sanitarie per l'eliminazione, la trasformazione e l'immissione sul mercato di rifiuti di origine animale".

Altre prescrizioni finalizzate al controllo del contenuto di inquinanti è il contenuto di cromo estraibile in DTPA che non deve essere superiore a 1800 mg/Kg sul tal quale nel prodotto definito "cuoio e pelli idrolizzati" (ANPA, 2001).

Concimi organici azotati

La normativa italiana prevede che i concimi organici azotati:

Debbano contenere, esclusivamente ed espressamente dichiarato, azoto organico di origine animale oppure vegetale. Possono anche contenere altri elementi secondari e microelementi, ma non in quantità dichiarabili né di fosforo né di potassio, a meno che questo non costituisca parte integrante di matrici organiche.

Si tratta di prodotti di origine animale dove le materie prime derivano prevalentemente da scarti dell'industria come cuoio, pelle. L'industria di trasformazione che ha sviluppato la tecnologia di produzione più avanzata è l'industria conciaria con la produzione di cuoio. In tutti i casi, i materiali sono quasi totalmente privi di cellulosa e lignina e quindi non in grado di produrre humus stabile. Ne consegue che, come già detto, i concimi organici azotati rivestono interesse solo come fonte di azoto.

Questi concimi organici da residui animali devono essere distinti in:

- **Concimi da residui animali a lento effetto** come il cuoio idrolizzato, cuoiattoli, pellicino, pellicino integrato, che rientrano nella categoria dei concimi organici azotati
- **Concimi da residui animali a pronto effetto** come il sangue secco, farina di pesce, farina d'ossa (ruffetto).

I concimi da residui animali a pronto effetto sono quelli nei quali le proteine sono globulari o non presentano strutture fibrose complesse. Queste proteine sono oggetto di un facile attacco idrolitico e nel terreno possono essere facilmente mineralizzate, dando ioni ammonio NH_4^+ . Fanno parte il sangue secco e fluido, la farina di pesce e le crisalidi. Mentre per i concimi animali a effetto più o meno lento, si tratta di concimi tra i più importanti tra tutti quelli organici. La **tabella 7** riporta i valori tipici della composizione di alcuni di questi concimi. La maggiore o minore lentezza dell'azione dipende in gran parte dalle tecnologie di produzione.

Tabella 7. Caratteristiche di concimi a base proteica da residui animali a effetto più o meno lento

Valori tipici della composizione

	C	N	P₂O₅	K₂O
	%	%	%	%
Cuoio	40-50	10-14	0.05-2.0	~0.5
Pelli e crini (pellicino)	50-55	5-13	0.1-1.5	0.1-0.25
Epitelio animale idrolizzato	15-20	4.5-6	0.1-1.0	0.1-1.0
Cornunghia	30-40	9.5-15	2-5	-
Farina di carne	30-40	9-14	0.25-2.0	0.75-1.5
Residui di macellazione idrolizzati	25-30	3.5-5	2.2-2.5	-

8.4.3 Concimi organo-minerali

In base al D.Lgs del 29 aprile 2006 n. 217 vengono definiti concimi organo-minerali:

I prodotti ottenuti per reazione o per miscela di uno o più concimi organici citati precedentemente con uno o più concimi minerali. La torba è ammessa quale matrice organica di concimi organo-minerali.

Le matrici organiche maggiormente utilizzate in Italia per la produzione di organo-minerali si suddividono in :

1. **Matrici azotate:** pelli e crini, cuoiattoli, cuoio torrefatto, sangue secco, sangue fluido, farina di carne ecc...
2. **Matrici fosfo-azotate:** guano, farina di pesce, farina d'ossa ecc...
3. **Matrici prevalentemente umiche: torba umificata, letame essiccato.**

La scelta della matrice utilizzata nella formulazione di un concime organo-minerale è di fondamentale importanza in quanto potrà agire con maggiore o minore efficacia sul metabolismo dei nutrienti nel sistema suolo-pianta. Le matrici più comunemente utilizzate, come cuoio, pollina e torba, si differiscono tra di loro in termini sia di quantità di N organico totale sia di qualità. Infatti il cuoio idrolizzato contiene mediamente il 10-12% di N organico, la pollina il 3-5% di N e la torba dall'1 al 2% di N. Inoltre il collagene, proteina che è presente nel cuoio idrolizzato, è ricca di N organico, con una mineralizzazione nel terreno piuttosto lenta. La pollina, non compostata né umificata, in genere contiene più azoto organico solubile e una frazione consistente di N ammoniacale (20-40% del totale). Mentre la torba, presenta la più bassa velocità di mineralizzazione, questa, è tanto più bassa quanto maggiore è il grado di umificazione del materiale fertilizzante, cioè quanto più quest'ultimo contiene sostanze umiche. La torba, quindi non può essere utilizzata come fonte principale di N organico ma trova impiego come fonte di C organico e soprattutto di C umificato.

A seguito della presenza di differenti matrici organiche, i concimi organo-minerali si differenziano per il tasso di umificazione.

La concimazione organo-minerale

La concimazione organo-minerale fa aumentare l'efficacia di assorbimento degli elementi nutritivi da parte delle colture. La possibilità che si realizzi questo dipende fondamentalmente dalla qualità della sostanza organica del concime. Infatti solo una parte della sostanza organica presente nel concime organo-minerale è umificata e la sua efficacia nutrizionale sembra essere direttamente proporzionale al contenuto di sostanze umiche.

Nei suoli italiani il contenuto di sostanza organica è piuttosto basso tra l'1 e il 3% e purtroppo è in costante diminuzione a causa delle pratiche agricole intensive e anche perché il suolo non riceve un apporto adeguato di sostanza organica (Silva et al 1997).

Pur rappresentando una quota minoritaria tra tutte le componenti che costituiscono il suolo (sostanze minerali, aria), la sostanza organica è il fattore centrale nel funzionamento degli agrosistemi, da essa dipende la fertilità del suolo. Il concetto di fertilità è cambiato nel corso degli ultimi anni, nell'800 la fertilità veniva espressa come "la mirabile attitudine del suolo a produrre",

dagli anni '80 nasce una nuova visione delle fertilità in grado di assicurare nel tempo la continuità produttiva senza provocare danni permanenti all'ambiente fisico circostante.

La sostanza organica include residui di piante, animali e microrganismi ai vari stadi di ossidazione e sostanze sintetizzate dalla popolazione vivente del terreno come molecole semplici che si liberano dalle biomasse e molecole umiche che si originano da unità organiche semplici per effetto di una serie di reazioni biochimiche, che avvengono con il concorso dei microrganismi.

Tutte le proprietà fisiche del terreno sono in stretta relazione con la quantità e la qualità della sostanza organica: variazioni anche piccole del suo contenuto, provocano mutamenti consistenti delle caratteristiche fisiche del suolo. La presenza di sostanza organica, attraverso l'interazione con altri componenti del suolo, determina le condizioni per una buona struttura del suolo. Ciò produce un efficace ricambio di aria tellurica ed una maggior facilità di drenaggio, inoltre comporta un miglioramento delle possibilità di penetrazione delle radici, nonché una maggior resistenza del suolo alla compattazione. Il processo e la conservazione di una buona struttura del suolo sono aspetti connessi al fenomeno dell'erosione.

La sostanza organica influisce fortemente sulla densità apparente del suolo: infatti una variazione anche lieve del suo contenuto, comporta una diminuzione della densità apparente del suolo di circa il 50%.

La sostanza organica influenza anche la capacità di ritenzione idrica del terreno, non solo perché condiziona l'aggregazione strutturale e quindi la porosità, ma anche per l'effetto diretto che le sostanze umiche possono provocare, trattenendo fino a quattro volte il loro peso d'acqua.

La funzione principale della sostanza organica consiste prima di tutto nell'ottimizzare il coefficiente di utilizzazione da parte delle colture degli elementi nutritivi minerali, macro e microelementi. Infatti il concime organo-minerale, avendo gli elementi nutritivi protetti dalla sostanza organica per chelazione, complessazione ed adsorbimento, si realizza una cessione graduale degli elementi, agevolandone l'assorbimento radicale e allo stesso tempo una riduzione del loro dilavamento e accumulo nel suolo. Relativamente alla componente proteica, la valutazione dell'azoto organico riguarda soprattutto i tempi di rilascio dell'azoto nel terreno, cioè la sua trasformazione in azoto ammoniacale. La mineralizzazione dell'azoto è strettamente collegata a quella della sostanza organica stessa. Tutti i fattori che favoriscono la trasformazione della sostanza organica favoriscono contemporaneamente anche la mineralizzazione dell'azoto organico. Infatti la sostanza organica nel concime organo-minerale, interagendo con gli elementi minerali, aumenta l'efficienza nutrizionale del concime.

La sostanza organica è anche estremamente importante come fattore di controllo della disponibilità di microelementi: la solubilità dei metalli come ferro, nichel, cobalto e manganese è regolata dalla

formazione di complessi tra gli ioni metallici e le frazioni solubili della sostanza organica. Talvolta possono formarsi complessi caratterizzati da elevata stabilità (chelati), che hanno un effetto regolatore sulla disponibilità del metallo per le piante.

L'attitudine di un suolo ad opporsi alle variazioni di pH, cioè la sua capacità tampone, è dovuta anche alla sostanza organica, soprattutto alla frazione ricca di gruppi carbossilici e ossidrilici fenolici; ciò contribuisce a mantenere nel terreno valori di pH ottimali per lo svolgimento di molte reazioni chimiche e processi biologici.

Infine la sostanza organica influenza indirettamente il potenziale di ossidoriduzione del suolo, poiché contribuisce a mantenere una buona struttura ad un'adeguata porosità, permette quindi ottimali condizioni di aerazione e di drenaggio del suolo impedendo l'instaurarsi di condizioni asfittiche (D'Antonio e Ingenito, 2006).

Appare evidente dunque che la qualità della sostanza organica utilizzata nella formulazione di un organo-minerale è un requisito fondamentale per ottenere prodotti di elevata validità agronomica. Inoltre la caratteristica fondamentale della concimazione organo-minerale di "qualità" rispetto ad altri interventi di concimazione, si può ricondurre ad una maggior efficienza nutrizionale che deriva, dalle proprietà fisiologiche della sostanza organica e dal lento rilascio dell'azoto.

1.8.5 Processi di trasformazione nel suolo

La quantità di sostanza organica ed umica presenti nel terreno dipendono non solo dalle quantità e qualità dei residui e dei concimi organici che pervengono al suolo, ma anche dalla velocità e dal tipo di processi di mineralizzazione ed umificazione a cui tali residui sono sottoposti. La mineralizzazione indica la conversione dei nutrienti da forme organiche a inorganiche, questo processo include numerose reazioni ed il passaggio a numerosi prodotti intermedi. L'intensità dei processi di mineralizzazione non è uniforme nel suolo: infatti è maggiormente evidente in prossimità delle radici (rizosfera) dove l'attività dei microrganismi, stimolata dagli essudati organici radicali, permette il rilascio di azoto, fosforo e zolfo. La mineralizzazione della sostanza organica è comunque influenzata da vari fattori:

- temperatura: procede lentamente al di sotto dei 4°C, ma aumenta rapidamente con l'innalzamento della temperatura fino a 40°C;
- disponibilità di ossigeno ed umidità: è più alta in presenza di ossigeno, piuttosto che in suoli eccessivamente bagnati;
- pH: la mineralizzazione è più rapida in suoli neutri piuttosto che in suoli acidi;
- sostanze nutritive inorganiche: aumenta con la disponibilità o l'aggiunta di azoto;
- rapporto C/N dei residui vegetali: procede più lentamente con alti rapporti C/N.

Perdite di sostanza organica si possono avere con le lavorazioni effettuate sul terreno, con disboscamento o messa a coltura di un pascolo.

La sostanza organica è la principale fonte di energia e di nutrienti per microrganismi del suolo e per l'attivazione dei loro processi vitali, molta di questa energia viene accumulata nel suolo come carbonio organico con il processo noto come umificazione. Con la respirazione il carbonio organico ritorna nell'atmosfera sotto forma di anidride carbonica, attraverso il processo di umificazione il carbonio invece rimane nel terreno sotto forma di molecole umiche. I prodotti dell'umificazione non solo migliorano le condizioni edafiche, ma vanno a costituire la riserva alimentare in periodi di carenza per la biomassa stessa.

Si può concludere dicendo che la quantità di sostanza organica in un suolo è il risultato dell'equilibrio tra materiale proveniente da piante e animali e perdite per decomposizione.

Tuttavia, l'attività umana inserendosi nel ciclo del carbonio lo perturba, così che quando si asporta più carbonio organico di quanto ne produce l'agrosistema, ne deriva un decadimento delle qualità dei suoli e delle produzioni stesse (D'Antonio, Ingenito, 2006).

La *Comunicazione nazionale per la Lotta alla Siccità ed alla Desertificazione* (Ministero dell'Ambiente, 1999), ha affermato che la perdita di sostanza organica deve essere considerata come uno dei più importanti indicatori di desertificazione. Attualmente nelle aziende agricole il ciclo della sostanza organica risulta nettamente sbilanciato verso il consumo e la fase di mineralizzazione, a netto svantaggio della fase di accumulo dei residui organici e della fase di umificazione. Risulta invece necessario mantenere nei sistemi agrari il delicato equilibrio tra accumulo e consumo della sostanza organica, indispensabile per non compromettere le condizioni di fertilità dei terreni. In questo senso risulta importante la pratica della fertilizzazione organica dei suoli.

1.8.6. Legislazione americana

Negli Stati Uniti l'EPA (Environmental Protection Agency) ha la responsabilità nell'ambito del Clean Water Act (CWA) di regolamentare lo stoccaggio e l'utilizzazione in agricoltura dei fanghi di depurazione. La regolamentazione che interessa l'uso dei biosolidi si intitola "The standards for the use or disposal of sewage sludges" fa parte del codice delle regole federali (CFR, Code of Federal Regulations) n. 40 (CFR 40: insieme delle regolamentazioni federali degli Stati Uniti riguardanti la protezione dell'ambiente). In sintesi CFR 40 part 503, entrata in vigore il 22/03/1993, contiene la regolamentazione volta a proteggere la salute umana e ambientale a seguito dell'utilizzo dei

biosolidi, stabilisce i requisiti per l'uso, la distribuzione o lo smaltimento dei biosolidi quando questi vengono:

- Utilizzati per ammendare e fertilizzare il suolo messo a coltura;
- Distribuiti sul suolo in superficie per altri fini;
- Inceneriti.

Il punto di partenza della regolamentazione EPA consiste nell'analisi del rischio (risk assessment) igienico sanitario. Esso viene determinato sulla base del comportamento di ogni singolo metallo in 14 cicli diversi (pathways), riportati in **tabella 8**, mediante i quali vengono studiate tutte le possibili vie che, attraverso l'utilizzazione delle biomasse per la fertilizzazione del suolo, possono condurre al trasferimento del metallo all'organismo vivente attraverso lo stesso suolo, aria, acqua o colture. In questo modo è possibile individuare per ciascun ciclo i soggetti ad alto rischio di esposizione ed il ciclo più pericoloso, in base al quale viene fissato un valore soglia. Nell'ambito di questi cicli viene individuato e preso in considerazione l'Highly Exposed Individual (HEI), cioè il soggetto a maggior rischio per quel dato metallo pesante. L'HEI può essere un uomo, una pianta o un animale ed è quindi rappresentato da un organismo vivente che, per un insieme di circostanze, ha la massima esposizione ad un certo elemento potenzialmente contaminante per una particolare pratica di smaltimento. I risultati del risk assessment forniscono così la base per individuare una variazione accettabile nell'ambiente quando vengono usati o distribuiti dei biosolidi. Una volta stabilita la relativa gravità del rischio vengono fissate le soglie di ogni elemento indesiderato, espresse in mg/Kg, e le quantità massime degli elementi applicabili al terreno, espresse in Kg/ha/anno (ANPA, 2002).

Tabella 8: cicli individuati dall'EPA per la valutazione del rischio da somministrazione di biosolidi o fertilizzanti organici al suolo

Numero	Ciclo	Descrizione dell'organismo a rischio
1	Biosolido-suolo-pianta-uomo	Consumatori in area fortemente ammendata con biosolidi
2	Biosolido-suolo-pianta-uomo	Utilizzatori di orti ricavati da terreni agricoli cinque anni dopo la massima somministrazione dei biosolidi
3	Biosolido-suolo-uomo	Caso precedente nel quale si postula l'ingestione accidentale di suolo da parte dei bambini
4	Biosolido-suolo-pianta-animale-uomo	Soggetti la cui dieta comprende la somministrazione di carne animale proveniente da terreni ammendati con biosolidi
5	Biosolido-suolo-animale-uomo	Soggetti la cui dieta è a base di animali che hanno ingerito suolo durante il pascolo
6	Biosolido-suolo-pianta-animale	Animali che si nutrono di foraggio
7	Biosolido-suolo-animale	Animali che ingeriscono accidentalmente suolo mentre pascolano
8	Biosolido-suolo-pianta	colture
9	Biosolido-suolo-organismi del suolo	Organismi del suolo
10	Biosolido-solido-organismi del suolo-predatori	Animali che si nutrono di organismi del suolo
11	Biosolido-suolo-polvere-uomo	Operatori agricoli o soggetti esposti a polveri
12	Biosolido-suolo-acque superficiali-pesce-uomo	Uomini che si nutrono di pesca e bevono acque superficiali
13	Biosolido-suolo-aria-uomo	Uomini che respirano emissioni contenenti sostanze contaminanti volatili provenienti dai biosolidi
14	Biosolido-suolo-acquiferi-uomo	Uomini che bevono acqua di pozzo o provenienti dagli acquiferi profondi

1.8.7 Il cromo nelle biomasse ad uso fertilizzante

Nel corso degli anni che vanno dal 1980 al 1995 l'EPA (Environmental Protection Agency) ha condotto studi per definire i limiti accettabili del contenuto di cromo nei biosolidi per una loro utilizzazione nel suolo. Anche per definire i limiti in cromo è stato utilizzato l'approccio di tipo ciclico.

La storia relativa al cromo viene qui di seguito sintetizzata:

Nel 1989 l'EPA pubblicò una prima norma che fissava un limite di 530 Kg/ha di cromo da apportare al suolo con i biosolidi in un anno. Questo limite era stato stabilito in base alla fitotossicità dei sali di cromo(VI) addizionati al suolo in prove in vaso. Per fissare una soglia scientificamente valida era infatti indispensabile utilizzare risultati ottenuti in prove in campo. Nelle prove in vaso molti fattori potevano alterare le manifestazioni di tossicità, in particolare la somministrazione di Cr(VI) sotto forma di sale è molto più fitotossico del Cr(III) ed inoltre il Cr(III) contenuto nelle biomasse organiche è praticamente insolubile perché legato alla sostanza organica. Nelle prove in campo, con il cromo contenuto nelle biomasse legato alla sostanza organica, non si è mai riscontrato alcun effetto negativo sulle produzioni. In base a queste considerazioni l'EPA ritirò la norma ed emanò nuove disposizioni che prevedevano le seguenti prescrizioni:

1. proibizione dell'uso di biosolidi con contenuto in cromo superiore a 3000 mg/Kg;
2. limitazione nell'applicazione cumulativa di biosolidi nel tempo, dell'apporto complessivo di cromo di 1200 Kg/ha;
3. limitazione a 1200 mg/Kg del contenuto in cromo in prodotti fertilizzanti ottenuti da biosolidi.

In seguito, l'esame dei dati sperimentali sulla eventuale formazione di cromo esavalente nei terreni trattati nel tempo con biosolidi o fanghi di conceria contenenti elevate dosi di cromo trivalente, evidenziò che non si era mai verificata lisciviazione di Cr(VI) nelle acque di falda. Fu allora che venne proposto di cancellare dalla normativa le soglie fissate per il cromo.

Nell'ottobre del 1995 dopo un'accurata valutazione di tutti i dati disponibili, l'EPA concluse che si poteva cancellare ogni limite della concentrazione di cromo dai fertilizzanti. Dei 14 cicli riportati in tabella 7, abitualmente utilizzati dall'EPA per fissare le soglie dei metalli pesanti nei biosolidi, quelli più importanti per il cromo sono il secondo, terzo, settimo, decimo, undicesimo e il quattordicesimo.

L'EPA ha esteso gli stessi criteri ai fertilizzanti ed ammendanti organici.

I fertilizzanti organici ottenuti dai residui di lavorazione delle concerie, ai quali appartengono le categorie del cuoio torrefatto, dei cuoiattoli e del cuoio idrolizzato, sono utilizzati come fertilizzanti organici e come matrici di concimi organo-minerali. Essi infatti contengono almeno il 5% (in genere il 10%) di azoto organico di natura proteica e si comportano come fertilizzanti a lenta cessione. Questi fertilizzanti contengono il 2-3% di cromo totale, sempre in forma trivalente. Un motivo di perplessità era dato dalle asportazioni di cromo da parte delle colture, dimostrando però che il Cr(III) non è presente in quantità apprezzabili nelle piante anche se cresciute in suoli con livelli molto alti di Cr(III) (ANPA, 2002).

In Italia il decreto legislativo n. 99 del 1992 che norma l'applicazione dei fanghi in agricoltura, stabilisce che non esiste alcun limite di cromo nei fanghi usati come ammendanti, cautelativamente, impone che non possano essere applicati fanghi sui terreni che manifestano un potere ossidante nei confronti del cromo in misura superiore ad una certa soglia prefissata, tale limite non deve essere superato utilizzando il test di Bartlett e James.

1.9 Le motivazioni della ricerca

Sulla base di queste problematiche, questo studio si è prefisso di valutare la possibilità di riutilizzo in agricoltura dei fanghi e degli altri sottoprodotti del ciclo conciarario per i quali, oggigiorno non è più possibile la collocazione a discarica come rifiuti. Nel dettaglio si è valutato con le prove su frumento e mais l'opportunità di impiego di un concime organo-minerale NP prodotto a partire dal pellicino integrato, riconosciuto in legge dal DL 7 dicembre 2001. Il pellicino integrato rappresenta il 1° esempio in Italia di riconoscimento della possibilità dell'uso di fanghi (fanghi conciari-proteici) nella realizzazione di fertilizzanti (in questo caso concime organico). Dopo le prove biennali, alla luce di considerazioni economiche (mercato ridotto per questa tipologia di concime, vista la quantità limitata di pellicino disponibile sull'areale italiano) ci si è diretti verso una tipologia di recupero delle rasature e scarti conciari prodotti a valle della conciaratura effettuata con l'uso di solfato di cromo, tali materiali, previa idrolisi alcalina con uso di calce e successiva precipitazione con acido solforico, danno luogo al cosiddetto gesso di defecazione conciarario (GDC) la cui efficacia agronomica è stata valutata con una prova su pomodoro da industria su terreno franco-limoso, a reazione subalcalina con scarsa fertilità agronomica.

1.10 Caratteristiche fisiologiche e morfologiche delle colture coltivate

Il frumento e il mais sono colture con esigenze ambientali diverse, il frumento (*Triticum Aestivum L.*) è un cereale autunno-vernino, con esigenza termica da 0 a 15°C, anche se l'esigenza termica è crescente per le successive fasi fenologiche: per la germinazione e accestimento sono sufficienti 2-3°C, 10°C per la levata, 15°C per la fioritura e 20°C per la maturazione. Il mais (*Zea Mays*) invece, è una pianta a ciclo estivo, non germina e non si sviluppa se le temperature sono inferiori a 10°C, la temperatura ottimale per l'accrescimento è di 22-24°C, per la fioritura di 26°C, è sensibile al freddo specialmente durante i primi stadi di sviluppo ed è una coltura con esigenze idriche elevate, a differenza del frumento che è una pianta a medie esigenze idriche, concentrate soprattutto nel periodo tra la levata e le prime fasi di maturazione; essa teme fortemente, specie nei periodi freddi, il ristagno d'acqua nel terreno a seguito del quale si verificano sviluppo stentato per asfissia radicale e attacchi parassitari; teme inoltre i forti venti e i temporali primaverili in quanto causa di allettamento. Altra differenza sostanziale tra le due colture è l'apparato radicale, quello del frumento è fascicolato, abbastanza superficiale ed è costituito da radici embrionali nelle prime fasi di vita e avventizie all'accestimento, per la natura del suo apparato radicale, il frumento necessita di principi nutritivi facilmente e prontamente assimilabili. Il mais, a differenza del frumento presenta un apparato radicale fascicolato ed espanso, che può raggiungere 1,5-2 m di profondità (Cravedi, 2005).

La pianta del pomodoro (*Lycopersicon esculentum M.*) è una solanacea, famiglia di piante dicotiledoni, di cui fanno parte anche la patata, peperone e la melanzana. Il pomodoro è reputato come una pianta che può essere coltivata in quasi tutti i tipi di terreni, anche se ha un apparato radicale sensibile all'asfissia e teme la siccità, è importante che i terreni siano ben drenati, di buona struttura e con pH compreso tra 5,5 e 8. E' una pianta con elevate esigenze termiche, assai sensibile al gelo, che quindi nei climi temperati-caldi trova la sua stagione di crescita nel periodo estivo. La temperatura minima per la germinazione è di 12 °C, per la fioritura di 21 °C, le temperature più favorevoli all'ingrossamento dei frutti e alla loro maturazione sono 24-26 °C di giorno e 14-16 °C di notte, temperature superiori a 30°C provocano difetti di allegazione o difetti di colorazione e di consistenza dei frutti. L'apparato radicale presenta una forte radice fittonante che ramifica abbondantemente a forma un denso apparato radicale, la massima profondità di radicamento varia da 0,7 a 1,5 metri. Il frutto è una bacca che ha maturazione completa si presenta di colore rosso vivo, con dimensioni e forma molto variabili, presenta un epicarpo liscio e sottile e un mesocarpo polposo e sugoso.

La tipica colorazione del pomodoro è data da due pigmenti presenti nella buccia: il licopene, che è presente in misura dell'87%, ed è ritenuto il responsabile del colore rosso e il β -carotene che,

presente per il 7%, è responsabile del colore giallo. Il licopene e il β -carotene sono due principali carotenoidi, con un'altissima capacità antiossidante cioè sono molecole che proteggono le cellule dai possibili danni provocati dall'ossidazione, specialmente quelli causati dai radicali liberi, i quali possono danneggiare le pareti cellulari causando alterazioni del DNA. Numerosi sono i lavori scientifici (Stahl e Sies, 1996; Cantore et al, 2005; Marković et. al, 2006) che affermano l'importanza del pomodoro, soprattutto per il contenuto in licopene, nell'aiutare a diminuire il rischio di formazioni cancerose del tratto gastro-digestivo, respiratorio, polmoni ed inoltre svolge un'azione protettiva contro i possibili disturbi cardio-vascolari in quanto inibisce i danni ossidativi a carico del colesterolo LDL, ripara i danni a carico della pelle causati dalle radiazioni ultraviolette, così come per la lotta contro l'invecchiamento. Il pomodoro è l'unico alimento, soprattutto quando maturo, che contenga elevate concentrazioni di licopene: 11 mg/100g nella polpa e 54 mg/100g nella buccia. Il β -carotene, invece ha come ruolo primario quello di essere precursore della vitamina A e, come molti carotenoidi, è un potente antiossidante coinvolto anch'esso nella prevenzione dei tumori, malattie cardiovascolari, malattie della pelle e malattie dell'occhio come la cataratta; il pomodoro contiene significative quantità di β -carotene, maggiori di 4 mg/100g di peso fresco (Povero e Perata, 2008).

I processi termici cui sono normalmente sottoposti gli alimenti per migliorarne la conservabilità, la palatabilità e la salubrità microbiologica, ammorbidiscono le pareti cellulari così che i carotenoidi vengono meccanicamente separati e quindi resi maggiormente disponibili per l'assorbimento. E' stato inoltre dimostrato (Bugianesi et al, 2004) che un trattamento termico prolungato porta alla formazione di isomeri *cis* dei carotenoidi e tale isomerizzazione può favorire l'assorbimento dei carotenoidi a livello intestinale. Altro fattore critico per l'assorbimento dei carotenoidi è la presenza di grassi, infatti il loro assorbimento avviene parallelamente a quello delle sostanze grasse per cui la presenza di queste ultime a livello gastrico favorisce l'estrazione dei carotenoidi dalla matrice alimentare ad a livello intestinale l'escrezione degli acidi biliari; di conseguenza migliora l'assorbimento dei carotenoidi. Per questo motivo materie prime ricche in carotenoidi che vengono cotte in presenza di grassi sono il veicolo ideale per far superare a queste molecole lipofile la barriera intestinale, mentre un basso assorbimento di carotenoidi viene riscontrato dall'uso di verdure crude (Fogliano e Vitaglione, 2005).

Per questi motivi non è escluso che in futuro i derivati industriali del pomodoro possano assumere un ruolo ben più significativo, poiché ai tradizionali aspetti organolettici, si aggiungono effetti benefici nella prevenzione di importanti patologie diffuse nel mondo moderno.

Parte sperimentale

2. MATERIALI E METODI

2.1 Obbiettivi

Gli obbiettivi perseguiti nel presente studio sono stati essenzialmente due:

1. Valutazione della possibilità di utilizzare di fanghi conciari e dei prodotti di calcinaio (pelo e tessuti epiteliali e sottocutanei) quali matrici organiche (pellicino integrato) per la produzione di concimi organo-minerali; tale valutazione è stata effettuata con l'utilizzo di un concime organo-minerale NP, prodotto a partire da pellicino integrato, con prove biennali di campo su colture di mais e frumento;
2. valutazione dell'efficacia agronomica, sia fertilizzante che ammendante, di un sottoprodotto del ciclo conciario denominato gesso di defecazione conciario (GDC), costituito essenzialmente da solfato di calcio precipitato; il prodotto è stato ottenuto in seguito ad idrolisi alcalina di rasature del ciclo della concia delle pelli, mediante trattamento con calce e successiva precipitazione mediante acido solforico. Tale valutazione è stata effettuata con una prova annuale di campo su coltura di pomodoro da industria.

Schematicamente le prove saranno riportate e commentate nel seguente ordine cronologico di svolgimento:

1° ANNO: prova su frumento

2° ANNO: prova su mais

3° ANNO: prova su pomodoro

2.2 I materiali impiegati

2.2.1 Il concime organo-minerale NP

Per la realizzazione del concime organo-minerale NP utilizzato nelle prove su mais e frumento si è partiti dal pellicino integrato ottenuto a partire da due sottoprodotti-base del ciclo della concia delle pelli: il pellicino ed i fanghi proteici.

Il pellicino è ottenuto durante il processo di calcinazione (trattamento della pelle e del pelo con calce e solfuro di calcio per permettere il distacco dell'epitelio e l'allentamento del tessuto sottocutaneo) in cui si effettua la filtrazione del bagno e la pressatura del pellicino risultante, attraverso torchio meccanico.

I fanghi proteici rappresentano un residuo, derivante da fanghi secondari ottenuti previo trattamento biologico dei bagni esausti del ciclo conciarario, i quali fanghi sono poi ispessiti e nastropressati; essi risultano stabilizzati in quanto subiscono un processo esotermico aerobico.

Il pellicino integrato è stato ottenuto miscelando il 30% in peso dei fanghi proteici con il 70% in peso di pellicino; la miscela è stata sottoposta a processo di compostaggio con le fasi di fermentazione e maturazione in cumulo, in cui per almeno 5-6 giorni le temperature massime sono risultate di 55°C; al termine di questo processo il pellicino integrato è stato essiccato. Le analisi chimiche sono riportate in **Tabella 9**.

Tabella n. 9. Pellicino integrato. Valori dei principali parametri chimici e microbiologici.

Parametri	Valore	U.M.	Limiti di Legge
pH	8,0		
Umidità	20,5	%	
Residuo secco	79,5		
Azoto totale (N tot)	4,3	%	min 4 %
Azoto organico di origine biologica (N org)	4,2	%	
Azoto organico solubile (N sol)	0,33	%	
Azoto ammoniacale (N-NH ₄)	0,1	%	
Carbonio organico totale (TOC)	248	g kg ⁻¹	min 20%
Carbonio estraibile totale (TEC)	166	g kg ⁻¹	
Carbonio organico umificato C _(HA+FA)	61,1	g kg ⁻¹	
Grado di umificazione DH*	36,9	%	
Tasso di umificazione HR**	24,6	%	
Indice di umificazione HI***	1,71		
C/N	5,76		max 8
Fosforo totale (P)	1550	mg kg ⁻¹	
Potassio totale (K)	1070	mg kg ⁻¹	
Zinco totale (Zn)	112,7	mg kg ⁻¹	
Rame totale (Cu)	40,9	mg kg ⁻¹	
Cromo totale (Cr t)	1,97	%	
Cromo esavalente (Cr VI)	< 0,4	mg kg ⁻¹	
Cadmio totale (Cd)	< 0,1	mg kg ⁻¹	
Piombo totale (Pb)	< 0,3	mg kg ⁻¹	
Nichel totale (Ni)	30,4	mg kg ⁻¹	
<i>Salmonelle ssp</i>	Assente in 25 g		
<i>Coliformi fecali</i>	7	MPN/g	
<i>Streptococchi fecali</i>	< 0,3	MPN/g	
<i>Staphylococcus aureus</i>	Assente in 0,01 g		

I valori sono espressi sul t.q.

*DH % = $100 \cdot C_{(HA+FA)} / TEC$; **HR % = $100 \cdot C_{(HA+FA)} / TEC$; ***HI = $(TEC - C_{(HA+FA)}) / C_{(HA+FA)}$

A commento si può dire che il pellicino integrato presenta una buona dotazione di azoto (4,3% N tot sul t.q. di cui 4,2% di natura organica), un contenuto di Corg di circa 24% e un valore del rapporto C/N circa 6. Esso rientra nei requisiti di legge (D.L. 7 dicembre 2001) per il pellicino integrato che

prevede valori soglia minima di 4% per l'N e 20% per il Corg e soglia massima di 8 come rapporto C/N. Inoltre anche la quota di sostanza secca era buona (79,5%), il che lo rende un materiale palabile e poco putrescibile se così distribuito in campo. Bassi sono i valori dei metalli pesanti; per il cromo a fronte di una quota totale di 1,97% , il valore della concentrazione di Cr(VI) presente era inferiore a 0,5 mg/kg (limite previsto dalla legge per l'accettabilità del prodotto); l'analisi microbiologica ha evidenziato assenza di *Salmonella* e *Staphylococcus aureus* e valori molto bassi di *Coliformi fecali* (7 MPN/g) e di *Streptococchi fecali* (<0,3 MPN/g); il prodotto evidenziava scarsa stabilità chimica in virtù dei bassi valori dei parametri grado di umificazione (DH = 36.9%) e tasso di umificazione (HR = 24.64%) e dal valore elevato dell'indice di umificazione (HI = 1,71). A partire dal pellicino integrato è stato scelto di realizzare un concime organo-minerale NP (titolo previsto 14- 11- 0) tramite miscelazione (p/p) di pellicino integrato (40%), DAP (25%), urea (5%) e solfato d'ammonio (30%). Tale concime avrebbe dovuto contenere l' 88,4% di azoto inorganico (con 6 unità di N da solfato ammonico, 2,3 unità da urea e 4,5 unità da DAP) e l' 11,6% di azoto organico (1,68 unità di N da pellicino integrato) sul totale. Il prodotto finale dall'analisi ha mostrato un titolo inferiore (titolo 10- 10- 0) a quello teorico , con valori più bassi per N e P; ciò è stato probabilmente dovuto a problemi tecnici occorsi nella fase di miscelazione dei vari componenti ai fini della pellettizzazione finale. Le analisi chimiche sono riportate in **tabella n. 10**.

Tabella n. 10. Concime organo-minerale NP. Valori dei parametri chimici.

Parametri	Valore	U.M.	Limiti di Legge
pH	6,08		
Umidità	10,3	%	
Residuo secco	89,7	%	
Azoto totale (N tot)	10	%	min 12 %
Azoto organico di origine biologica (N org)	1,16	%	min 1,0 %
Carbonio organico totale (TOC)	149	g kg ⁻¹	min 7,5 %
Carbonio estraibile totale (TEC)	82	g kg ⁻¹	
Carbonio organico umificato C _(HA+FA)	18	g kg ⁻¹	
Grado di umificazione DH*	22	%	
Tasso di umificazione HR**	12	%	
Indice di umificazione HI***	3,64		
Fosforo totale (P ₂ O ₅)	10	%	
Potassio totale (K ₂ O)	0,5	%	
Calcio (CaO)			min 8 %
Zolfo (SO ₃)			min 5 %
Zinco totale (Zn)	87,6	mg kg ⁻¹	
Rame totale (Cu)	22,9	mg kg ⁻¹	
Cromo totale (Cr)	6696	mg kg ⁻¹	
Cromo esavalente (Cr VI)	< 0,4	mg kg ⁻¹	
Cadmio totale (Cd)	1,26	mg kg ⁻¹	
Piombo totale (Pb)	< 0,3	mg kg ⁻¹	
Nichel totale (Ni)	10,7	mg kg ⁻¹	
<i>Indice respirometrico dinamico (IRD)</i>	26,02	mg O ₂ g C ⁻¹ h ⁻¹	

I valori sono espressi sul t.q.
 *DH % = 100·C_(HA+FA)/TEC; **HR % = 100·C_(HA+FA)/TEC; *** HI = (TEC- C_(HA+FA))/ C_(HA+FA)

A commento di tali dati si può dire che il concime organo minerale NP mostra un titolo finale di 10-10-0 invece di quello (14-11-0) previsto inizialmente; qui l'azoto minerale ha 6 unità da solfato ammonico (30%) + 2,3 unità da urea (5%) + 4,5 unità da DAP (25%); l'azoto organico 1,68 unità da pellicino integrato. La quota dell'azoto organico sul totale è dell'11,6%; la restante quota (88,4%) è di natura inorganica.

Il concime NP presenta un titolo in N del 10% con 1,16% di N di origine biologica, 14,9% di Corg e rientra nella classe dei concimi organo minerali NP, ai sensi della legge 748/84 e successive integrazioni (D.L. 29 aprile 2006, n. 217, comma 6.2), che stabilisce il titolo minimo per Ntot del 12%, Norg 1%, contenuto di calcio totale espresso come CaO di 8%, zolfo totale espresso come SO₃ del 5%.

Il concime inoltre mostra bassi valori dei metalli pesanti mentre, elevato è il valore di Cr totale, dell'ordine di 6696 mg/kg; l'analisi del Cr esavalente (utilizzo del metodo che prevede estrazione in acqua con un rapporto = 1: 20 (campione : acqua) e determinazione del Cr (VI), sulla soluzione filtrata mediante reazione colorimetrica con *s*-difenilcarbazide, per via spettrofotometrica a 540 nm)

ha fornito valori più bassi dei limiti di rivelabilità strumentali ($< 0,4$ mg/kg). Pertanto si esclude la presenza della forma esavalente del cromo nel concime impiegato.

Scarsa appare la stabilità chimica come attestato dai bassi valori dei parametri grado di umificazione (DH = 22%) e tasso di umificazione (HR = 12%) e dall' elevato valore dell'indice di umificazione (HI = 3,64). Valori di HI $< 0,5$ sono infatti associati a substrati umificati (estratti di terreno, torbe umificate, compost maturi), mentre valori di HI > 1 sono assegnati a materiali poco o nulla umificati (compost e fanghi non maturi, concimi organici) (De Nobili et al. 1989).

Scarsa appare la stabilità biologica; quest'analisi è stata eseguita con la tecnica della respirometria dinamica, che valuta la quantità di ossigeno svolto sotto condizioni controllate (Adani et al. 2002). Il valore di $26,02$ mg O₂/g C h indica che la matrice utilizzata per le prove è poco stabile biologicamente e quindi facilmente degradabile; la soglia minima per la stabilità biologica, misurata secondo questa tecnica, si attesta attorno a valori di 500 - 1000 espressi come mg O₂ g C⁻¹ h⁻¹.

2.2.2 Il gesso di defecazione conciario (GDC)

Il gesso di defecazione in studio è essenzialmente costituito da solfato di calcio precipitato; il prodotto è stato ottenuto in seguito ad idrolisi alcalina di rasature del ciclo della concia delle pelli, mediante trattamento con calce e successiva precipitazione mediante acido solforico. Considerando che allo stadio di rasature è stato già effettuato il trattamento con sali di cromo, il prodotto finito contiene elevate quantità di cromo totale (circa il 5,0% sulla sostanza secca). Le analisi complete del gesso oggetto delle prove sono riportate in **Tabella n. 11**.

Tabella n. 11. Gesso di defecazione conciaro (GDC). Valori delle analisi chimiche.

parametri	Valore sul t.q	Valore sulla SS	U.M.	Limiti di Legge
<i>pH</i>	10,6 °			
<i>Umidità</i>	72,7 ^		%	
<i>Residuo secco</i>	27,3 ^		%	
<i>Ceneri</i>	14,8 ^	54,2 ^	%	
<i>Sostanza organica</i>	9,9 ^	36,4 ^	%	
<i>Conduttività elettrica</i>	3,6 °		dS m ⁻¹	
<i>Azoto totale (N tot)</i>	1,7 ^	6,3 ^	%	Min 1%
<i>Azoto ammoniacale (N-NH₄⁺)</i>	0,006 ^	0,02 ^	%	
<i>Azoto nitrico (N-NO₃⁻)</i>	0,01°	0,03°	%	
<i>Azoto organico</i>	1,7 ^	6,2 ^	%	
<i>Carbonio organico totale (TOC)</i>	5,8 ^	21,4 ^	%	
<i>Rapporto C/N</i>	3,4 ^	3,4 ^		
<i>Fosforo totale (P)</i>	0,1 °	0,3 °	%	
<i>Potassio totale (K)</i>	60 °	238 °	mg kg ⁻¹	
<i>Zolfo totale (SO₃)</i>	4,74 ^	17,48 ^	%	Min 15 %
<i>Sodio totale (Na)</i>	0,06 °	0,23 °	%	
<i>Magnesio totale (Mg)</i>	0,10 °	0,39 °	%	
<i>Calcio totale (CaO)</i>	5,87 ^	21,55 ^	%	Min 20 %
<i>Ferro totale (Fe)</i>	252 ^	924 ^	mg kg ⁻¹	
<i>Manganese totale (Mn)</i>	12,3 ^	45 ^	mg kg ⁻¹	
<i>Zinco totale (Zn)</i>	2,2 ^	8,3 ^	mg kg ⁻¹	
<i>Rame totale (Cu)</i>	1,9 ^	7,0 ^	mg kg ⁻¹	
<i>Cromo totale (Cr)</i>	14305 ^	52400 ^	mg kg ⁻¹	
<i>Cromo esavalente (Cr VI)</i>	n.d.	n.d.		
<i>Cadmio totale (Cd)</i>	0,03 ^	0,1 ^	mg kg ⁻¹	
<i>Piombo totale (Pb)</i>	0,8 ^	3,0 ^	mg kg ⁻¹	
<i>Nichel totale (Ni)</i>	1,4 ^	5,3 ^	mg kg ⁻¹	
<i>Alluminio totale (Al)</i>	99 °	373 °	mg kg ⁻¹	
<i>Cobalto totale (Co)</i>	2,5 °	9,6 °	mg kg ⁻¹	

° dati forniti da Di.S.T.A. (Univ di Bologna); ^ dati forniti da SICIT 2000 S.p.A.

n.d. = non determinato

A commento dei dati sul gesso si può dire che esso presenta una buona dotazione in azoto totale (1,7% sul t.q. e 6,3% su SS, quasi completamente in forma organica) il che lo rende paragonabile, per questo parametro, ad un letame maturo; invece il valore del Corg (5,8% sul t.q.) è troppo basso per poterlo assimilare ad un letame maturo. Buone risultano le quantità di zolfo totale (17,48% sul SS) e calcio totale (21,55% su SS) che ne fanno un utile apporto di questi nutrienti al terreno agrario. Ai sensi della Legge 748/84 e successive integrazioni (D.L. 29 aprile 2006, n. 217) esso rientra nei correttivi calcici e magnesiaci (sezione 2.1; All. 3) con titolo minimo di Ca espresso come CaO: 20% sul secco, buone le quantità di zolfo totale espresso come SO₃: 15% sul secco e N totale: 1% sul secco di cui almeno la metà in forma organica. Bassi risultano in generale i contenuti dei metalli, eccezione fatta per il Cromo totale (circa 14000 mg kg⁻¹ sul t.q.). Il gesso presenta

elevata umidità (> 70%) che lo rende materiale poco palabile nelle operazioni di distribuzione in campo.

2.3 Il terreno delle prove a frumento e a mais

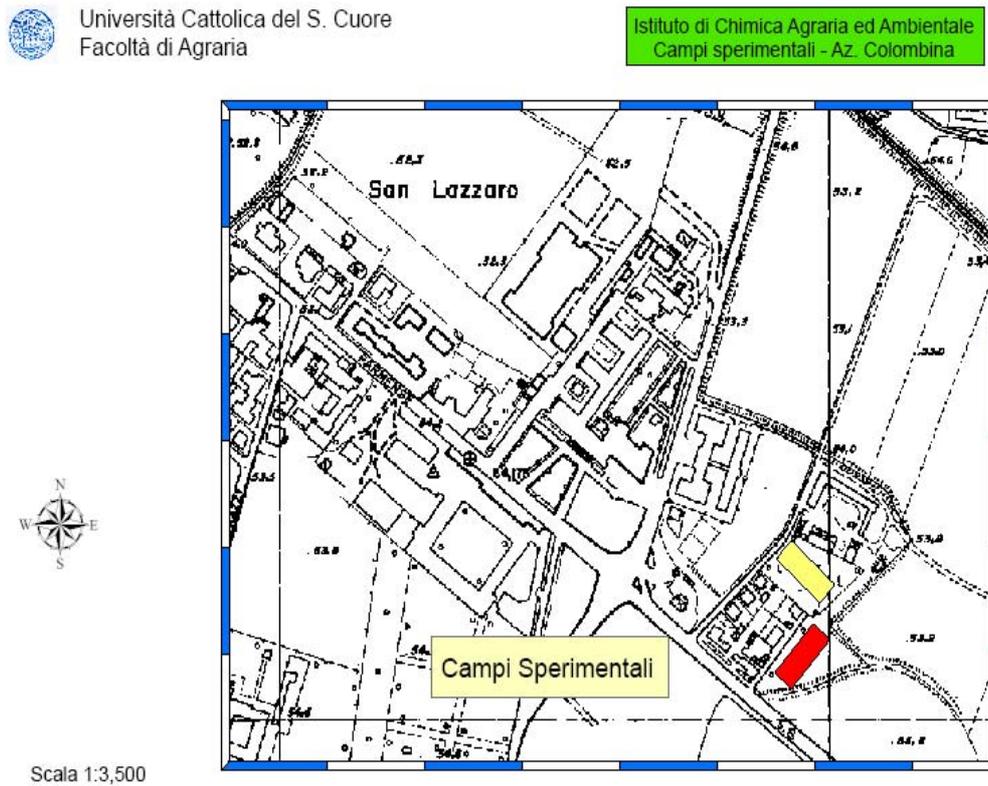
Il suolo della prova fa parte di terreni di un'azienda denominata "Colombina", annessa alla Facoltà di Agraria, S. Lazzaro (Pc) e sita sul lato sinistro della via Emilia (direzione Parma), presenta un'estensione di 2000 m², situandosi tra la medesima ed il fiume Po. Facendo riferimento al catalogo interinale dell'Emilia Romagna (www.regione.emilia-romagna.it/cartpedo), livello di dettaglio 1:250.000, il suolo in oggetto appartiene all'unità cartografica 3Cb che comprende suoli pianeggianti, con pendenza che varia tipicamente da 0,2 a 1%, molto profondi, a tessitura media, ghiaiosa; a buona disponibilità di ossigeno; non calcarei; neutri o debolmente alcalini. Essi si sono formati, alcune migliaia di anni fa, su sedimenti fluviali a tessitura media, con deposizione di ghiaie. Mostrano evidenze di alterazione di minerali primari, con decarbonatazione completa degli orizzonti superficiali e profondi; il loro caratteristico colore rossastro è connesso alla cristallizzazione degli ossidi di ferro, liberati in seguito a processi di alterazione.

Considerando il livello di dettaglio 1:50.000 il suolo in oggetto appartiene alla delineazione 472 (suoli "Confine con tessitura franca argillosa limosa). Questi suoli presentano le seguenti caratteristiche: sono poco profondi, gli orizzonti superficiali sono non calcarei o scarsamente calcarei, vanno da debolmente acidi a moderatamente alcalini ed a tessitura franca argillosa limosa con scheletro ghiaioso da assente a comune. Gli orizzonti profondi vanno da non calcarei a molto scarsamente calcarei, da neutri a debolmente alcalini ed a tessitura da media a moderatamente fine con scheletro ghiaioso da abbondante a molto abbondante. Presentano caratteristiche chimiche equilibrate (pH, C.S.C, saturazione in basi e contenuto in carbonati), che favoriscono i processi di assorbimento e scambio degli elementi nutritivi. Dal punto di vista agroambientale, il loro comportamento è condizionato dalla bassa capacità di trattenere e/o degradare gli elementi inquinanti sia presenti in forma inorganica (metalli pesanti) che in forma organica.

Ulteriori elementi di rischio nei confronti di ricevere fanghi di depurazione e/o liquami zootecnici sono costituiti dalla presenza di orizzonti ghiaiosi a bassa profondità e dalla possibilità di formazione di crosta superficiale, che può determinare scorrimento superficiale e trasporto di inquinanti verso corpi idrici di superficie. Rientrano negli *Udic Haplustepts loamy skeletal, mixed, superact, mesic*, secondo la classificazione Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 2003) e *Chromi Endoskeletal Cambisols* secondo la classificazione WRB (1998).

La **figura 13** individua l'area e la posizione di entrambi i campi sperimentali; il rettangolo giallo rappresenta il campo utilizzato per la prova a mais, mentre quello rosso, il campo utilizzato per la prova a frumento. Entrambi i campi appartengono alla stessa delineazione (472) anche se il campo a frumento presenta una tessitura franca ed è più ghiaioso rispetto a quello di mais che mostra una tessitura franca-limosa-argillosa.

Figura 13. Cartina raffigurante i campi sperimentali



2.4 PROVA A FRUMENTO

2.4.1 Caratteristiche chimico-fisiche del terreno

Prima della prova a frumento sono state condotte le analisi chimico-fisiche del terreno, effettuate in accordo con il D.M 13/09/1999 “Approvazione dei Metodi Ufficiali di analisi chimica del suolo”, G.U.R.I n. 248 del 21 ottobre 1999. Suppl.Ord. I metodi utilizzati sono riportati in **tabella 12**.

Tabella 12. Elenco dei metodi di analisi adottati secondo i Metodi Ufficiali della G.U.R.I 1999.

Analisi	Metodo	
pH	Met Uff GURI det grado di reazione	Met III.1
C organico	Met Uff GURI det C org Walkley Black	Met VII.3
Azoto totale	Met Uff GURi N tot per distillazione Kjeldahl	Met XIV.3
Fosforo ass	Met Uff GURI P assimilabile (metodo Olsen)	Met XV.3
Potassio scamb	Determinazione basi di scambio con bario cloruro e trietatanolammina	Met. XIII.5
CSC	Determinazione C.S.C con bario cloruro e trietanolammina	Met XIII.2
Tessitura	Met Uff GURI granulom per setacc a umido metodo della pipetta	Met II.5
CaCO ₃ tot	Met Uff GURI det del “calcare totale”	Met V.1
Metalli totali	Met interno con HNO ₃ /HCl 1:3	
Metalli assimil	Met Uff GURI Det estraz con DTPA pH 7,3	Met XII.1
Cr labile	Met Uff GURI indice di disponibilità fraz “labile” di cromo	Met XII.5

L’esito delle analisi chimico-fisiche è mostrato nelle **tabelle 13 e 14**.

Tabella 13. Principali parametri chimico-fisici del terreno a frumento

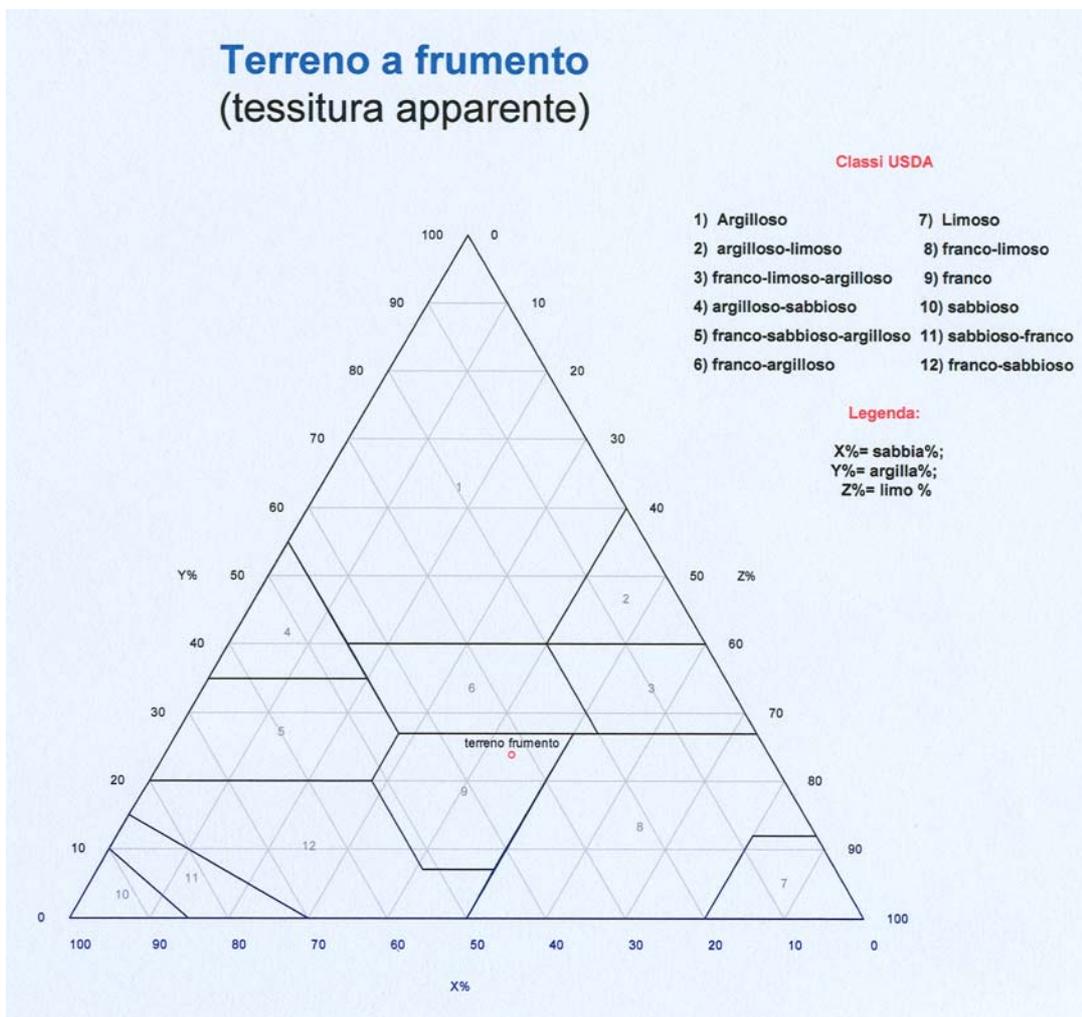
Parametri analitici	UM	valore
pH in acqua		7,82
scheletro	%	15,7
Tessitura apparente		
Sabbia (50-2000 µm)	g kg ⁻¹	324
Limo (2-50 µm)	g kg ⁻¹	439
Argilla (0-2 µm)	g kg ⁻¹	238
Classe tessiturale (secondo USDA)		franco
N totale	N g kg ⁻¹	1,72
Fosforo assimilabile	P mg kg ⁻¹	47
Potassio scambiabile	K mg kg ⁻¹	186
C org	g kg ⁻¹	17
Sostanza organica	%	2,95
C.S.C.	cmol ₍₊₎ kg ⁻¹	14,5
Calcare totale	g/kg	26,6

I valori (espressi sul secco all’aria) rappresentano la media di 16 lotti di suolo.

Il terreno presenta una reazione subalcalina, una più che sufficiente dotazione di azoto ed un elevato contenuto di sostanza organica; il contenuto di carbonati è basso e la capacità di scambio cationico è media; il rapporto tra il potassio scambiabile e la C.S.C è medio. Il terreno pertanto presenta le caratteristiche dei suoli del sottogruppo 3Cb unitamente ad un alto grado di fertilità naturale.

Ai fini della tessitura esso può essere classificato come un suolo franco secondo USDA (vedere **Figura 14**).

Figura 14: Suolo della prova a frumento nel triangolo USDA.



In **tabella 14** vengono riportati i contenuti medi dei metalli totali ed assimilabili nel terreno prima della prova.

Tabella 14. Contenuti medi (mg/kg) dei metalli totali e assimilabili nel terreno.

Parametri analitici	UM	valore
Zn tot	mg kg ⁻¹	190
Pb tot	mg kg ⁻¹	53
Cd tot	mg kg ⁻¹	0,746
Ni tot	mg kg ⁻¹	201
Cr tot	mg kg ⁻¹	334
Cu tot	mg kg ⁻¹	79
Zn DTPA	mg kg ⁻¹	6,59
Pb DTPA	mg kg ⁻¹	7,14
Cd DTPA	mg kg ⁻¹	0,181
Ni DTPA	mg kg ⁻¹	1,57
Cu DTPA	mg kg ⁻¹	11,2
Cr labile	mg kg ⁻¹	5,43
Cr (VI) Test di Bartlett & James	µmoli	0,26

I valori (espressi sul secco all'aria) rappresentano la media di 16 lotti di suolo.

Il contenuto medio dei metalli pesanti indagati evidenzia valori elevati per nichel e cromo; ciò è dovuto essenzialmente alla costituzione della matrice litologica, che formatasi alcune migliaia di anni fa dall'alterazione di complessi ofiolitici, siti a monte e ricchi dei due elementi, ha determinato in alcuni terreni della pianura piacentina, e specificatamente quelli siti tra gli alvei dei fiumi Trebbia e Nure, come è qui il caso, elevate concentrazioni di Ni e Cr (vedi **Figura 15 e 16**). Tali figure mostrano le distribuzioni di Ni e Cr per la pianura piacentina, dove in prossimità del capoluogo (area delle prove sperimentali) tali valori rientrano nel range 113- 280 µg/g (Arpa Eccellenza Suolo sezione di Piacenza). Tali elementi però sono in una forma chimica di ossidi, quindi poco mobili e poco o nulla pericolosi per l'ambiente. Le concentrazioni degli altri metalli rientrano nei valori medi osservati per il territorio nazionale. Il test di Bartlett & James sulla possibile presenza di forme di cromo (Cr VI) ha dato esiti negativi.

Figura 15. Distribuzione delle concentrazioni di Ni (mg/kg) nei suoli della pianura piacentina compresi negli alvei dei fiumi Trebbia e Nure. (per gentile concessione di ARPA sez. Piacenza dott. Nassisi)

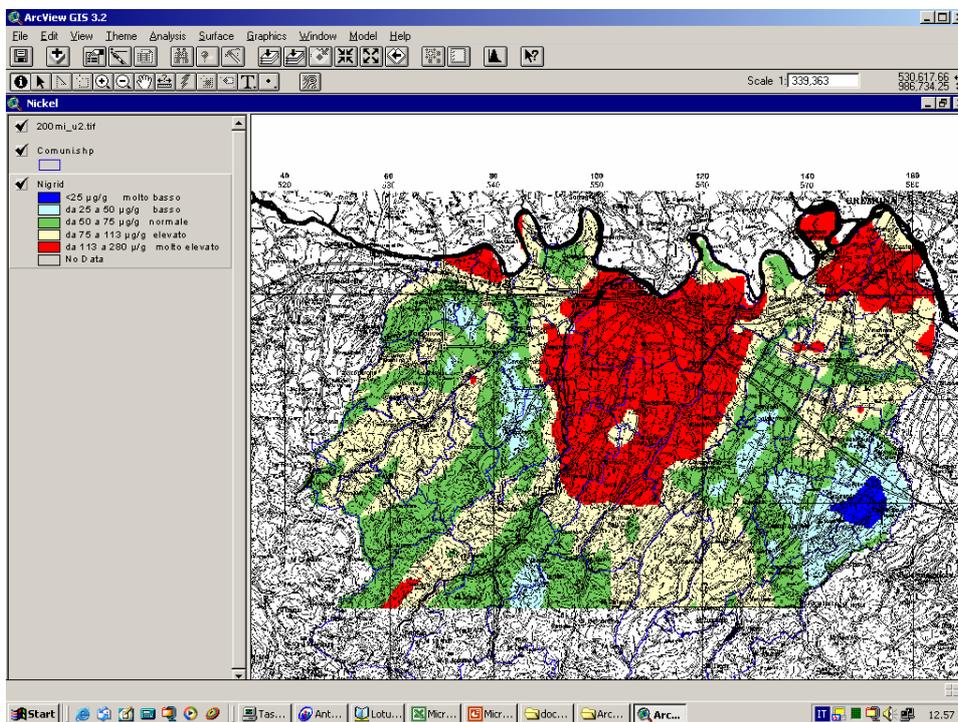
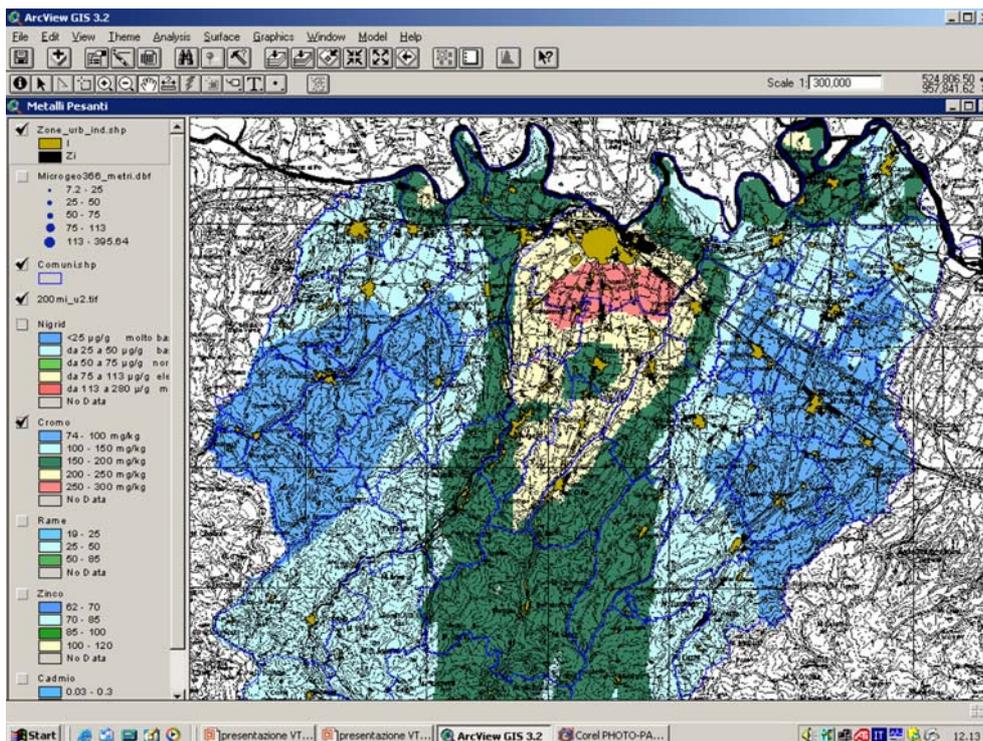


Figura 16. Distribuzione delle concentrazioni di Cr (mg/kg) nei suoli della pianura piacentina compresi negli alvei dei fiumi Trebbia e Nure. (per gentile concessione del dott. Nassisi ARPA sez. Piacenza)



2.4.2 Il piano sperimentale e le pratiche agronomiche

2.4.2.1 Piano di concimazione

Per il piano sperimentale è stato scelto un disegno a blocchi completamente randomizzati (RCBD design) allo scopo di minimizzare la variabilità spaziale del suolo.

Il piano sperimentale prevedeva tre tesi: minerale, organo-minerale e testimone, con quattro replicazioni l'una e le parcelle hanno un'area totale di 70 m², disposte in quattro blocchi.

Le dosi degli apporti di elementi nutritivi (N, P e K) sono mostrate in **tabella 15**.

Tabella 15. Dosi di concimazioni per la coltura di frumento

TESI	IMPIANTO			COPERTURA	
	Elem	Dosi kg/ha	Tipo di concime e dose	Elem	Tipo di concime e dose
TEST	N	0		N	0
	P ₂ O ₅	180	180 kg/ha P ₂ O ₅ /ha come perfosfato minerale (20% P ₂ O ₅)	P ₂ O ₅	0
	K ₂ O	140	140 kg K ₂ O/ha come cloruro potassico (60% K ₂ O)	K ₂ O	0
MIN	N	180	70,7 kgN/ha come DAP (18 N%-46 P ₂ O ₅ %); 55 kgN/ha come solfato ammonico (20%N)	N	64 kgN/ha come urea (46%N) 0
	P ₂ O ₅	180	180 kg P ₂ O ₅ /ha come DAP (18 -46)	P ₂ O ₅	0
	K ₂ O	140	140 kg K ₂ O/ha come cloruro potassico (60% K ₂ O)	K ₂ O	0
ORG-MIN	N	180	180 kgN/ha come concime NP (10%N)	N	0
	P ₂ O ₅	180	180 kg P ₂ O ₅ /ha come concime NP (10% P ₂ O ₅)	P ₂ O ₅	0
	K ₂ O	140	140 kg K ₂ O/ha come cloruro potassico (60% K ₂ O)	K ₂ O	0

Con il concime organo-minerale sono stati apportati le seguenti quantità di C_{org} e Cr:

- 268 kg C_{org}/ha cioè 1,88 kg C_{org}/parcella
- 12 kg Cr/ha cioè 0,080 kg Cr/parcella;

2.4.2.2 Operazioni colturali

Le operazioni colturali effettuate durante la prova, con impiego di frumento tenero (var. *Enesco*), sono di seguito elencate:

- prelievi di terreno prima della prova 22 ottobre 2003
- erpicatura 25 ottobre 2003
- distribuzione dei concimi NP e dei concimi minerali 27-28 ottobre 2003

- semina frumento 14 novembre 2003
- distribuzione del concime azotato (urea) in copertura 15 aprile 2004
- raccolta del frumento 2 luglio 2004

Durante la prova non è stato effettuato diserbo. Alla raccolta sono stati stimati alcuni parametri produttivi quali il peso verde di granella e paglia, valutando le produzioni areali della passata effettuata dalla macchina mietitrebbiatrice parcellare e riportando poi il dato alla parcella (70 m²) e successivamente all'ettaro.

Su aliquote di campioni freschi (verdi) di paglia e granella sono state valutate l'umidità per essiccazione in stufa a 70-75°C. Tali aliquote sono state utilizzate per le successive determinazioni chimiche di laboratorio, che hanno richiesto la macinazione dei campioni con mulini appositi (mulino Wiley Mill per diametri di 1-2 mm e mulino planetario con biglie in agata per frazioni più fini con diametro di 0,2 mm idonee per analisi del Cromo)

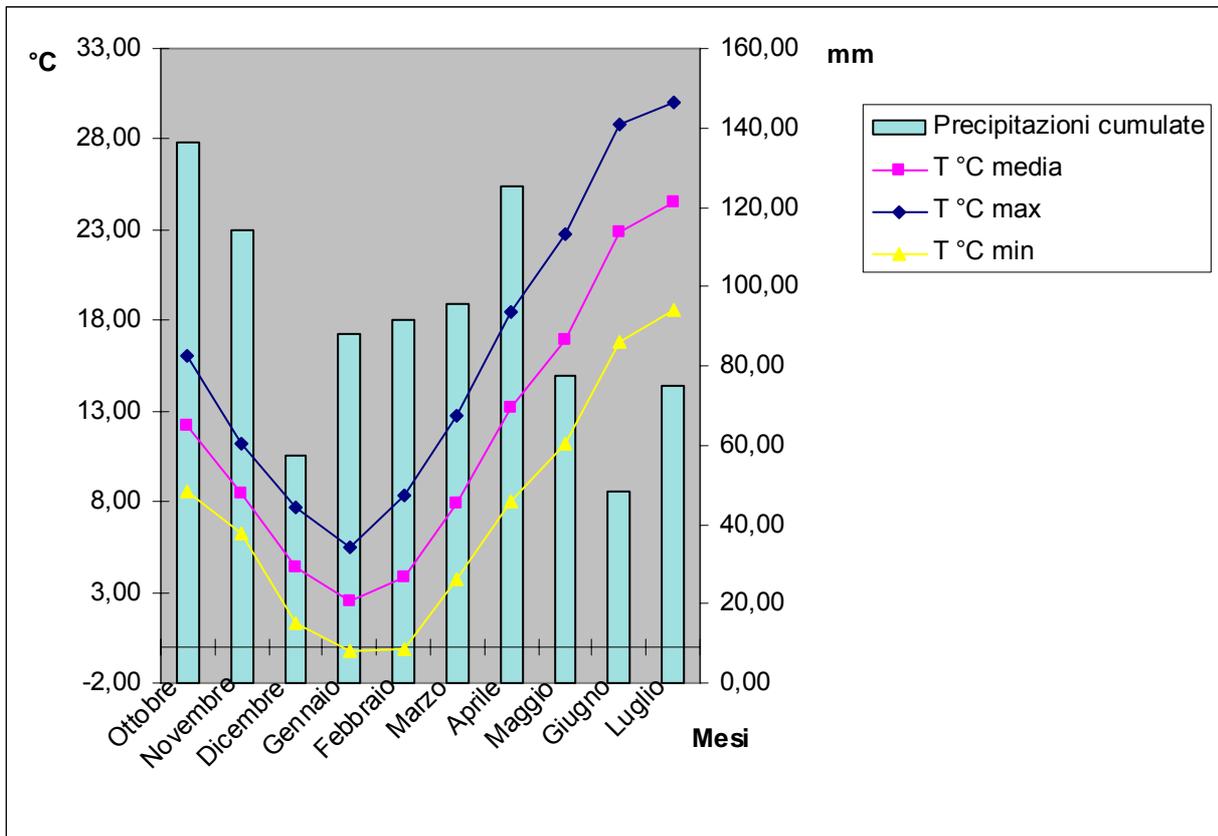
Per la granella sono stati inoltre misurate le seguenti grandezze: peso di 1000 cariossidi e peso ettolitrico, con bilancia apposita, gentilmente messa a disposizione dall'Istituto di Agronomia della Facoltà di Agraria, UCSC Piacenza. Dopo la raccolta è stato effettuato il campionamento del terreno nelle singole parcelle per l'effettuazione delle analisi chimiche relative.

I dati agrometeorologici del periodo della prova (ottobre 2003 a luglio 2004) sono stati forniti dall'Osservatorio Alberini e sono riportati in **tabella 16** e nel **grafico 6**.

Tabella 16. Dati delle medie mensili e decadiche delle temperature e piovosità per il periodo di prova (ottobre 2003 a luglio 2004)

Mesi	Decadi	T medie (°C)	T max (°C)	T min (°C)	Precipitazioni cumulate (mm)
Ottobre	1	16,45	21,16	12,22	23,20
	2	12,68	16,41	8,82	17,80
	3	7,55	10,60	4,59	95,20
media		12,2	16,1	8,5	136,20
Novembre	1	8,3	12,7	5,2	51,2
	2	7,2	9,5	5,1	13,6
	3	9,8	11,4	8,3	49,2
media		8,43	11,20	6,20	114,00
Dicembre	1	7	9,5	4,6	19,80
	2	4,6	8,6	1	0,20
	3	1,5	4,9	-1,6	37,60
media		4,35	7,66	1,33	57,60
Gennaio	1	1,9	4,6	-0,3	30,0
	2	4,1	7,7	0,6	52,2
	3	1,4	4,0	-1,1	5,6
media		2,46	5,44	-0,25	87,80
Febbraio	1	5,3	12	-0,3	0,4
	2	3,8	8,8	-0,4	40,4
	3	2,3	4,4	0,5	50,6
media		3,79	8,39	-0,08	91,40
Marzo	1	3,8	8,2	0,1	22,40
	2	10,3	15,6	5,5	26,20
	3	9,8	14,5	5,6	46,80
media		7,95	12,78	3,74	95,40
Aprile	1	12	17,5	6,5	20,40
	2	11,5	16	7,7	36,20
	3	16,1	22	9,8	68,60
media		13,20	18,50	8,00	125,20
Maggio	1	13,7	18,3	9,5	70,80
	2	18,6	25,4	12,1	1,00
	3	18,5	24,5	12,0	5,60
media		16,93	22,73	11,20	77,40
Giugno	1	22,2	28,4	16,1	6,8
	2	22,5	28,8	16,5	41,4
	3	23,9	29,2	18,1	0,0
media		22,86	28,80	16,86	48,20
Luglio	1	24,6	29,8	19,3	2,2
	2	23,6	29,4	17,1	24,8
	3	25,3	31,0	19,5	48,0
media		24,51	30,08	18,63	75,00

Grafico 6. Temperature medie, massime, minime e precipitazioni totali nel periodo ottobre 2003-luglio 2004.



2.5 Preparazione dei campioni e analisi chimiche

2.5.1 Preparazione del campione

I campioni pervenuti al laboratorio sono stati sottoposti a:

suoli

- Essiccazione all'aria
- Macinazione a:
 - 2 mm, al fine di separare la terra fine da sottoporre all'analisi
 - 0.5 mm, da utilizzare in quei metodi che prevedono l'impiego di quantità di campione inferiore a 2 g
 - 0.2 mm, per la mineralizzazione dei campioni con sistema chiuso (forno a microonde)

vegetali:

- Essiccazione a 60 °C in stufa ventilata
- Macinazione a 2 mm
- Macinazione a 0,2 mm

2.5.2 Analisi chimiche

Si sono effettuate analisi chimiche su campioni di suolo prima e dopo la prova e su materiale vegetale quale paglia e granella di frumento per determinare:

suoli

- pH in acqua
- Azoto totale (metodo Kjeldhal)
- Carbonio organico (metodo Walkley Black)
- Cromo totale con acqua regia + HF
- Cromo disponibile (indice di disponibilità per il cromo)
- Potere ossidante del suolo per il cromo (test rapido di Bartlett & James)

Determinazione del contenuto totale del cromo: dal punto di vista analitico, la determinazione del contenuto totale dei metalli implica l'adozione di procedure che prevedono non solo la rimozione dei metalli dai siti di legame dei colloidi inorganici, organici e la solubilizzazione degli ossidi, ma anche la liberazione dei cationi facenti parte dei componenti strutturali dei silicati. La mineralizzazione dei campioni di suolo in estratti acidi:

- acqua regia: miscela composta da HNO_3 e HCl in rapporto 1:3, per ottenere il cromo pseudo totale in quanto questo estraente non è efficace nell'estrazione di tutti gli elementi .
- acqua regia unita all'acido fluoridrico HF e al perossido di idrogeno H_2O_2 per ottenere una migliore efficacia di estrazione nei confronti di elementi particolarmente inclusi nella matrice litologica quali Cr e Ni (HF presenta la proprietà di sciogliere velocemente la silice in forma di SiF_6^{-2}), per ottenere il cromo totale. In particolare il metodo prevede 0.250 g di terreno macinata a 0.2 mm messi a contatto per una notte con 8 mL di acqua regia, 2 mL di H_2O_2 e 2 mL HF . L'acido fluoridrico presenta la proprietà di sciogliere velocemente la silice in forma di SiF_6^{-2} e successivamente i campioni sono stati sottoposti ad un ciclo di mineralizzazione in cui l'ultimo step è stato eseguito dopo avere aggiunto 2 mL di H_3BO_3 . L' H_3BO_3 si è dovuto utilizzare per spegnere l'acido fluoridrico ed evitare che questo danneggiasse la torcia in quarzo dell'ICP.

Per la digestione in sistema chiuso sono state utilizzate le seguenti condizioni operative:

STEP	1	2	3	4
Power	40	60	80	70
PSI	40	80	120	120
Time (min)	10,00	10,00	20,00	5,00
TAP	2,00	2,00	10,00	3,00
FAN	100	100	100	100

Determinazione del “potere ossidante” del suolo per il cromo: è generalmente determinato con il metodo colorimetrico di Bartlett e James. Il metodo si basa sulla reazione specifica tra il Cr(VI) e difenilcarbazide che porta alla formazione del complesso Cr(III)-difenilcarbazone di colore rosso magenta. La misura quantitativa del cromo viene effettuata per spettrofotometria alla lunghezza d’onda di 540 nm. Secondo il Decreto legislativo 99/92 del Ministero dell’Ambiente, un suolo è considerato a rischio quando si ottengono valori di Cr(VI) superiore a 1 μ mole (Bartlett e James, 1996).

La quantità di cromo esavalente trovata nei fertilizzanti di cuoio idrolizzato è al di sotto del detection limit (<0.01 mg/Kg), la sola specie trovata in questi fertilizzanti è quella del Cr(III), un risultato importante considerando i diversi ruoli delle due specie nell’ambiente (Ciavatta e Gessa, 1997).

Indice di disponibilità della frazione “labile” di cromo (III): il metodo si basa su quello proposto da Bartlett e James (1996) e prevede l’estrazione del cromo (III) in soluzione di potassio idrogeno citrato. La misura viene effettuata per spettrofotometria in assorbimento atomico con atomizzazione a fiamma (FAAS), elettrotermica (GFAAS) o con spettroscopia di emissione al plasma (ICP-OES). Il contenuto di Cr(III) nel suolo viene espresso in mg/Kg. Il metodo consente di valutare la quantità di Cr(III) che, a seguito di reazioni di complessazione, può essere mobilizzata e resa potenzialmente disponibile da parte delle sostanze organiche di basso peso molecolare. A seconda delle capacità riducenti di questi composti organici, della presenza di ossigeno e di manganese, il Cr(III) che viene complessato può essere ossidato a Cr(VI). Pertanto, la quantità di cromo solubilizzabile con questa procedura può essere considerata anche una buona stima della quantità potenzialmente ossidabile a Cr(VI) nel suolo, in condizioni

ottimali di aerazione, in presenza di ossidi di manganese ed elevata solubilità degli agenti complessati (Violante, 1999 Met. XII.5).

vegetali

- Azoto, fosforo e potassio totali
- Cromo: determinazione mediante metodo EPA 7191 (1986), con digestione in sistema chiuso e lettura strumentale, alla lunghezza d'onda di 357,9 nm, con utilizzo di ICP-OES e GFAAS (fornetto di grafite). Quest'ultima tecnica di lettura strumentale si è dimostrata più idonea dell' ICP-OES in virtù di migliori limiti di rivelabilità strumentale che hanno permesso l'ottenimento di dati analitici di qualità migliore rispetto all'altra tecnica. Per l'analisi il metodo EPA 7191 (1986) è stato modificato per il modificatore di matrice con uso di magnesio nitrato $Mg(NO_3)_2$, invece del nitrato di calcio $Ca(NO_3)_2$, come prevedeva il metodo. Il primo è stato ritenuto più idoneo nella situazione specifica.

Per la digestione in sistema chiuso sono state utilizzate le seguenti condizioni operative:

Step	1	2	3
Power	40	60	90
PSI	40	80	120
Time	10,00	10,00	20,00
TAP	2	2	10
FAN	100	100	100

Per la lettura strumentale con GFAAS sono state utilizzate le seguenti condizioni:

	T °C	RT (s)	HT (s)	G (ml/min)
Essiccamento	100	(1)-5	(10)-15	250
	300	10	(20)-30	250
Incenerimento	1650	20-(30)	30	250
Atomizzazione	2500	0	6	0
Pulizia	2650	1	3-(5)	250
	20	1	5	250

T°C = temperatura impostata in °C

RT = tempo in secondi della rampa di temperatura

HT = tempo in secondi di permanenza alla temperatura impostata (isoterma)

G = flusso del gas di lavaggio (argon ultrapuro) in mL/minuto

La retta di calibrazione è stata realizzata con 5 punti con aggiunte di note concentrazioni di Cr ($\mu\text{g/L}$): 0, 5, 10, 15 e 20, partendo da una soluzione standard di cromo da 1000 $\mu\text{g/L}$. L'IDL ($1\mu\text{g/L}$) è stato determinato su 10 letture dei bianchi e calcolato come 3 volte la deviazione standard di 10 letture ripetute del bianco.

2.3.3 Strumentazione

Oltre a strumentazione standard per analisi di routine sono stati utilizzati:

- Mulino (Thomas-Wiley Laboratory Mill Model 4 Thomas Scientific USA) per disgregazione campioni di vegetali;
- Mulino planetario (Pulverisette 7 FRITSCH, Oberstein, Germany) con giare e palline in agata, per il suolo e vegetali;
- Distillatore di acidi per l'uso di acidi superpuri;
- Mineralizzatori: sistema chiuso (forno a microonde CEM Modello MDS 2000) e sistema aperto (Digiprep SCP Science);
- ICP-OES: Optima 2100 DV
- ICP-GFAAS: Perkin Elmer HGA 850

2.3.4 Analisi statistica

Per l'analisi statistica, è stata utilizzata l'analisi della varianza ANOVA con alcuni test statistici di confronto per le medie (es. LSD). Sono stati utilizzati anche test per confronti a coppie (t-paired test). Per la multivariata si sono utilizzati tests non parametrici (coefficienti di Spearman) e parametrici (coefficienti di Pearson) unitamente al test di Shapiro-Wilk per la verifica della normalità delle distribuzioni dei dati.

Il programma utilizzato è stato SPSS versione 13.0 (SPSS Inc., 2007).

2.6 Risultati e discussione

2.6.1 Parametri agrometeorologici

Si analizza l'andamento agrometeorologico del periodo della prova, confrontandolo con quello della regione Emilia-Romagna (Poli et al., 2004), in quanto la situazione meteorologica può influenzare notevolmente le rese produttive del frumento. La ripresa della pioggia dopo l'estate 2003 particolarmente siccitosa, ha permesso la preparazione del letto di semina e la semina stessa nelle condizioni ottimali per la coltura. Le emergenze sono state ottime, grazie alle temperature in linea con l'autunno e le scarse precipitazioni del mese di dicembre che hanno favorito l'affrancamento delle giovani piantine. I mesi invernali, fino alla 2° decade di febbraio sono stati nella norma, ma dalla 3° decade del mese è iniziata una lunga fase di maltempo, caratterizzata da frequenti piogge unitamente a basse temperature, durata fino a fine marzo. Le rigide temperature possono avere influenzato negativamente lo sviluppo vegetativo delle colture. Il successivo mese di aprile, grazie alle temperature favorevoli e alle precipitazioni, ha visto un equilibrato sviluppo della coltura. Per quanto riguarda le precipitazioni, caratteristico è stato il mese di giugno, il quale ha visto precipitazioni generalmente scarse, ma alcuni temporali con grandine, hanno provocato danni notevoli alla coltura.

2.6.2 Parametri agronomici

Le caratteristiche agronomiche, produttive e la classificazione qualitativa, delle varietà di frumento tenero, vengono determinate mediante l'indice sintetico di qualità (ISQ) che prevede, in base ad alcuni parametri tecnologici, la suddivisione nelle classi di destinazione d'uso:

- Frumenti di forza (FF)
- Frumenti panificabili superiori (FPS)
- Frumenti panificabili (FP)
- Frumenti da biscotto (FB)
- Frumenti per altri usi (FAU)

La varietà di frumento tenero utilizzata nella prova di campo è *Enesco*, è una varietà iniziata nel (1996) proveniente dalla Francia a ciclo medio, presenta caratteristiche da “frumento panificabile superiore” (FPS), presenta spigatura media, la taglia va da medio a medio-bassa e la spiga è ristata. La varietà, risulta resistente alla ruggine gialla, poco suscettibile all'oidio, alla septoria e all'allettamento; moderatamente suscettibile alla ruggine bruna. Le cariossidi sono di dimensione medio-elevata ed il peso specifico è medio. Fornisce produzione medio-elevate. Altre varietà di

frumento tenero appartenenti alla stessa classe qualitativa dell'*Enesco* sono: *Apache*, *Palladio*, *Blasco*, *Mieti* e riportate nei disciplinari di produzione integrata, 2004.

Le condizioni ambientali in cui si è svolta quest'annata cerealicola hanno determinato, nella regione Emilia-Romagna, una produzione mediamente superiore all'11% rispetto annata agraria 2002-2003. Nei frumenti panificabili superiori (FPS) si registra una produzione media in granella pari a 7,81 t/ha al 13% di umidità, peso medio di 1000 cariossidi pari a 38,9 g, contenuto in proteine 12,86 % sulla sostanza secca. In particolar modo, la resa produttiva migliore, si registra per la varietà *Apache*, superano più del 5% la media di campo anche le varietà *Blasco*, *Palladio*, *Bologna*. Questi dati derivano da un'attività, di confronto varietale su cereali autunno-vernini eseguita nel 2004 nella regione Emilia-Romagna, in modo particolare il frumento tenero è stato coltivato nell'azienda sperimentale "V. Tadini" a Gariga di Podenzano (PC) e presso altre aziende situate in provincia di Parma e Bologna (Canestrone e Selmi, 2004). Il confronto tra, i valori medi di produzione di queste località di prova e prova di campo a frumento qui riportata (**tabella 17**), è mostrato nel **grafico 7**.

Dai dati produttivi riportati in **tabella 17** e poi confrontati, attraverso il **grafico 8**, con i valori registrati per le varietà di frumento panificabile superiore in Emilia-Romagna, emerge che la **produzione in granella**, espressa in t/ha al 13% di umidità, per la varietà *Enesco* mostra bassi valori di rese, mediamente di 4,33 t/ha, rispetto ad una media regionale di 7,8 t/ha.

La scarsa produzione di granella può essere giustificata dal fatto che il terreno non aveva subito un'aratura profonda e altre lavorazioni tradizionali, ma solo un'erpatura leggera, quindi lasciando uno spazio ridotto per gli apparati radicali; a ciò si aggiunga che non avendo effettuato il diserbo durante la crescita della coltura si è osservata un crescita rigogliosa di malerbe che hanno ostacolato il regolare sviluppo della coltura. Inoltre una forte grandinata avvenuta nel mese di giugno, ha ridotto visivamente la produzione, in modo uniforme, almeno del 20% per tutte le tesi. Anche l'andamento meteorologico, con intensa piovosità a ottobre, concomitante alla distribuzione in campo di tutti i concimi ha provocato probabilmente un allontanamento dei concimi dalla rizosfera per dilavamento dei medesimi, con conseguenti perdite, soprattutto accertate per l'azoto, come si evince dai valori degli asporti delle colture (-80 kg/ha); inoltre il brusco innalzamento delle temperature e l'eccesso termico tra maggio e giugno ha determinato una forte concentrazione nell'ultima fase del ciclo (maturazione latteo-cerosa) con forte riduzione delle rese in granella.

Le basse rese in granella hanno determinato anche bassi valori di harvest index (rapporto tra la resa in granella e la pianta intera), con una media del 40% per tutte le tesi, con un evidente allettamento della coltura in cui si riscontra una maggior produzione di paglia rispetto alla granella. L'alta fertilità naturale del terreno (stimata dai valori del C organico e sostanza organica) ha comunque

consentito al testimone di raggiungere valori di rese in granella comparabili con quelle delle altre due tesi.

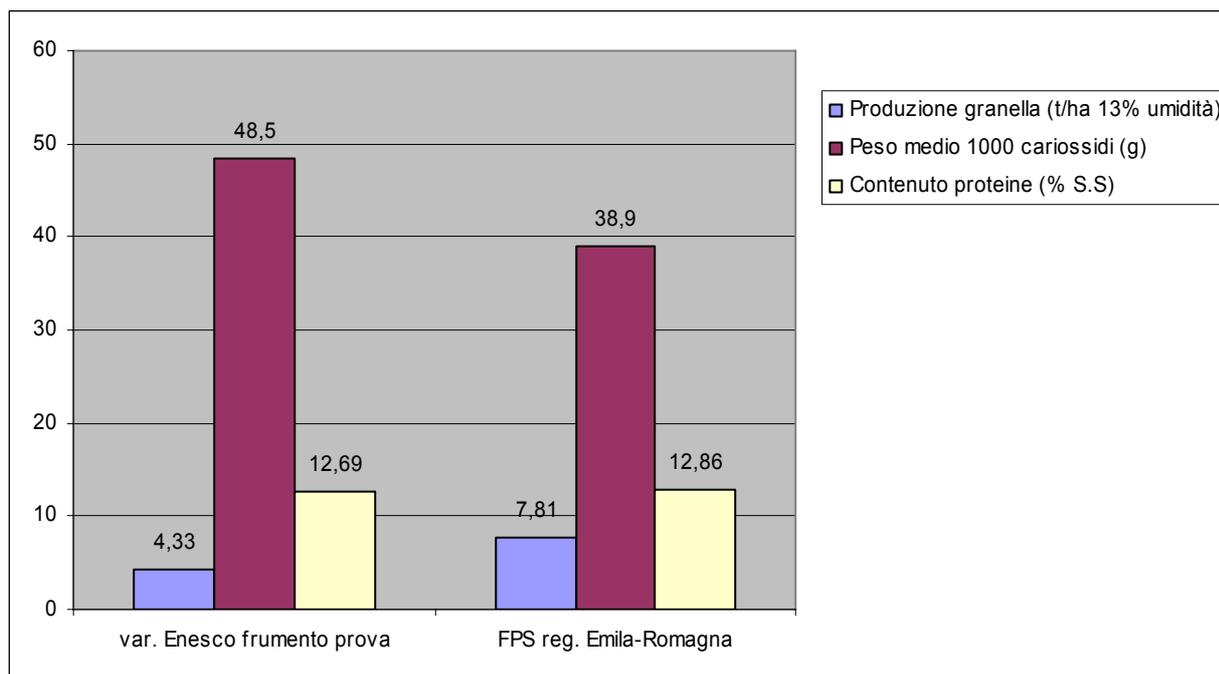
Tabella 17. Dati delle produzioni (t/ha), harvest index (%) , peso ettolitrico (kg/hl) e peso di 100 cariossidi (g) determinati per la coltura di frumento

TESI	Produzione Granella t SS/ha	Produzione Granella t/ha 13% umidità	Produzione Paglia t/ha	Harvest index %	Peso ettolitrico kg/hl	Peso 1000 cariossidi g
Test	4,11 ± 0,547 a*	4,43 ± 0,601 a	6,34 ± 0,853 a	39,4 ± 4,56 a	80,1 ± 0,218 a	47,1 ± 2,36 a
Min	4,12 ± 0,720 a	4,45 ± 0,792 a	5,99 ± 0,996 a	40,7 ± 1,37 a	79,5 ± 0,715 a	46,0 ± 1,23 a
Org-Min	4,02 ± 0,820 a	4,33 ± 0,871 a	5,86 ± 0,668 a	40,5 ± 2,43 a	80,2 ± 0,850 a	48,5 ± 2,48 a

* In questa e nelle successive tabelle i confronti statistici vanno intesi per colonne; lettere maiuscole diverse evidenziano differenze significative con $P < 0.01$; minuscole differenze con $P < 0.05$.

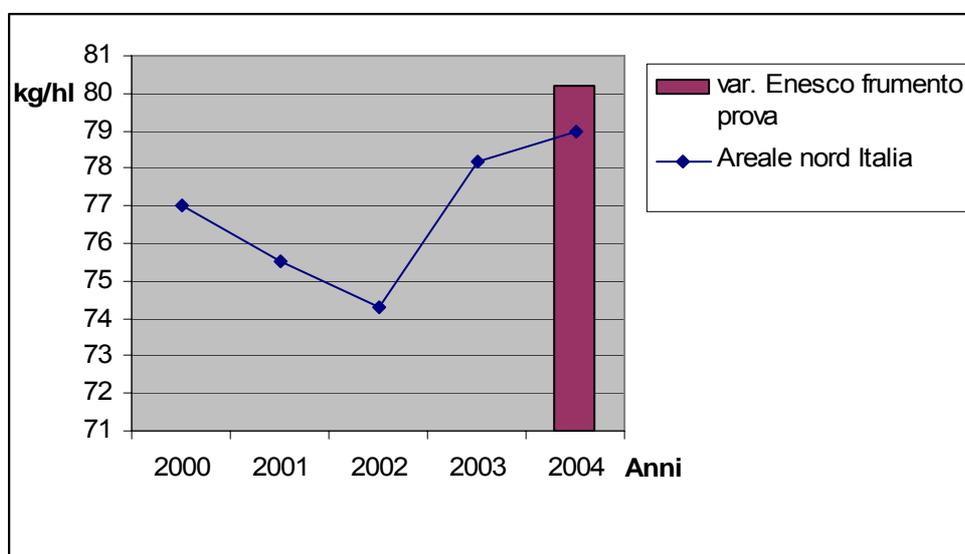
Il peso di 1000 cariossidi, espresso in grammi, per la varietà coltivata, risulta essere superiore alle varietà coltivate in Emilia-Romagna, questo valore alto sta ad indicare un buon grado di nutrizione della granella, un presupposto per avere questo risultato è un apparato fogliare sano e attivo fino a maturazione fisiologica capace di elaborare sostanze da immagazzinare nel seme.

Grafico 7. Confronto dei valori medi di: produzione granella, peso 1000 cariossidi e contenuto proteico, tra sperimentazione varietale di frumento tenero in Emilia-Romagna (annata agraria 2003-2004) e varietà *Enesco* coltivata nella prova di campo.



Il peso ettolitrico, espresso in kg/hl, indica lo stato di riempimento della cariosside, se presenta un valore circa 80 kg/hl significa che la cariosside è ben riempita. E' stato confrontato, attraverso il **grafico 8**, il peso ettolitrico di trenta varietà nel corso dei quattro anni nel nord Italia con il valore ottenuto dalla varietà *Enesco* coltivata nella prova. Dal punto di vista merceologico, la granella dell'annata agraria 2003-2004, risulta migliore rispetto a quella dei precedenti quattro anni (Perenzin et, al, 2004). I valori più alti ottenuti nella prova si possono spiegare in termini di una pezzatura più ridotta delle cariossidi le quali hanno quindi riempito in modo più efficace, con meno vuoti.

Grafico 8. Andamento del peso ettolitrico medio nell'ultimo quadriennio nel nord Italia e confronto con il valore ottenuto dalla prova in campo di frumento var. *Enesco*



Valutando nell'insieme i parametri agronomici, si può concludere dicendo che la varietà *Enesco* coltivata e concimata con concime NP ha fornito una bassa resa in granella e maggior resa in paglia, questo può essere stato causato dalle condizioni meteo avverse che hanno colpito il frumento durante gli stati di maturazione più importanti e che possono aver determinato una bassa efficienza dell'azoto fertilizzante applicato con il concime.

2.6.3 Tenori in azoto e asporti culturali

Dai valori dei contenuti di azoto (g/Kg SS) in paglia e granella riportati in **tabella 18**, i relativi asporti (kg/ha) mostrati in **tabella 19**, non si osservano differenze significative tra le tesi, si nota solo che la tesi minerale ha contribuito di più delle altre tesi, anche se non significativamente, alla nutrizione della granella e ciò in forza di una dose di azoto di copertura apportata nella primavera.

La scarsa efficacia fertilizzante dei concimi applicati e l'alta fertilità agronomica del terreno nativo, hanno impedito la valutazione dell'efficacia fertilizzante (apparent recovery) del concime NP nei confronti dell'azoto minerale della tesi NPK, poiché i valori degli asporti del testimone sono simili a quelli delle altre due tesi.

Una seconda osservazione che giustifica lo scarso e minor contenuto di azoto nella tesi organo-minerale, rispetto alle altre tesi, può essere fatta considerando principalmente due cause. La prima è la natura del concime NP prodotto a partire da una matrice poco stabilizzata da un punto di vista chimico (HI = 3,64) e biologico (26,02 mg O₂/g C h). Valori di HI > 1 sono tipici di materiali poco o nulla umificati, mentre la soglia minima per la stabilità biologica si attesta attorno a valori di 500 - 1000 mg O₂ g C⁻¹ h⁻¹.

In conseguenza di ciò, le forme azotate organiche (12%) del concime NP, non di lenta cessione, sono più soggette a possibili perdite dal sistema in condizioni agrometeorologiche avverse, rispetto alle restanti forme di azoto inorganico (88%), che hanno probabilmente subito in misura minore perdite, così come l'azoto da urea della tesi minerale.

Una seconda causa è stata la mancanza di somministrazione di azoto in copertura per la tesi organo-minerale nel periodo primaverile, quando la coltura si trovava nel suo massimo sviluppo vegetativo, quindi esige una quantità supplementare di azoto.

Tabella 18. Valori medi dei contenuti di azoto (g/kg SS) in paglia e granella per la coltura di frumento

TESI	Contenuti N Granella g/kg SS	Contenuti N Paglia g/kg SS	Contenuto di proteine % SS
Test	20,9 ± 0,97 a	3,68 ± 0,21 a	13,06 ± 0,60 a
Min	21,8 ± 0,95 a	3,64 ± 0,35 a	13,63 ± 0,59 a
Org-Min	20,3 ± 1,62 a	3,54 ± 0,50 a	12,69 ± 1,01 a

I valori degli asporti confermano quanto detto sopra; bisogna infatti ricordare l'apporto di N fornito con la concimazione è pari a 180 kg/ha, mentre le colture per le tre tesi asportano quantità ben inferiori, con perdita di azoto nell'ordine di 70 kg/ha per le tesi minerale e testimone e 80 kg/ha per la tesi organo-minerale.

Per il futuro si può pensare a migliorare la stabilità chimica e biologica della matrice di tale concime magari ricorrendo all'uso di inibitori della nitrificazione, sostanze in grado di rallentare il

processo biochimico e quindi di mettere a disposizione della coltura l'azoto in periodi differenti del ciclo , evitando perdite dell'elemento come testimoniato dai vari studi di alcuni autori (Silva et al., 1984; Silva et al., 1986; Trinchera, Benedetti, 2000; Benedetti et al., 2004).

Tabella 19. Valori degli asporti di azoto (kg/ha) determinati per la coltura di frumento

TESI	Asporti N granella kg/ha	Asporti N paglia kg/ha	Asporti N Totali kg/ha
Test	85,8 ± 13,1 a	25,9 ± 7,60 a	111,7 ± 14,9 a
Min	90,1 ± 17,8 a	22,0 ± 3,57 a	112,1 ± 20,8 a
Org-Min	82,6 ± 24,0 a	20,1 ± 2,78 a	102,7 ± 26,4 a

2.6.4 Tenori in fosforo e potassio e relativi asporti

Dai valori medi dei contenuti di P e K in granella e paglia riportati in **tabella 20**, si evince che la nutrizione della pianta è stata uniforme per le varie tesi per il potassio con una distribuzione più che doppia in paglia rispetto alla granella senza però raggiungere la significatività; per il fosforo esistono differenze significative per la granella con la tesi minerale ai valori più alti seguiti dalle altre due tesi. Occorre ricordare che nella tesi minerale il fosforo veniva aggiunto in forma di perfosfato assieme ad una quota di azoto minerale; nella tesi organo-minerale l'apporto di fosforo era esclusivamente in forma organica, con tempi osservati più lunghi per la sua messa a disposizione per la coltura, e ciò è probabilmente riconducibile alle diverse cinetiche cui le due forme di fosfato , inorganico e organico, vanno incontro una volta immessi nel suolo. Per il test il fosforo aggiunto in forma minerale non ha potuto fruire della concomitante presenza ed effetto sinergico dell'azoto, determinando un assorbimento di P in granella significativamente inferiore alla tesi minerale.

Tabella 20. Valori medi dei contenuti di fosforo (P mg/kg SS) e di potassio (K g/kg SS) in paglia e granella determinati per la coltura di frumento

TESI	Contenuti P Granella g/kg SS	Contenuti P Paglia g/kg SS	Contenuti K granella kg/ha SS	Contenuti K paglia kg/ha SS
Test	4,31 ± 0,25 a	0,72 ± 0,11 a	5,62 ± 0,94 a	15,7 ± 1,99 a
Min	4,90 ± 0,23 b	0,92 ± 0,18 a	5,72 ± 0,62 a	15,4 ± 1,61 a
Org-Min	4,33 ± 0,30 a	0,81 ± 0,16 a	6,62 ± 0,70 a	13,9 ± 2,35 a

2.6.5 Tenori in cromo

Per i contenuti di cromo in paglia e granella, riportati in **tabella 21**, è necessario ricordare che attraverso la concimazione organo-minerale sono stati apportati 12 kg Cr totale/ha cioè 0,080 kg Cr/parcella (area parcella = 70 m²).

Dopo una prima serie di letture con ICP-OES che hanno dato risultati vicini al limite di rivelabilità strumentale e indistinti tra paglia e granella si è utilizzata la spettrometria di assorbimento atomico con il fornetto di grafite, con il quale si è visto un miglioramento della rivelabilità strumentale, che ha permesso di quantificare il dato analitico; è stato utilizzato il metodo EPA 7191 (1986) unitamente ad alcuni accorgimenti per condizioni strumentali, suggerite da Bratakos (2002), come citato nella sezione Materiali e Metodi.

Attraverso la determinazione con fornetto di grafite (GFAAS), risultano significative le differenze tra le medie generali dei contenuti di cromo in paglia rispetto a quelle della granella. Tra le tesi non c'è evidenza di significatività statistica.

E' noto dalla bibliografia (Salt et al., 1995) che il meccanismo di accumulo dei metalli pesanti nelle piante può essere suddiviso in due fasi principali: assorbimento a livello radicale e trasporto all'interno della pianta, fino al raggiungimento della parte apicale. A tale proposito è stato introdotto il concetto di "effetto barriera" tra suolo e pianta da Chaney (1980) dove vengono spiegati i due processi fondamentali che limitano la quantità di metalli pesanti dalle radici allo stelo e successivamente nella parte edule della pianta. Essi sono: l'insolubilità degli elementi nel suolo che impedisce l'assorbimento da parte delle radici e l'immobilità dell'elemento all'interno delle cellule radicali, che limita la traslocazione nella parte edule della pianta.

L'effetto barriera riguardante l'assorbimento e traslocazione del cromo all'interno della pianta è da tempo studiato su diverse colture, tra cui anche il frumento, Lavado e coll. (2001), indagarono sulla concentrazione di cromo nelle diverse parti di frumento e fu osservato che la concentrazione

maggiore si trovava nelle radici, seguite dallo stelo e infine dalla granella; gli stessi conclusero che l'accumulo di cromo nella pianta non dipendeva dai livelli di concentrazione dell'elemento nel suolo, così come confermato anche da Shanker e coll. (2005) e da Vernay e coll. (2008), la distribuzione di cromo nelle colture non dipende né dalle caratteristiche del terreno, né dalla concentrazione di cromo presente, ma dipende principalmente dalla specie chimica in cui si trova l'elemento. L'assorbimento del Cr VI attraverso la membrana plasmatica delle cellule radicali, avviene mediante trasporto attivo grazie ai carrier che trasportano i solfati, mentre il Cr III passa attraverso la membrana mediante trasporto passivo. Il Cr VI, una volta all'interno delle cellule radicali, viene convertito nella forma di Cr III ad opera degli enzimi Fe(III)-reduttasi. Il Cr III viene complessato dai gruppi -COOH presenti nelle pareti cellulari e quindi immobilizzato nei vacuoli delle cellule radicali, questa è la ragione per cui questo elemento si concentra maggiormente nelle radici ed è ridotta la sua traslocazione dalle radici alle parti eduli della pianta.

Per quanto concerne i fattori di trasferimento (FT) suolo/pianta, definiti come rapporto tra il contenuto dell'elemento nella pianta e il suo contenuto totale nel suolo, essi danno indicazione circa la mobilità ed il trasferimento dell'elemento dal suolo alla pianta. Dalla **tabella 21** si può notare che non esistono differenze significative tra le tesi ed i valori molto bassi di FT ciò fa rientrare il Cr tra gli elementi a mobilità quasi nulla, come riportato anche in letteratura da Sauerbeck (1989), il quale afferma che il cromo presenta un range di 0,001 -0,01 per i fattori di trasferimento. Il cromo, rispetto ad altri metalli pesanti, presenta i più bassi valori come FT, infatti:

Mobilità:	elevata (Cd e Zn)	FT (0,5 – 1)
	intermedia (Cu e Ni)	FT (0,01 – 0,5)
	quasi nulla (Cr, Pb e Hg)	FT (0,001- 0,01)

Altri valori su prove di campo con l'uso di fertilizzanti e/o sottoprodotti del ciclo conciaro contenenti cromo, hanno evidenziato valori di FT variabili nel range di 0,001-0,005 per il frumento (Baffi et al., 2001). Alcuni autori (Silva et al., 1997) hanno calcolato il rapporto della concentrazione di cromo tra radici e granella per il frumento e altri cereali quali riso e mais è stato osservato essere di 500 a 1, questo per indicare e confermare che l'apparato radicale è il comparto principale dove viene osservata l'immobilizzazione della maggior parte di cromo per le piante, con una percentuale molto bassa di esso che può essere traslocata alle parti eduli delle colture agrarie citate. Queste valutazioni sono importanti per dedurre che l'applicazione del concime organo-minerale contenente cromo non ha prodotto accumuli significativi del metallo nei vegetali, fornendo indicazioni sulla sua mobilità, in accordo con quanto osservato in letteratura.

Tabella 21. Contenuti di cromo (mg/kg SS) in paglia e granella di frumento e fattori di trasferimento (FT) suolo/pianta

TESI	Cr Paglia mg/kg SS	Cr Granella mg/kg SS	Cr Pianta mg/kg SS	FT Cr Suolo/pianta	FT Cr Suolo/granella
Test	0,948 ± 0,203 a	0,400 ± 0,183 a	0,738 ± 0,114 a	0,0021 ± 0,0002 a	0,0012 ± 0,0005 a
Min	1,072 ± 0,705 a	0,710 ± 0,372 a	0,925 ± 0,321 a	0,0029 ± 0,0010 a	0,0022 ± 0,0010 a
Org- Min	1,030 ± 0,318 a	0,528 ± 0,493 a	0,827 ± 0,106 a	0,0024 ± 0,0005 a	0,0016 ± 0,0015 a

Dalla **tabella 22** si osserva un aumento nel suolo della forma di cromo labile e Cr (VI) da prima a dopo la prova probabilmente per una condizione di maggiore acidità in prossimità degli apparati radicali che ha causato una maggiore mobilità delle forme di cromo meno disponibili a pH più elevati. Così come spiegato dalla letteratura (Banks et al., 2006), la rizosfera presenta un pH acido a seguito del rilascio delle cellule epidermiche di essudati a basso peso molecolare come acidi organici, aminoacidi e altri agenti chelanti, che facilitano l'assorbimento di cromo da parte delle radici o possono far aumentare la mobilità del cromo nel suolo. In ogni caso, dalle analisi eseguite, i valori di Cr VI si mantengono tutti al di sotto del valore limite di 1µmole, soglia per cui si inizia a parlare di capacità del suolo ad ossidare le forme di Cr(III) a Cr (VI).

Tabella 22. Valori delle concentrazioni di Cr labile (mg/kg) e Cr (VI) (µmole) nel suolo prima e dopo la prova.

Tesi	Cr labile (III) mg/kg prima	Cr labile (III) mg/kg dopo	Cr (VI) µmoli prima	Cr (VI) µmoli dopo
Test	5,03 ± 0,73	13 ± 4,4	0,26 ± 0,06	0,41 ± 0,03
Min	5,27 ± 0,96	8,4 ± 1,19	0,28 ± 0,06	0,38 ± 0,03
Org-min	5,32 ± 0,73	12 ± 4,9	0,24 ± 0,08	0,40 ± 0,05

Infine è stata effettuata un'analisi multivariata tra i contenuti e forme di cromo nella pianta e nel suolo; in particolare sono stati presi in considerazione i valori di Cr totali in paglia e granella, Cr totali (acqua regia + HF) e pseudototali (acqua regia) nel suolo prima e dopo le prove, Cr labile (estratto con soluzione di potassio idrogeno citrato) prima e dopo le prove e Cr(VI) (potere ossidante del suolo per il cromo- test di Bartlett & James) prima e dopo.

Si è effettuata una multivariata non- parametrica (con uso dei coefficienti di Spearman) poiché la distribuzione dei dati dei parametri coinvolti era non- normale al test di Shapiro-Wilk.

I risultati sono riportati in **Tabella n. 23**. Si osserva una correlazione inversa ($r=-0.676^{**}$) tra i contenuti di cromo in paglia e granella e ciò sembra confermare l'effetto barriera già osservato da alcuni Autori in alcune piante agrarie nei confronti del cromo.

Inoltre il contenuto di cromo in granella o in paglia non è risultato correlato con il contenuto totale di cromo nel terreno, come già osservato da Adriano (2001); i contenuti di Cr in granella sono risultati positivamente correlati ($r= 0,634^{**}$) con il Cr(VI) ma solo per il contenuto pre-prova.

Questo aspetto merita ulteriori approfondimenti, in quanto i dati sembrano indicare che a bassi valori di Cr(VI) (situazione pre-prova) la pianta è in grado di assorbire e traslocare il cromo fino alla granella; se aumentano i valori di Cr(VI), anche senza raggiungere il limite soglia di 1umole, tale effetto non è più osservato e forse entrano in azione meccanismi di protezione (effetto barriera) da parte delle radici della pianta.

Il Cr(VI) è osservato essere ben correlato per la situazione iniziale con il Cr totale (acqua regia + HF) o pseudototale (acqua regia), ma nel post è correlato solo con il totale, evidenziando che comunque a livello di suolo c'è uno stretto legame tra le 2 forme.

Anche tra Cr(VI) e Cr(labile) si osserva una stretta relazione, esistente soprattutto per il Cr(labile) pre sia con il Cr(VI) pre che post prova.

Tabella 23. Esiti della multivariata non parametrica e confronti statistici significativi (coefficienti di Spearman)

Confronti statistici	Coefficiente di correlazione r
Cr granella VS Cr paglia	$r= -0,676^*$
Cr VI pre VS Cr granella	$r= 0,634^{**}$
Cr VI post VS Cr tot pre (acqua regia)	$r= 0,715^{**}$
Cr VI post VS Cr tot pre (acqua regia+HF)	$r= 0,679^{**}$
Cr VI post VS Cr tot post (acqua regia +HF)	$r= 0,588^*$
Cr VI post VS Cr III labile pre	$r= 0,562^*$
Cr VI pre VS Cr III pre	$r= 0,602^*$
*correlazione significativa al livello 0,05 (2 code)	
** correlazione significativa al livello 0,01 (2 code)	

In conclusione tra i parametri del suolo inerenti il cromo forti sono le sinergie e le relazioni tra Cr(VI) e Cr totale o pseudototale da una parte e Cr(labile) dall'altra.

Purtroppo non si sono osservate relazioni "robuste" tra forme di Cr del suolo e Cr nei comparti delle piante (per cui, almeno in questo caso, non si può parlare del Cr(labile) come parametro idoneo a esprimere la biodisponibilità del cromo per la pianta).

L'unico dato veramente interessante che è emerso è stata l'osservazione dell'esistenza di una correlazione inversa significativa al 95% tra le medie generali di Cr in paglia e quelle in granella, che depongono per la presenza del cosiddetto "effetto barriera".

2.7 PROVA A MAIS

2.7.1 Individuazione dell'area sperimentale

Il suolo della prova fa sempre parte, così come per la prova a frumento, dei terreni dell'azienda "Colombina", annessa alla Facoltà di Agraria, S. Lazzaro (Pc). Facendo riferimento al catalogo interinale dell'Emilia Romagna (www.regione.emilia-romagna.it/cartpedo), il suolo in oggetto appartiene alla delimitazione n. 472 (suoli "CONFINE franca argillosa limosa"). Le caratteristiche generali di questi terreni sono state già descritte nella sezione della prova a frumento a cui si rimanda. Essi rientrano gli *Udic Haplustepts loamy skeletal, mixed, superactive, mesic*, secondo la classificazione Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 2003).

Prima della prova a mais, sul terreno, sono state condotte analisi chimico-fisiche in accordo con il D.M 13/09/1999 "Approvazione dei Metodi Ufficiali di analisi chimica del suolo", G.U.R.I n. 248 del 21 ottobre 1999. Suppl.Ord.; i metodi utilizzati sono descritti in **Tabella 12**. I risultati delle analisi sono riportati in **tabella 24**.

Tabella 24. Parametri chimico-fisici del terreno prima della prova a mais

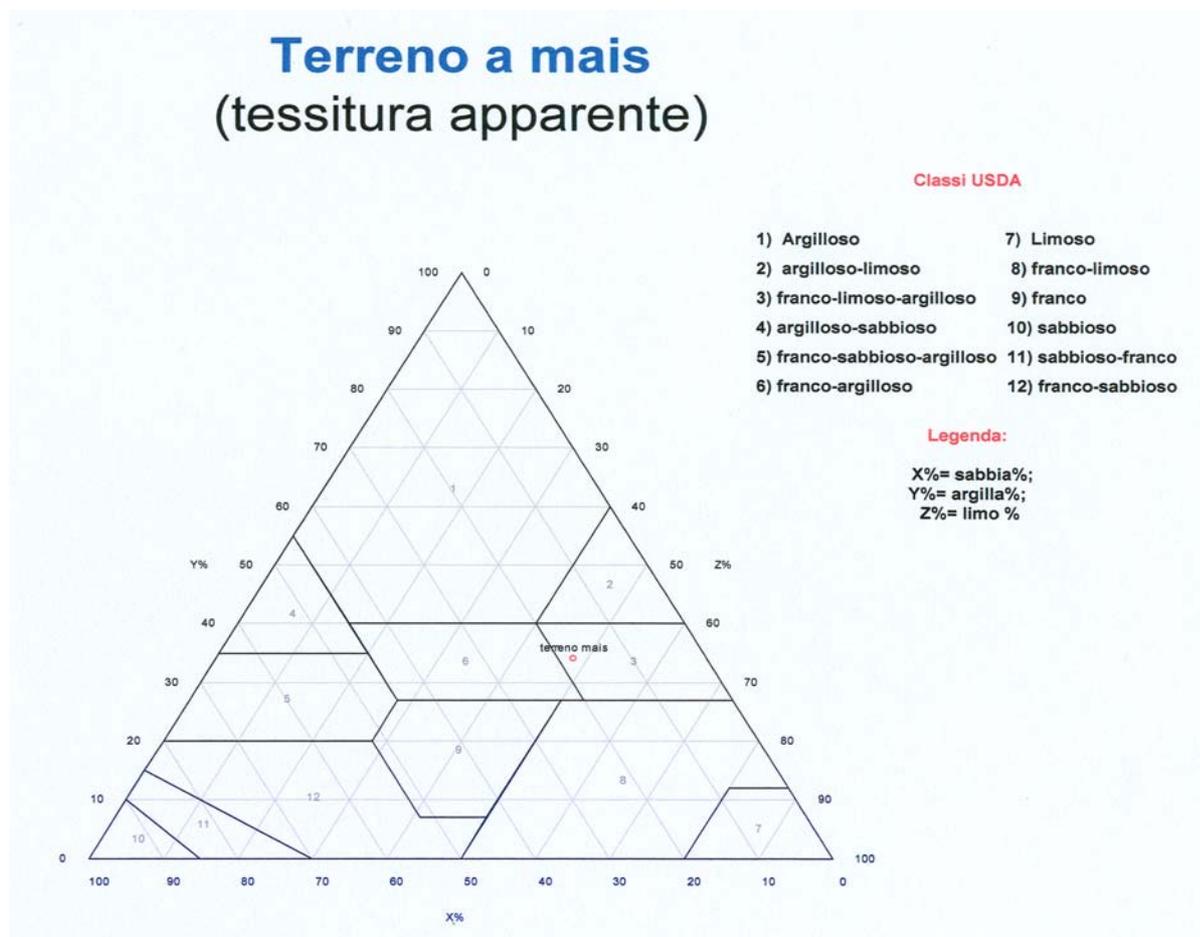
<i>Parametri analitici</i>	<i>UM</i>	<i>valore</i>
<i>pH in acqua</i>		8,0
<i>scheletro</i>	%	
<i>Tessitura apparente</i>		
<i>Sabbia (50-2000 μm)</i>	g kg ⁻¹	17,9
<i>Limo (2-50 μm)</i>	g kg ⁻¹	48,1
<i>Argilla (0-2 μm)</i>	g kg ⁻¹	34
<i>Classe tessiturale (USDA)</i>		Franco-limoso-argilloso
<i>N totale</i>	N g kg ⁻¹	1,62
<i>Fosforo assimilabile</i>	P mg kg ⁻¹	10
<i>Potassio scambiabile</i>	K mg kg ⁻¹	145
<i>C org</i>	g kg ⁻¹	16
<i>Sostanza organica</i>	%	2,83
<i>C.S.C.</i>	cmol ₍₊₎ kg ⁻¹	28
<i>Calcare totale</i>	g kg ⁻¹	
<i>Cr tot</i>	mg Kg ⁻¹	180
<i>Cr labile</i>	mg Kg ⁻¹	5,42
<i>Cr(VI) Test di Bertlett & James</i>	μ moli	<1

* I valori rappresentano la media di 8 lotti di suolo

Il suolo, secondo le classi tessiturali USDA, può essere classificato come un suolo franco-limoso-argilloso (vedi **Figura 17**); esso presenta una reazione alcalina, una buona dotazione di azoto e di sostanza organica, questa valutata sia rispetto al contenuto di argilla che in rapporto con la tessitura,

un'elevata capacità di scambio cationica e un contenuto di argilla maggiore del 30%. Inoltre esso è scarsamente dotato di fosforo assimilabile e ben dotato di potassio scambiabile.

Figura 17. Suolo della prova a mais nel triangolo USDA.



2.7.2 Piano sperimentale e le pratiche agronomiche

Il disegno sperimentale prevedeva tre tesi disposte nell'ordine: minerale, testimone, e organo minerale, ripetute in 4 blocchi.

L'area totale era di 840 m², di cui quella destinata ad ogni tesi di 280 m² e l'area di saggio di ogni parcella era di 50 m². La coltura precedente era orzo. La varietà del mais è un ibrido VENDOR Classe 700 (132 giorni); esso è un ibrido a due vie della ditta SIVAM, con germinabilità del 94% e purezza del 99,5%.

2.7.2.1 Piano di concimazione

Gli apporti concimanti previsti erano di:

- azoto: 250 KgN/ha;
- fosforo: 250 Kg P₂O₅/ha
- potassio: 240 Kg K₂O/ha.

In **tabella 25** viene riportato il piano di concimazione.

Tabella 25. Dosi di azoto, fosforo e potassio (kg/ha) apportate con le concimazioni

TESI	IMPIANTO			COPERTURA	
	Elem	Dosi kg/ha	Tipo di concime e dose	Elem	Tipo di concime e dose
TEST	N	0		N	0
	P ₂ O ₅	250	250 kg/ha P ₂ O ₅ /ha come perfosfato minerale (19% P ₂ O ₅)	P ₂ O ₅	0
	K ₂ O	240	240 Kg/ha K ₂ O come solfato potassico (50% K ₂ O)	K ₂ O	0
MIN	N	250	99 kgN/ha come DAP (18 N%-46 P ₂ O ₅ %); 55 kgN/ha come solfato ammonico (20%N)	N	95 kgN/ha come solfato ammonico (20%N)
	P ₂ O ₅	250	250 kg P ₂ O ₅ /ha come DAP (18 N%-46 P ₂ O ₅ %);	P ₂ O ₅	0
	K ₂ O	240	240 Kg/ha K ₂ O come solfato potassico (50% K ₂ O)	K ₂ O	0
ORG-MIN	N	250	250 kgN/ha come concime NP (10%N)	N	0
	P ₂ O ₅	250	250 kg P ₂ O ₅ /ha come concime NP (10% P ₂ O ₅)	P ₂ O ₅	0
	K ₂ O	240	240 Kg/ha K ₂ O come solfato potassico (50% K ₂ O)	K ₂ O	0

Con il concime organo-minerale sono stati apportati anche C_{org} e Cr nella misura di:

- Cr: 16,79 Kg ha⁻¹
- C_{org}: 334,4 Kg ha⁻¹

2.7.2.2 Operazioni colturali e andamento agrometeorologico

Di seguito si elencano le operazioni colturali effettuate presso il campo della prova:

- Delimitazione del campo e interrimento del concime NP 14-apr-05
- Semina mais 26-apr-05
- Diserbo pre-emergenza 26-mag-05

- Concimazione di copertura per la tesi minerale 31-mag-05
- Estirpazione delle malerbe ed irrigazione 06-giu-05
- Raccolta del mais 06-ott-05
- Prelievo del terreno post raccolta 08-ott-05

I dati dell'andamento climatico del periodo della prova (marzo 2005-novembre 2005) sono stati forniti dall'Osservatorio Alberoni e riportati in **tabella 26** e **grafico 9**.

Nella prima parte del mese di aprile le precipitazioni sono state esigue, ma nella parte centrale del mese ci sono state precipitazioni diffuse e persistenti con un miglioramento e buone condizioni meteorologiche nell'ultima settimana, questa elevata piovosità ha provocato un ritardo nei tempi di semina. Il mese di maggio si è aperto con condizioni quasi estive, alcune precipitazioni a carattere di rovescio hanno interessato la pianura nei primi 10 giorni del mese ma senza creare significativi intralci alle operazioni colturali. L'andamento delle temperature nel mese di giugno è stato caratterizzato da una particolare anomalia riscontrata nell'ultima settimana del mese, con temperature di molti gradi al disopra della media tanto da portarsi a valori intorno ai 35°C e precipitazioni scarse. Le prime emissioni del pennacchio di mais si sono registrate a partire dal 25 giugno.

Luglio è stato caratterizzato da temperature più vicine alla norma, anche se l'andamento è stato discontinuo, con temperature più basse e precipitazioni frequenti nella prima metà del mese e temperature più elevate nella seconda metà del mese. Per quanto riguarda lo sviluppo fenologico del mais, il mese di luglio è stato molto più favorevole del mese di giugno e la coltura negli ultimi giorni del mese era in piena maturazione lattea. Poi il mese di agosto si è presentato più fresco della norma e anche abbastanza piovoso, a causa di questa situazione agrometeorologica la coltura di mais ha subito un rallentamento dello sviluppo fenologico; la maturazione cerosa piena è comunque stata raggiunta a partire dal 20 agosto.

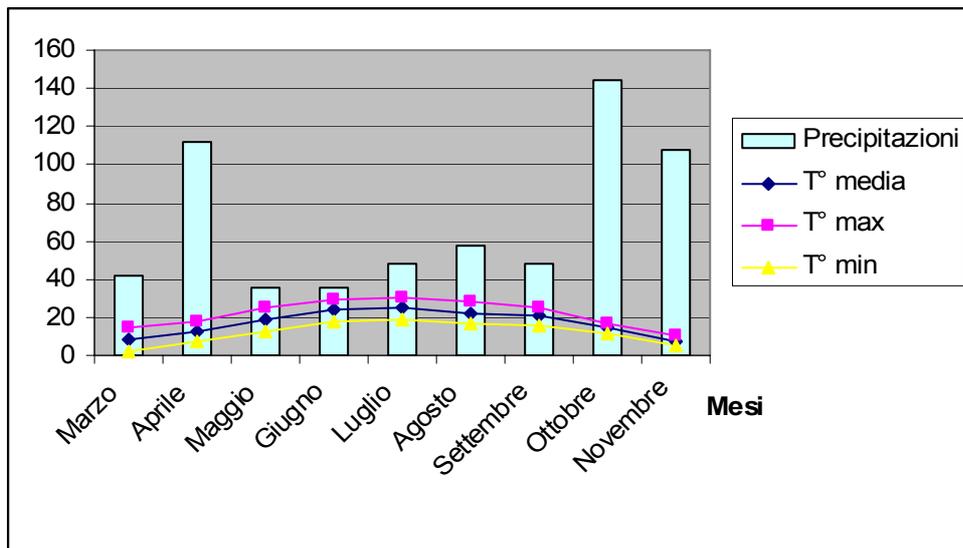
Infine la raccolta del mais è stata eseguita manualmente con l'asportazione di tutte le pannocchie per ogni parcella; le stesse state sgranate con l'ausilio di mietitrebbiatrice parcellare sperimentale dotata di sistema MCS per la determinazione del peso e dell'umidità.

Per gli stocchi si è proceduto con tre prelievi di piante per metro lineare per parcella. Le piante sono state pesate senza spighe e ne è stato prelevato un campione per le analisi di laboratorio.

Tabella 26. Dati medie mensili e decadiche delle temperature e valore della piovosità (marzo 2005-novembre 2005)

Mese	Decade	T	T max	T min	Precipitazioni
		media (°C)	(°C)	(°C)	cumulate (mm)
Marzo	1	1,34	6,95	-4,27	9,80
Marzo	2	10,42	18,37	2,48	
Marzo	3	13,33	17,28	9,38	31,80
media		8,37	14,20	2,53	41,60
Aprile	1	11,20	16,36	6,03	26,20
Aprile	2	11,59	15,79	7,39	48,80
Aprile	3	15,01	20,01	10,01	36,80
media		12,60	17,39	7,81	111,80
Maggio	1	17,81	23,85	11,77	8,00
Maggio	2	16,62	21,81	11,42	21,40
Maggio	3	22,37	28,82	15,92	6,40
media		18,93	24,83	13,04	35,80
Giugno	1	20,72	26,22	15,23	1,40
Giugno	2	22,92	28,77	17,07	14,20
Giugno	3	27,71	34,16	21,26	20,40
media		23,78	29,72	17,85	36,00
Luglio	1	23,11	28,14	18,08	32,60
Luglio	2	25,46	31,56	19,37	13,00
Luglio	3	26,22	31,96	20,47	2,80
media		24,93	30,55	19,31	48,40
Agosto	1	22,86	28,84	16,89	12,00
Agosto	2	21,81	27,90	15,72	2,20
Agosto	3	21,79	26,46	17,12	43,60
media		22,16	27,73	16,58	57,80
Settembre	1	22,84	27,47	18,21	20,00
Settembre	2	19,44	23,66	15,22	28,40
Settembre	3	19,15	23,77	14,53	
media		20,48	24,97	15,99	48,40
Ottobre	1	14,76	17,27	12,25	125,60
Ottobre	2	12,96	16,89	9,04	17,60
Ottobre	3	14,97	17,56	12,38	1,60
media		14,23	17,24	11,22	144,80
Novembre	1	12,47	14,30	10,63	93,60
Novembre	2	8,39	10,77	6,01	0,20
Novembre	3	1,96	4,94	-1,03	14,40
media		7,60	10,00	5,20	108,20

Grafico 9. Andamento delle temperature medie, massime, minime e precipitazioni totali nel periodo della prova (marzo 2005- novembre 2005)



I valori di temperatura e di precipitazioni sono stati confrontati con la media storica degli ultimi 30 anni basati sui dati della stazione meteorologica di Piacenza e riportati nei grafici 10 e 11. Il **grafico 10** evidenzia l'andamento delle curve di temperatura per il 2005 e per la media degli ultimi 30 anni. Dall'analisi del grafico emerge che i mesi giugno e luglio sono stati più caldi della norma, mentre in agosto si vede un calo di temperatura che rientra nei valori medi. Il **grafico 11** confronta l'andamento delle precipitazioni tra il 2005 e gli ultimi 30 anni ed è evidente che il 2005, rispetto agli anni precedenti, è stato caratterizzato da abbondanti precipitazioni in aprile e agosto con un calo in giugno.

Grafico 10. Confronto temperature massime a Piacenza nel 2005 con la media climatica (1975-2004)

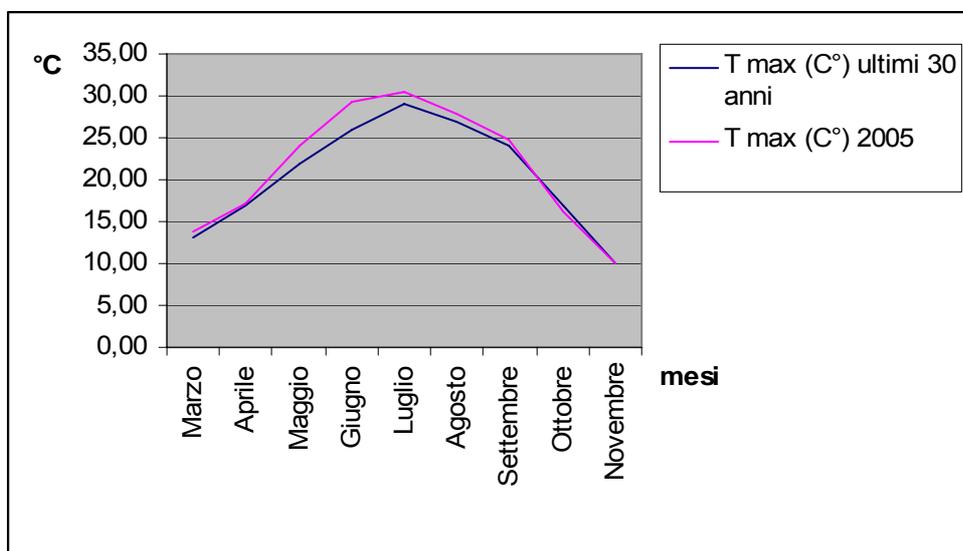
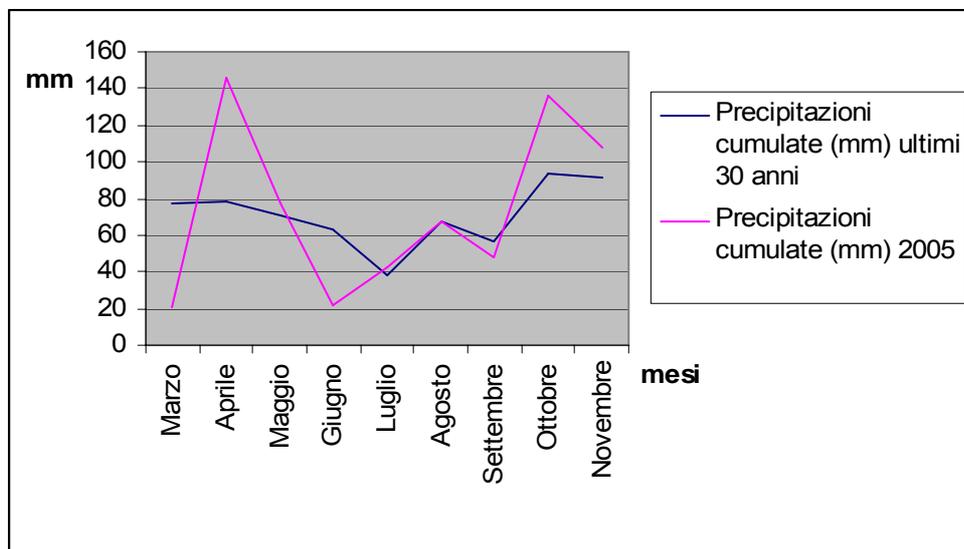


Grafico 11. Confronto precipitazioni a Piacenza nel 2005 con la media delle precipitazioni tra il 1975 e il 2004



2.7.3 Preparazione dei campioni e analisi chimiche

2.7.3.1 Preparazione dei campioni

I campioni pervenuti al laboratorio hanno subito:

suoli

- Essiccazione all'aria
- Macinazione a:
 - 2 mm, al fine di separare la terra fine da sottoporre all'analisi
 - 0.5 mm, da utilizzare in quei metodi che prevedono l'impiego di quantità di campione inferiore a 2 g
 - 0.2 mm, per la mineralizzazione dei campioni con il forno a microonde chiuso

vegetali:

- Essiccazione a 60-70 °C in stufa ventilata
- Macinazione a 2 mm
- Macinazione a 0,2 mm

2.7.3.2 Analisi chimiche

Le analisi chimiche sono state effettuate su campioni di terreno prima e dopo la prova e su campioni di vegetali, secondo i Metodi Ufficiali della G.U.R.I del 1999 già riportati per la prova su frumento (tabella 14).

Per le analisi dei **campioni di suolo** sono stati valutati gli stessi parametri adottati per la prova a frumento:

- pH (in acqua rapporto 1:2,5)
- Azoto totale (metodo Kjeldhal)
- Carbonio organico (metodo Walkley Black)
- Cromo totale con acqua regia + HF
- Cromo disponibile (indice di disponibilità per il cromo)
- Potere ossidante del suolo per il cromo (test rapido di Bartlett & James)

Per la determinazione del cromo totale: 0.250 g di terreno macinata a 0.2 mm sono stati messi a contatto per una notte con 8 mL di acqua regia, 2 mL di H₂O₂ e 2 mL HF per ottenere una migliore efficacia di estrazione del cromo, il quale risulta essere un elemento particolarmente inclusi nella matrice litologica. L'acido fluoridrico presenta la proprietà di sciogliere velocemente la silice in forma di SiF₆⁻² e successivamente i campioni sono stati sottoposti ad un ciclo di mineralizzazione in cui l'ultimo step è stato eseguito dopo avere aggiunto 2 mL di H₃BO₃. L' H₃BO₃ si è dovuto utilizzare per spegnere l'acido fluoridrico ed evitare che questo danneggiasse la torcia in quarzo dell'ICP.

Per la digestione suolo in sistema chiuso sono state utilizzate le seguenti condizioni operative:

STEP	1	2	3	4
Power	40	60	80	70
PSI	40	80	120	120
Time (min)	10,00	10,00	20,00	5,00
TAP	2,00	2,00	10,00	3,00
FAN	100	100	100	100

Per l'analisi dei **campioni di vegetali (stocchi e granella)**:

- Essiccazione dei campioni in stufa a 65-70°C, poi macinati ad una finezza di 1-2 mm;
- L'umidità della granella è stata determinata in campo da uno strumento apposito di cui era dotata la microtrebbiatrice parcellare;
- Azoto totale (metodo Kjeldhal) su 0,500 g di campione macinato e secco per la granella e su 1,000 g per gli stocchi
- Fosforo e potassio totali
- Metalli: Cr

Per la digestione vegetali in sistema chiuso sono state utilizzate le seguenti condizioni operative:

Step	1	2	3
Power	40	60	90
PSI	40	80	120
Time	10,00	10,00	20,00
TAP	2	2	10
FAN	100	100	100

2.7.3.3 Strumentazione

Oltre a strumentazione standard per analisi di routine sono stati utilizzati:

- Mulino (Thomas-Wiley Laboratory Mill Model 4 Thomas Scientific USA) per disaggregazione campioni di vegetali;
- Mulino planetario (Pulverisette 7 FRITSCH, Oberstein, Germany) con giare e palline in agata, per il suolo.
- Distillatore di acidi per l'uso di acidi superpuri;
- Mineralizzatori: sistema chiuso (CEM Model MDS 2000) e sistema aperto (Digiprep SCP Science);
- ICP-OES: Optima 2100 DV

2.7.3.4 Analisi statistica

Per l'analisi statistica, è stata utilizzata l'analisi della varianza ANOVA con alcuni test statistici di confronto per le medie (es. LSD). Sono stati utilizzati anche test per confronti a coppie (t-paired test). Per la multivariata si sono utilizzati tests non parametrici (coefficienti di Spearman) e parametrici (coefficienti di Pearson) unitamente al test di Shapiro-Wilk per la verifica della normalità delle distribuzioni dei dati.

Il programma utilizzato è stato SPSS versione 13.0 (SPSS Inc., 2007).

2.7.4 Risultati e discussione

2.7.4.1 Parametri agrometeorologici

L'andamento delle temperature durante la stagione di crescita per il mais, è il fattore che maggiormente influisce sull'andamento della coltura. Il processo di germinazione si avvia con temperature superiori a 8°C mentre è fortemente danneggiato da valori inferiori. Lo sviluppo della pianta è ritardato da temperature che scendano sotto i 15°C. A temperature vicine o inferiori a 10°C la pianta si trova in uno stato di inerzia. Inoltre in presenza di stress idrici la fioritura tende ad essere ritardata, perché la pianta si ferma. L'andamento climatico è quindi determinante soprattutto per due momenti importanti della coltura: la fioritura e la maturazione. Le caratteristiche climatiche dell'estate 2005, spiegate precedentemente, cioè di un giugno molto caldo, ha determinato un leggero anticipo della fioritura che, unito alla piovosità di luglio e agosto, ha portato ad un più lungo periodo di accumulo e quindi elevate rese.

Il periodo di accumulo (felling period) è l'intervallo di tempo tra la fioritura e la maturazione fisiologica, la sua durata è molto diversa tra i vari ibridi e corrisponde al periodo a disposizione per accumulare sostanza secca nella granella. Mentre la maturazione fisiologica si raggiunge quando il 75% delle cariossidi, nella parte centrale della spiga, presenta il punto nero. La comparsa del punto nero indica che i fasci vascolari, che portano elementi nutritivi dal tutolo alla granella, stanno perdendo la loro funzionalità e che, quindi, si è ormai completato il riempimento della spiga. Al punto nero il mais è fisiologicamente maturo e deve solo perdere umidità per permettere una trebbiatura più agevole. Si consiglia di raccogliere il mais con umidità anche attorno al 26% (Merlo servizi per l'agricoltura, 2008).

Sulla base dell'andamento climatico è possibile fare previsioni sulla quantità e qualità delle produzioni. Dal punto di vista produttivo, la campagna 2005 ha conseguito una buona performance, anche se leggermente inferiore rispetto al record del 2004. La produzione totale in Italia si è attestata sui 10,5 milioni di tonnellate con una resa media di 9,4 t/ha. Secondo i dati Istat la produzione è diminuita dell'8,4% rispetto alla campagna precedente per l'effetto congiunto della riduzione delle superfici e delle rese. Il mais si conferma comunque anche nel 2005 come la seconda coltura cerealicola italiana in termini di superficie.

2.7.4.2 Parametri agronomici

Il mais, dal nome scientifico *Zea mays L.* appartiene alla famiglia delle graminacee, viene classificato in sette varietà in base alla tipologia delle cariossidi e in otto classi FAO in base alla durata del ciclo biologico. La varietà coltivata appartiene alla classe 700 con ciclo che varia da 131 a 140 giorni e viene considerato un ibrido a ciclo tardivo. La cultivar sperimentata (ibrido VENDOR classe 700 della Sivam) non rientra tra gli ibridi normalmente in commercio in Italia (proveniente dalla Francia) e sono anche scarse le notizie a riguardo sull'Informatore Agrario, perciò gli ibridi appartenenti alla classe 700, con caratteristiche più simili a quello utilizzato nella prova provengono dalla ditta Pioneer e sono gli ibridi Eleonora, PR31G66, PR31Y43, PR32W86. Le rese produttive, t/ha di granella al 15% di umidità, ottenute nella prova a mais, riportate in **tabella 27**, sono state confrontate con due prove sperimentali, una condotta nell'ambito del progetto SIC (Sperimentazione Interregionale Cereali), in 19 località della pianura Padana e l'altra, con una prova agronomica condotta dall'azienda sperimentale "Tadini" a Gariga di Podenzano (PC); il confronto tra le prove è riportato dal **grafico 12**. La prova sperimentale condotta nel progetto SIC comprende 19 località tra cui anche Gariga di Podenzano (PC), la produzione media di granella, nelle 19 località, per gli ibridi 700 sopra citati, è pari a 13,1 t/ha, nello specifico a Gariga di Podenzano la produzione media è di 9,0 t/ha (Frascarelli, 2006). Questo dato viene confermato dall'altra prova sperimentale condotta dall'azienda "Tadini" a Gariga di Podenzano, dove la media di produzione in granella al 15% di umidità per gli ibridi PR31Y43, PR32W86, risulta essere pari a 9,80 t/ha (Reggiani et. al, 2006). Questi dati, in generale, sono affini con quelli ottenuti nella prova di tesi, infatti si osserva una produzione di granella al 15% di umidità, variare da un valore di 9,64 t/ha per il testimone a 11,14 t/ha per la tesi organo minerale, mentre la tesi minerale ha prodotto 10,14 t/ha. Statisticamente la tesi organo minerale si differenzia significativamente (al 95%) dal test con un incremento di 1,5 t/ha, mentre nei confronti della tesi minerale non mostra differenze significative anche se ha prodotto 1 t/ha in più. I dati sulle rese in granella sono confermati dal peso di 1000 semi che evidenziano i valori più elevati per la tesi organo minerale, statisticamente superiore (al 95%) del test. La produzione di stocchi, è stata più uniforme e indifferenziata statisticamente, anche se con valori più alti per la tesi organo-minerale, seguita dalla tesi minerale e dal testimone.

Le rese produttive ottenute nella prova sono state buone e nella norma con quelle regionali, ciò è stato dovuto ad una campagna maidicola che si è svolta in condizioni climatiche molto aderenti alle condizioni tipiche, più frequenti delle nostre zone di coltivazione, come si può anche constatare dal **grafico 10** dove si confrontano le temperature dal 1975 al 2004, e non si notano grosse variazioni in termini di temperatura nell'anno 2005 rispetto agli anni precedenti. Buona è anche stata la

distribuzione delle piogge durante la fase di riempimento delle cariossidi (tra luglio e settembre), nella norma con le precipitazioni registrate nel periodo 1975-2004 riportato nel **grafico 11**.

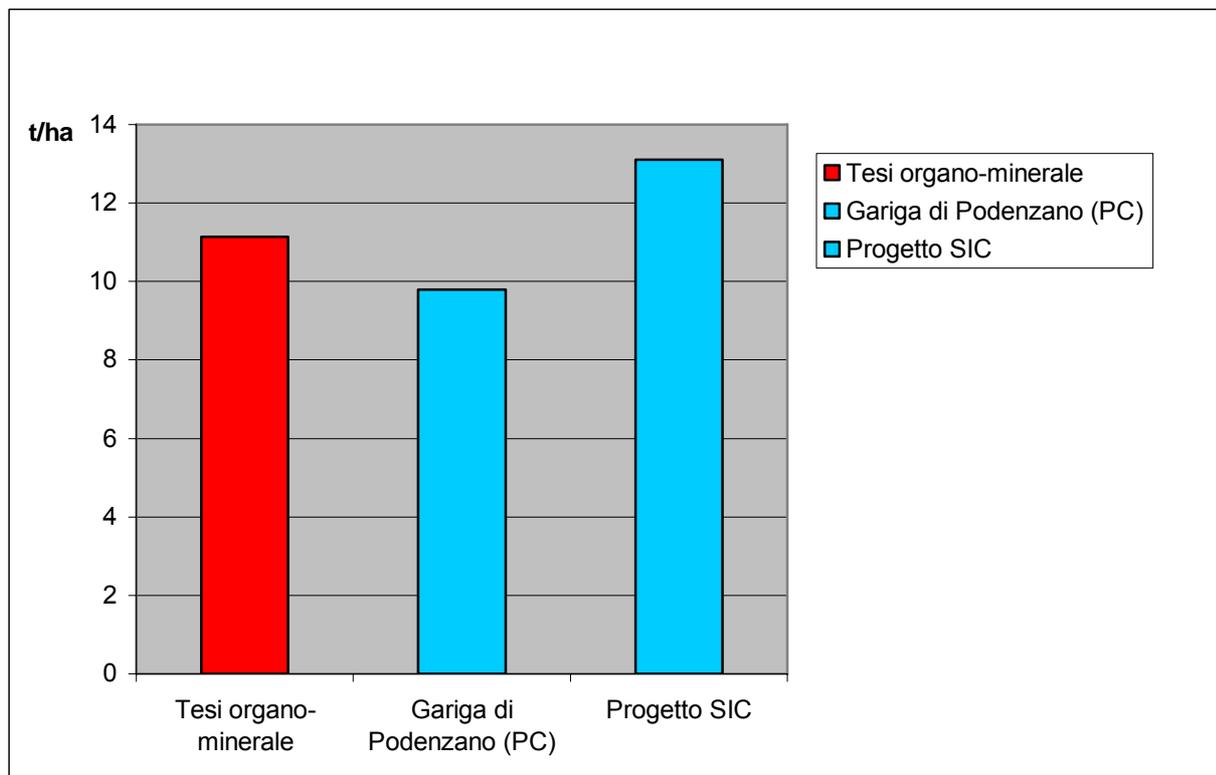
Riguardo l'influenza dell'utilizzo del concime NP sulle rese di produzione si può concludere che ha determinato rese più alte rispetto alla tesi esclusivamente minerale e molto vicine alle produzioni degli ibridi di mais commercializzati ed impiegati attraverso prove agronomiche in diverse zone d'Italia tra cui anche Gariga di Podenzano (PC) nell'anno 2005.

Tabella 27. Quadro riassuntivo delle rese produttive ($t\ ha^{-1}$) per mais

tesi		Peso 1000 semi g.	produzione granella 15% umidità t/ha	Produzione stocchi t/ha	Produzione totale t/ha	Harvest index %
Test	media	341 ±22,72	9,64±1,13	13,49±1,84	23,13±2,68	41,72±2,52
		a*	a	a	a	a
Min	media	348 ±12,28	10,14± 0,70	13,90±1,66	24,04±2,25	42,25±1,78
		ab	ab	a	a	a
Org-Min	media	381± 31,08	11,14±0,33	13,92±2,53	25,06±2,63	44,79±4,23
		b	b	a	a	a
signif. blocchi		ns	ns	95% II c I bc III ab IV a	95% II b I b III ab IV a	ns

*In questa e nelle successive tabelle i confronti statistici tra le tesi vanno intesi per colonne; lettere maiuscole diverse evidenziano differenze significative con $P < 0.01$; minuscole differenze con $P < 0.05$.

Grafico 12. Confronto delle rese di produzione granella (t/ha al 15% umidità) tra progetto sperimentale SIC, prova agronomica a Gariga di Podenzano (PC), tesi organo-minerale



2.7.4.3 Tenori in azoto e asportazioni culturali

La **tabella 28** mostra i valori dei contenuti di azoto (g/Kg) e asporti di azoto (Kg/ha) in granella e stocchi di mais. A commento dei dati sul contenuto di azoto, si può dire che nella granella non ci sono differenze significative tra le tesi, anche se il valore più alto è stato ottenuto dalle tesi organo minerale, seguito dalla tesi minerale e poi dal testimone. Mentre per il contenuto di azoto negli stocchi, la tesi organo-minerale presenta valori significativamente più alti al 95% rispetto alle altre due tesi e al 99% rispetto al test. Analizzando questi valori si deduce che concime NP ha determinato un maggior assorbimento di azoto da parte della pianta a livello degli stocchi, in modo significativo. Per la granella anche se non c'è una differenza significativa i valori più alti di azoto sono stati rilevati nella tesi organo minerale trattata con concime NP.

Tabella 28. Contenuti e asporti di N in granella e stocchi

tesi		Contenuti N granella	Contenuti N stocchi	Asporti N granella	Asporti N stocchi	Asporti totali	N supplem assorbito	Apparent recovery
		g/Kg	g/Kg	Kg/ha	Kg/ha	Kg/ha		%
Test	media	14,54±	8,69 ±	120±	117,2±	237,2±		
		1,41 a	0,90 a A *	25,06 a	19,27 a	43,74 a		
Min	media	15,13±	10,55 ±	130,4±	147,4±	277,8±	40,61	16,24±
		0,42 a	0,82 b AB	10,27 a	26,16 ab	36,34 ab	±18,77 a **	7,51 a
Org-Min	media	15,26±	12,26 ±	144,6±	171,4±	316,0±	78,74±	31,50±
		0,36 a	1,07 c B	7,20 a	38,66 b	41,17 b	15,66 b	6,26 b
signif. blocchi		ns	II c I bc III ab IV a	I b II ab III ab IV a	ns	I b II ab III ab IV a		

* Esiti test LSD; lettere maiuscole diverse evidenziano differenze significative con $P < 0.01$

** Esiti test t: campioni indipendenti (confronto tra 2 medie)

La **tabella 28** riporta anche i valori negli asporti di azoto per granella e stocchi. Per la granella non ci sono differenze significative tra le tesi anche se la tesi organo minerale è quella che ha asportato di più rispetto alle altre due tesi. Mentre ci sono differenze significative al 95% tra gli stocchi, con valori più alti per la tesi organo-minerale rispetto al testimone. La tesi minerale ha fatto registrare valori intermedi indifferenziati statisticamente sia rispetto alla tesi organo minerale che al testimone. Il calcolo dell'”apparent recovery” per l'azoto evidenzia che l'efficienza dell'azoto apportato con concime NP è significativamente maggiore rispetto all'azoto apportato con concimazione minerale. Inizialmente nella tesi organo minerale sono stati apportati 250 Kg N ha⁻¹ e dopo la prova gli asporti totali per questa tesi risultano essere pari a 316 Kg N ha⁻¹. Questo significa che la coltura ha asportato anche azoto nativo. Mentre la tesi minerale ha fatto registrare asportazioni pari a 278 Kg N ha⁻¹, valore che è comparabile alla dose di azoto apportata ed infine il testimone registra 237 Kg N ha⁻¹, valore elevato considerando che questa tesi non ha ricevuto nessun apporto fertilizzante di azoto.

2.7.4.4 Tenori in fosforo e potassio nella coltura

In **tabella 29**, **30** e **31** sono riportati, rispettivamente, i valori delle concentrazioni di fosforo e potassio in stocchi e granella di mais, gli asporti di fosforo e di potassio. Per quanto riguarda i dati riportati in **tabella 29**, non si notano differenze significative tra le medie delle tesi per il contenuto di fosforo e potassio nella granella. Sembrerebbe che la coltura abbia assorbito in modo uniforme questi elementi forniti sia in forma di sali esclusivamente minerali (solfato di potassio, DAP e perfosfato minerale), che in forma mista organo minerale. Si nota solo una differenza significativa, al 95% negli stocchi, tra le tesi, per il contenuto di fosforo, dove si osserva che la tesi organo minerale ha un più alto contenuto in fosforo rispetto alla tesi minerale e un valore intermedio rispetto al testimone.

Tabella 29. Valori di fosforo e potassio in granella e stocchi di mais

tesi		Contenuti P granella	Contenuti P stocchi	Contenuti K granella	Contenuti K stocchi
		g/Kg	g/Kg	g/Kg	g/Kg
Test	media	3,43 ±0,34	1,07 ±0,23	3,74 ±0,27	8,26 ±0,80
		a	ab	a	a
Min	media	3,13 ±0,27	0,91 ±0,14	3,54 ±0,55	8,68 ±2,02
		a	a	a	a
Org-Min	media	3,20 ±0,16	1,18 ±0,09	3,76 ±0,22	8,32 ±1,28
		a	b	a	a
signif. blocchi		III b	III b	III b	IV b
		I ab	II b	I ab	III b
		II ab	I ab	II ab	II ab
		IV a	IV a	IV a	I a

Le asportazioni relative al fosforo riportate in **tabella 30** non hanno registrato differenze significative tra le medie, né per la granella, né per gli stocchi, anche se si osserva che la tesi organo minerale asporta maggiormente rispetto alle altre due tesi. Facendo il calcolo delle asportazioni di fosforo si nota che la quantità di fosforo somministrata inizialmente con i concimi fosfatici era pari a 250 Kg P₂O₅/ha. I valori medi dell'efficienza di P fertilizzante si aggirano attorno ai 35-40% della quota apportata. L'efficienza del fosforo fertilizzante risulta essere più alto nella tesi organo-minerale rispetto alle altre tesi, anche se non statisticamente, questo probabilmente a causa della presenza di forme organiche di fosforo assieme a quelle minerali. La maggior presenza di sostanza organica nella tesi organo-minerale può aver influenzato positivamente una maggior disponibilità di fosforo fertilizzante.

Per il potassio gli asporti sono più elevati che nel caso del fosforo e in questo caso l'efficienza fertilizzante sale a 70-76%. Anche per il potassio la maggior presenza di sostanza organica può aver contribuito ad una maggior disponibilità del fertilizzante.

Tabella 30. Valori delle asportazioni per il fosforo

tesi		Asporti P granella	Asporti P stocchi	Asporti P totali	Asporti totali P ₂ O ₅	Efficienza fertilizzante
		Kg/ha	Kg/ha	Kg/ha	Kg/ha	%
test	media	28,15± 5,00 a	14,53± 4,09 a	42,69± 8,70 a	97,83 ±19,94 a	39,13± 7,98 a
Min	media	26,97± 3,54 a	12,80± 3,01 a	39,77± 5,67 a	91,14 ±13,00 a	36,45± 5,20 a
Org-Min	media	30,37± 2,39 a	16,60 ± 4,28 a	46,97 ± 5,72 a	107,62±13,10 a	43,05± 5,24 a
signif. blocchi		I b III b II ab IV a	II b B I b AB III b AB IV a A	I b B II b AB III b AB IV a A	I b B II b AB III b AB IV a A	I b II b III b IV a

Tabella 31. Valori delle asportazioni per il potassio

tesi		Asporti K granella	Asporti K stocchi	Asporti K totali	Asp tot K ₂ O	Efficienza fertilizzante
		Kg/ha	Kg/ha	Kg/ha	Kg/ha	%
Test	media	30,57± 3,7 a	110,5± 7,53 a	141,0± 8,25 a	169,9± 9,94 a	70,78± 4,14 a
Min	media	30,62± 6,1 a	118,5± 20,01 a	149,1± 24,25 a	179,6± 29,21 a	74,83± 12,17 a
Org-Min	media	35,68± 3,0 a	115,8± 29,02 a	151,5± 29,37 a	182,4± 35,38 a	76,02± 17,74 a
signif. blocchi		ns	II b III ab IV ab I a	ns	ns	ns

2.7.4.5 Tenore di cromo nella coltura

Nella **tabella 32** sono riportati i valori delle concentrazioni di cromo in granella, stocchi e relativi asporti. Per il cromo si hanno a disposizione solo i valori delle concentrazioni negli stocchi, che risultano essere indifferenziati statisticamente, con una concentrazione maggiore per la tesi organo minerale. Nella granella i valori di cromo erano al di sotto del soglia di rivelabilità strumentale (IDL=0,16 µg/L). Per quanto riguarda gli asporti, è possibile valutare solo il dato di asportazioni da parte degli stocchi. Analizzando statisticamente questi dati emerge una differenza significativa tra le tesi, la tesi organo minerale asporta maggiormente cromo rispetto alle altre due tesi. Considerando che nella tesi organo minerale con il concime NP è stato apportato 16,8 Kg/ha di cromo e sono stati asportati dagli stocchi solo 0,023 Kg/ha, per cui si ritiene che il resto del cromo sia stato accumulato nel terreno.

Tabella 32. Contenuto di cromo (mg/Kg) in granella e stocchi e asporti negli stocchi

tesi		Cr granella	Cr stocchi	Asporti stocchi Cr g/ha
		mg/Kg	mg/Kg	
Test	media	<IDL	1,071±0,31 a	14,8±6,19 a
Min	media	<IDL	1,037±0,28 a	14,2±2,73 a
Org-Min	media	<IDL	1,735±0,63 a	23,2±5,69 b
signif. blocchi			ns	ns

In **tabella 33** sono riportati i fattori di riferimento e le concentrazioni di cromo nel terreno dopo la raccolta del mais. In generale i fattori di trasferimento suolo/pianta sono intesi come gli indici per valutare la traslocazione degli elementi dal suolo ai comparti delle colture agrarie e calcolati in questo modo:

- g/t (fattore di trasferimento dal suolo alla granella): calcolato come rapporto tra la concentrazione del metallo nella granella (mg/Kg SS)/la concentrazione del metallo nel suolo (mg/Kg);
- s/t (fattore di trasferimento dal suolo agli stocchi): calcolato come rapporto tra la concentrazione del metallo negli stocchi (mg/Kg)/la concentrazione del metallo nel suolo (mg/Kg);
- p/t (fattore di trasferimento dal suolo alla pianta intera): calcolato nel modo seguente (concentrazione del metallo nella pianta intera/la concentrazione del metallo nel terreno).

Per il cromo è stato calcolato solo il fattore di trasferimento dal suolo agli stocchi, non si notano differenze significative tra le tesi ed inoltre i valori di FT sono bassi (0,004-0,012). I bassi valori ottenuti per il fattore di trasferimento evidenzia che non c'è stato accumulo dell'elemento all'interno degli organi vegetativi del mais ed ha fornito indicazioni sulla mobilità del cromo, che risulta essere quasi nulla, in accordo con quanto osservato in letteratura, dove il FT per il cromo va da 0,001 a 0,01. Dalla letteratura (Sauerbeck, 1989) emerge che il cromo è l'elemento con più bassa mobilità rispetto agli altri, infatti:

Mobilità:	elevata (Cd e Zn)	FT (0,5 – 1)
	intermedia (Cu e Ni)	FT (0,01 – 0,5)
	quasi nulla (Cr, Pb e Hg)	FT (0,001- 0,01)

Tabella 33. Fattori di trasferimento del cromo e valori di cromo totale nel terreno post raccolta.

tesi		FT Cr	Cr totale post-raccolta
		stocchi/terreno	mg/kg
Test	media	0,006±0,0017 a	183±5,42 a
Min	media	0,006±0,0017 a	186±8,89 a
Org-Min	media	0,009±0,0032 a	193±3,40 a
signif. blocchi		ns	ns

La **tabella 33** riporta anche le concentrazioni di cromo (mg/Kg) nel terreno post raccolta, i valori non mostrano differenze significative tra le tesi, anche se la tesi organo minerale trattata con concime NP contenente cromo contiene 10 mg/Kg in più di cromo rispetto alla tesi test e 7 mg/kg in più rispetto alla tesi esclusivamente minerale. Quindi si può dire che l'apporto di cromo con il concime NP ha determinato un lieve accumulo di cromo totale nel terreno, anche se non significativo.

La **tabella 34** riporta i risultati che si riferiscono ai parametri chimici indagati nel terreno post raccolta. Il pH non presenta differenziazioni di rilievo, con valori di 7,9-8,0 per tutte le tesi, anche per la tesi organo minerale addizionata del concime NP, il quale presentava un pH di 6,08. Per l'azoto si sono osservate differenze significative al 95% tra le tesi, dove la tesi organo minerale presenta valore più elevato rispetto alle altre due tesi.

Tabella 34. Parametri chimici nel terreno post raccolta della coltura di mais

Tesi		pH	N tot g/Kg	K ₂ O scamb mg/Kg	P ₂ O ₅ assim mg/Kg	Corg tot g/Kg
Test	media	7,9 ±0,08 a	1,64 ±0,08 a	152 ±14,08 a	20 ±8,74 a	16 ±1,73 a
Min	media	8,0 ±0,05 a	1,66 ±0,04 a	158 ±25,42 a	18 ±5,97 a	15 ±0,50 a
Org- Min	media	7,9 ±0,06 a	1,80 ±0,07 b	179 ±10,21 a	20 ±4,27 a	16 ±1,26 a

2.8 Prova a pomodoro

2.8.1 Obbiettivi della ricerca

La valutazione dell'efficacia agronomica del gesso di defecazione (GDC) per il pomodoro da industria, è stata valutata per mezzo della determinazione di:

- rese produttive, contenuti di elementi macronutritivi, (N, P, K) e mesonutritivi (Ca, Mg, S) in bacche di pomodoro cresciute su suoli trattati con dosi diverse di GDC a due livelli di somministrazione, rispetto alla combinazione GDC+concime minerale e solo concime minerale;
- contenuto di alcuni antiossidanti (licopene e β -carotene);
- stabilità di struttura del suolo trattato con GDC per confronto con le tesi non trattate;
- valutazione del tenore di Cr(III) nelle parti edibili delle colture;
- valutazione della eventuale presenza di Cr(VI) nelle parti edibili delle colture;
- valutazione di eventuali effetti fitotossici sulle colture prodotte;
- stima della mobilità del cromo mediante determinazione a fine coltura della sua distribuzione ogni 20 cm lungo il profilo (0-60 cm) del suolo;
- analisi del contenuto di cromo totale su carote di terreno prelevate nello strato 0-60 cm.

2.8.2 Individuazione dell'area sperimentale

La prova è stata condotta presso l'azienda Mariani, situata a Conventello di Savarna (Ra), località S.Alberto, come si può evincere dalla **figura 18**.

Facendo riferimento al catalogo interinale dei suoli della Regione Emilia Romagna (www.regione.emilia-romagna.it/cartpedo), livello di dettaglio 1.250.000, l'unità cartografica di questi suoli è 3Ac. La **figura 19** visualizza la distribuzione dei suoli dell'unità cartografica 3Ac nella regione Emilia-Romagna. Questi suoli sono pianeggianti, con pendenza che varia tipicamente da 0,1 a 0,3%, molto profondi, a tessitura media, a buona disponibilità di ossigeno, calcarei, moderatamente alcalini. Essi rientrano nei Calcaric Cambisols, secondo la legenda FAO (1990). A livello di dettaglio 1:50.000 il terreno della prova appartiene alla delineazione n. 982 "Sant'Omobono franco limosi". Questi suoli sono molto profondi, su alluvioni a tessitura media, a buona disponibilità di ossigeno. Tipicamente essi sono molto calcarei e moderatamente alcalini. Essi sono classificati come *Udifluventic Haplustept fine silty, mixed, superactive, mesic* secondo Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 2003).

Figura 18. Localizzazione geografica dell'area delle prove.

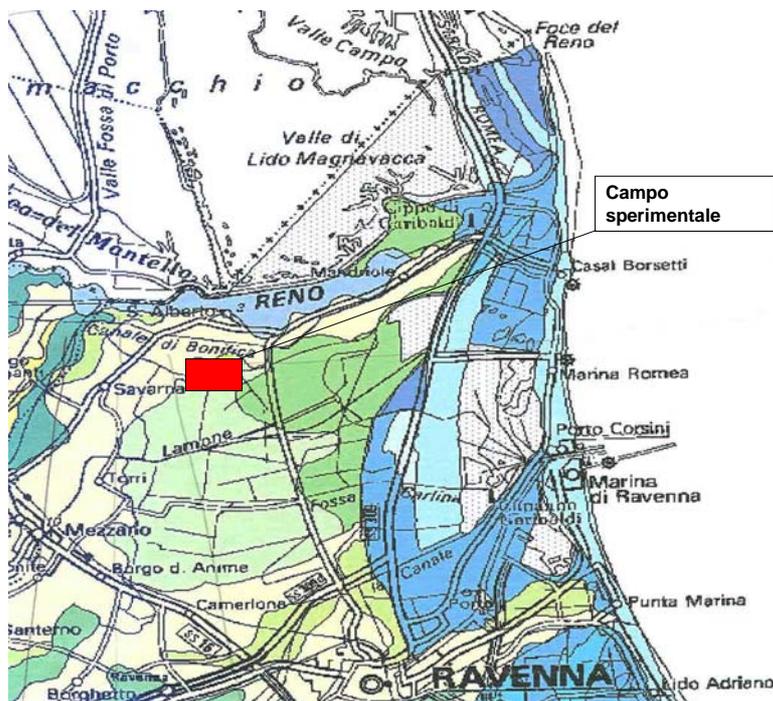
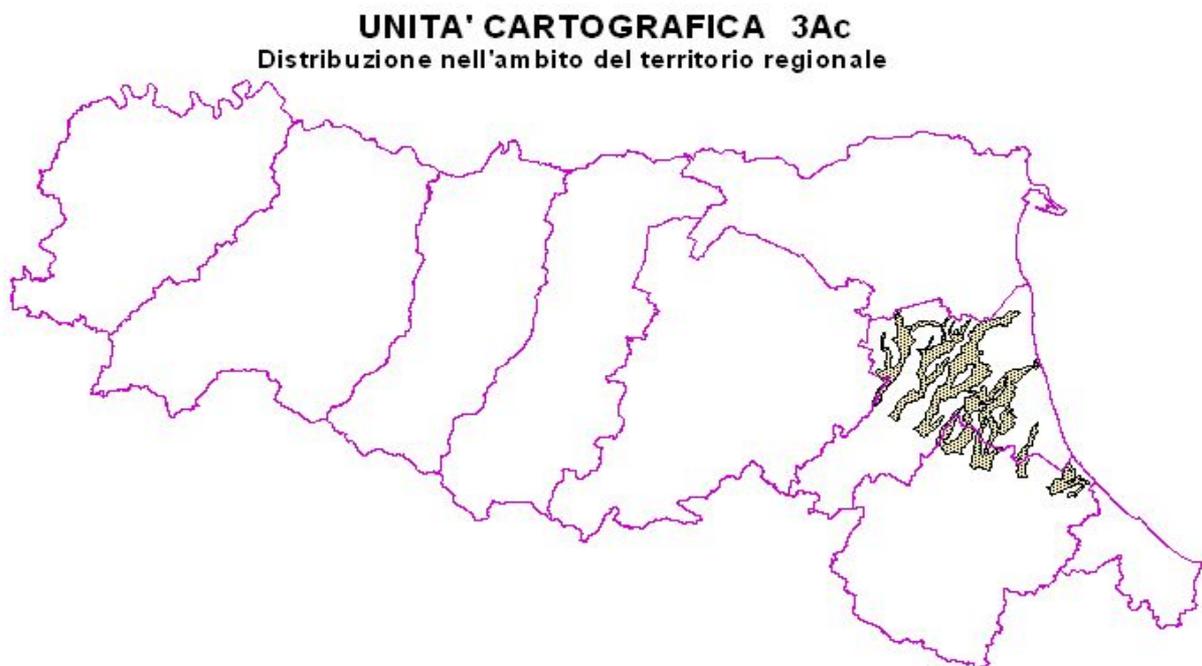


Figura 19. Distribuzione geografica dell'unità cartografica 3Ac



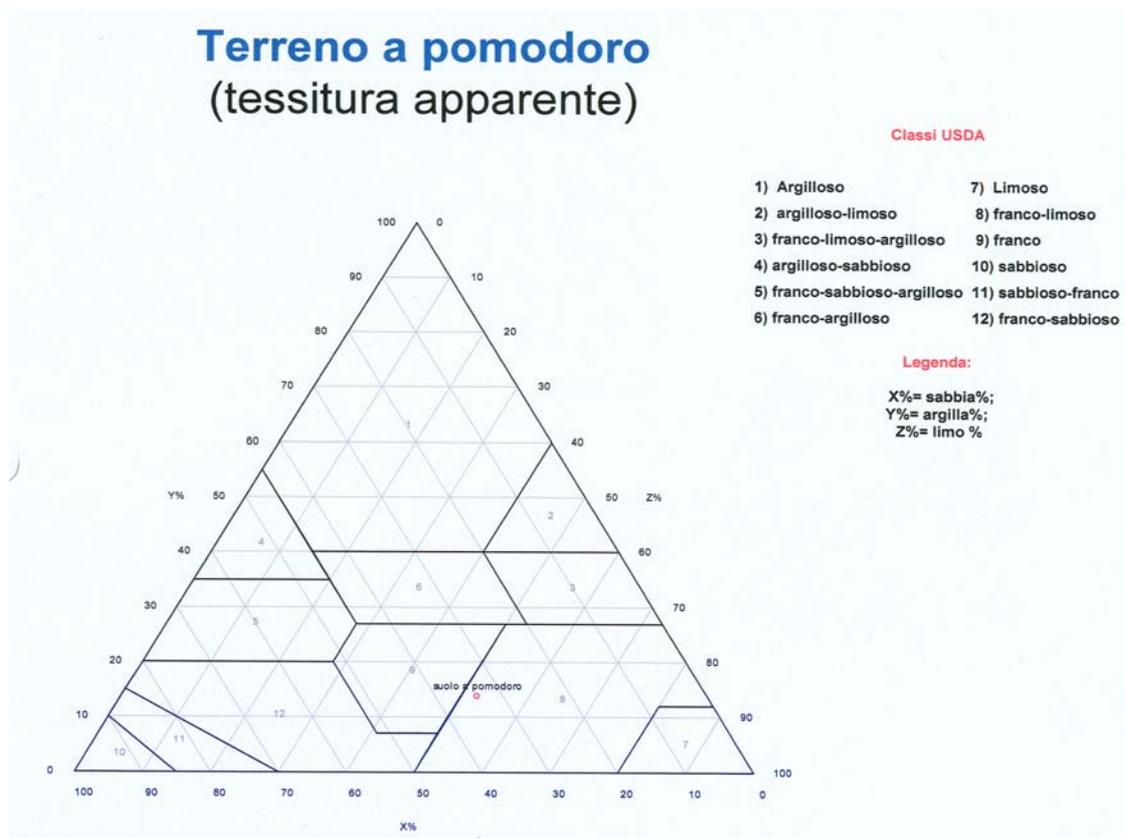
Le analisi chimico-fisiche del terreno condotte prima della prova, sono riportate in **tabella 35**.

Tabella 35. Caratteristiche chimico-fisiche del terreno prima della prova a pomodoro

Parametri analitici	Metodo	UM	valore
pH in acqua	potenziometrico		7,9
Carbonati totali	calcimetro	%	20
Carbonio organico	Springer Klee	g kg ⁻¹	7,72
Sostanza organica		%	1,33
Azoto totale	Kjeldhal	N mg g ⁻¹	0,909
Fosforo assimilabile	Olsen	P ₂ O ₅ g kg ⁻¹	91,6
Rapporto C/N			8,5
Tessitura apparente	USDA		
Sabbia (50-200 µm)		g kg ⁻¹	340
Limo (2-50 µm)		g kg ⁻¹	500
Argilla (0-2 µm)		g kg ⁻¹	160
Classe tessiturale	USDA		Franco-limoso

Il terreno della prova, dal punto di vista della tessitura (**figura 20**) è stato classificato come suolo franco-limoso, inoltre esso presenta una reazione subalcalina, un contenuto di carbonio organico da insufficiente o decisamente scarso, il contenuto di azoto totale scarso, mentre molto alto è il contenuto di fosforo assimilabile .

Figura 20. Suolo della prova a pomodoro nel triangolo USDA.



2.8.3 Il piano sperimentale e le pratiche agronomiche

2.8.3.1 Piano di concimazione

La prova prevedeva 4 tesi, disposte su file parallele e 4 blocchi ortogonali alle file medesime; l'area di ogni parcella era di 300 m²; solo per la produzione e il colore delle bacche di pomodoro, è stata fatta una 5° tesi (aziendale), concimata in modo tradizionale per l'azoto (azoto ureico e nitrico) e che aveva un'estensione molto maggiore delle altre tesi (4.000 m²) a occupare il resto dell'appezzamento. Gli apporti di nutritivi sono stati:

180 kg N/ha

150 kg P₂O₅/ha

220 kg K₂O/ha

P₂O₅ e K₂O sono stati localizzati al trapianto in tutte le tesi sotto forma di Orticole 0.19.28.

Il piano sperimentale è riportato in **tabella 36**.

Tabella 36. Dosi di concimazione per la coltura di pomodoro

TESI	PRODOTTO	DOSI (q/ha)
1	Entec 46	5
2	Gesso di defecazione	106 Dose normale gesso
3	Gesso di defecazione	53 ½ dose gesso
4	Gesso di defecazione	212 Doppia dose gesso
5	Urea 46+ Nitrocap	2+3

TESI 1: tesi esclusivamente minerale (Entec 46=46%di azoto ureico con inibitore della nitrificazione 3,4 DMPP-BASF®; 230KgN/ha);

TESI 2: gesso di defecazione (1,7% di azoto organico), distribuito a dose normale (180 KgN/ha);

TESI 3: gesso di defecazione (1,7% di azoto organico), distribuito a metà dose (90 KgN/ha), la restante dose (90 KgN/ha) è stata distribuita all'impianto come urea;

TESI 4: gesso di defecazione (1,7% di azoto organico), distribuito a dose doppia (360 KgN/ha);

TESI 5: tesi aziendale corrispondente a 195,5 KgN/ha (Nitrocap=27,5% di azoto ureico+6% di azoto nitrico, più urea 46%N).

2.8.3.2 Operazioni colturali e andamento agrometeorologico

Si elencano qui di seguito le operazioni colturali effettuate al campo per la prova pomodoro:

- Distribuzione del gesso di defecazione	12 aprile 2007
- Distribuzione del concime azotato	27 aprile 2007
- Trapianto della varietà di pomodoro	28 aprile 2007
- Localizzazione del fertilizzante Orticole	29 aprile 2007
- Fioritura e 1° irrigazione	18 maggio 2007
- Raccolta del pomodoro	18 agosto 2007

La distribuzione del gesso di defecazione è avvenuta con spandiletame a spaglio posteriore, con immediato interrimento con un erpice a 20 cm di profondità. La distribuzione del concime granulare nella tesi 1 e 5 è avvenuta mediante l'impiego di un spandiconcime centrifugo, senza interrimento. La 1° irrigazione è stata il 18 maggio e sono stati effettuati 3 interventi ogni 16-20 giorni.

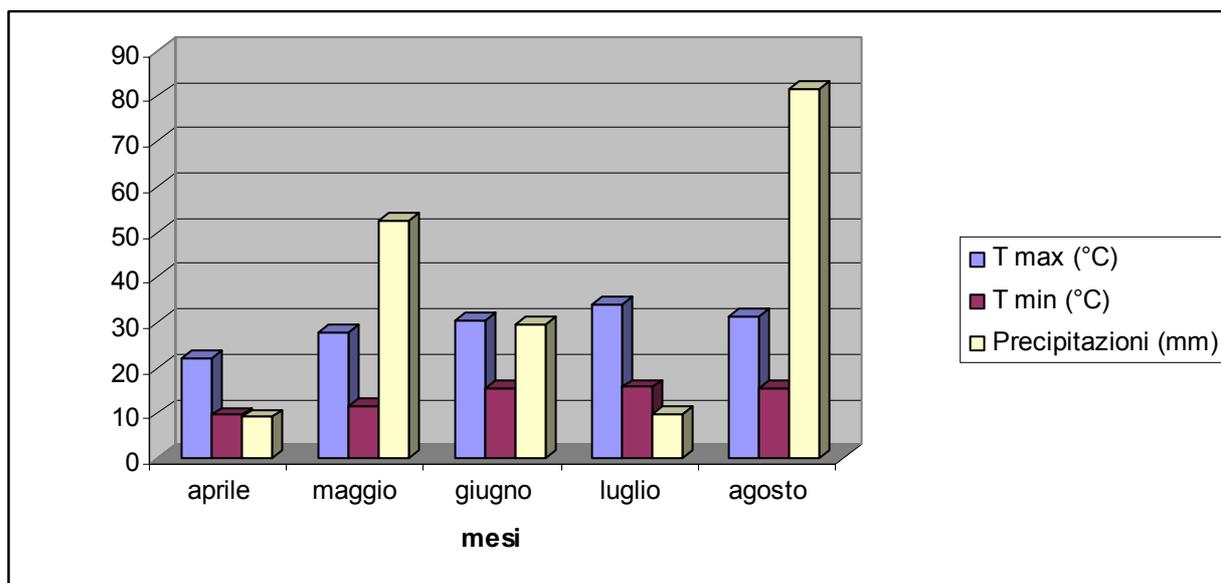
Il trapianto di pomodoro (varietà Heinz 3402) è stato eseguito su file binate, la coltura precedente era frumento tenero.

I dati meteorologici del periodo della prova, forniti dalla stazione meteo di Ravenna, situata a meno di 15 Km dal campo della prova sono mostrati in **tabella 37** e dal **grafico 13** dove è possibile avere un'idea delle medie decadiche con i valori massimi, minimi di temperatura e il totale dei mm di pioggia caduta nel periodo aprile-agosto 2007.

Tabella 37. Medie decadiche delle temperature massime, minime e totale dei mm di pioggia caduti.

STAZIONE				
METEO				
RAVENNA				
Latitudine: 44,27		Longitudine:	Altitudine: 19 m	
12,13				
Mese	Decade	T max (°C)	T min (°C)	Precipitazioni (mm)
Aprile	1	18,56	9,01	7,6
Aprile	2	22,52	8,61	0,6
Aprile	3	24,82	10,97	0,9
Media		21,97	9,53	9,10
Maggio	1	26,22	10,13	14,8
Maggio	2	27,7	11,1	0
Maggio	3	29,83	12,75	37,8
Media		27,92	11,33	52,60
Giugno	1	27,73	14,82	24,8
Giugno	2	31,93	17,06	4,6
Giugno	3	31,8	14,77	0
Media		30,49	15,55	29,40
Luglio	1	32,92	15,03	2,6
Luglio	2	34,93	14,59	0,4
Luglio	3	33,75	17,47	6,6
Media		33,87	15,70	9,60
Agosto	1	30,07	14,35	8
Agosto	2	32,75	16,52	0,2
Agosto	3	31,23	16,11	73,2
Media		31,35	15,66	81,40

Grafico 13. Temperature massime, minime e precipitazioni nel periodo aprile-agosto 2007.



2.8.4 Preparazione dei campioni e analisi chimiche

2.8.4.1 Preparazione dei campioni

I campioni pervenuti al laboratorio hanno subito:

suoli

- Essiccazione all'aria
- Macinazione a:
 - 2 mm, al fine di separare la terra fine da sottoporre all'analisi
 - 0.5 mm, da utilizzare in quei metodi che prevedono l'impiego di quantità di campione inferiore a 2 g
 - 0.2 mm, per la mineralizzazione dei campioni con il forno a microonde chiuso

bacche

- Liofilizzazione
- Macinazione in mortaio

2.8.4.2 Analisi chimiche dei campioni

Le analisi del terreno sono state eseguite secondo i Metodi Ufficiali della G.U.R.I 1999 (vedi **tabella 12**), per determinare:

➤ **Suolo:**

- N totale, Corg totale (TOC) con CHN, carbonati totali e pH (in acqua);
- Contenuto di Cr totale in tre strati (0-20, 20-40 cm e 40-60 cm) è stato determinato previo attacco acido con il seguente metodo: 0,5 g di campione setacciato a 0,2 mm in 2 ml di HNO₃ + 6 ml HCl attraverso cicli di mineralizzazione con forno a microonde sistema chiuso e successiva determinazione con ICP-OES. Nella tabella seguente vengono illustrati i parametri di mineralizzazione:

	Step 1	Step 2	Step 3
POWER (0-100%); max power= 600 KW	40	60	90
PSI (Pressure: 0-600 psi=0-4137 KPa)	40	80	120
TIME (00.01 sec.-59,59 min)	10.00	10.00	20.00
TAP Time At Pressure: 00.01 sec.-run time	2.00	2.00	10.00
FAN (speed; cavity exhaust blower)	100	100	100

- Indici di stabilità di struttura secondo il metodo (Malquori e Cecconi, 1962, (modificato)). Secondo questo metodo, la stabilità di struttura viene misurata sugli aggregati con diametro compreso tra 1 mm e 2 mm separati dal terreno per vagliatura a secco; segue una fase di saturazione con acqua e trattamento in cestello con rotazione e immersione in acqua per facilitare l'allontanamento della frazione disgregata. La frazione restante, non disgregata, è determinata gravimetricamente, previa essiccazione a 105°C per 6 ore. La modifica è consentita nella correzione per la sabbia (Kemper), fase in cui il residuo non disgregato viene ripreso, dopo la pesata, e trasferito in appositi contenitori con fondo a rete, che vengono immersi per 1 ora in una soluzione 0,5% di esametafosfato di sodio; alla fine tutte le particelle aventi $\varnothing < 0,25$ mm vengono asportate, in modo che sulla rete del contenitore rimangano solo la sabbia e altre particelle organiche con $\varnothing > 0,25$ mm. Successivamente ogni

campione è posto in stufa a 105°C per 6 ore e pesato. Il risultato finale, espresso dal rapporto percentuale del peso dei glomeruli non disgregati sul peso totale iniziale è chiamato indice di struttura percentuale e viene poi confrontato con valori tabellari ed esso viene assegnato ad una delle classi di qualità secondo i valori riportati in tabella.

Indici di struttura	Qualità di struttura
%	Classi
0	Assente
1-10	Pessima
10-20	Scadente
20-30	Mediocre
30-50	Discreta
50-70	Buona
>70	Ottima

➤ **Bacche di pomodoro:**

Le bacche sono state lavate, congelate, liofilizzate e successivamente macinate con mortaio, infine sottoposte alle seguenti analisi:

- Contenuto di alcuni antiossidanti (licopene e β -carotene) secondo i seguenti metodi:
 1. **Estrazione del licopene:** la procedura si divide in due fasi: la prima è una estrazione di 20 g di campione in 50 ml di metanolo e 80 ml di diclorometano; al filtrato si aggiungono 50 ml di acqua distillata. La fase organica recuperata (contenente i carotenoidi) viene anidrificata con solfato anidro di sodio, si filtra e si evapora il solvente con Rotavapor. La seconda fase (cristallizzazione) si esegue sciogliendo pochi ml di toluene caldo nel residuo rosso scuro rimasto nel pallone. Alla soluzione si aggiunge metanolo fino all'intorbidimento. A bagnomaria si fa ridisciogliere il precipitato (cristalli di licopene), essi si possono quindi filtrare su carta, lavarli con metanolo e recuperarli. L'analisi con HPLC ha previsto:
 - Eluente: metanolo-acetonitrile-diclorometano 20%-65%-15%
 - Flusso 1ml/min
 - Gradiente: isocratico
 - Colonna: ABZ + Plus Supelco o equivalente
 - Rilevatore: 474 nm per il licopene, 455 nm per il β -carotene
 - Tempo di analisi: 15 min, tempo di ritenzione del licopene: 6-7 min.

2. Estrazione e determinazione dei carotenoidi:

La procedura di estrazione ha previsto che 20 gr di campione vengano estratti con una miscela composta da 50 ml di diclorometano e 50 ml di alcol metilico; dopo filtrazione, si recupera la matrice solida e si riestra con 30 ml di alcol metilico e 50 ml di diclorometano, la miscela viene tenuta in agitazione. Dopo una successiva filtrazione, si pone la fase estratta in imbuto separatore, l'aggiunta di acqua distillata provoca la separazione delle due fasi, una delle quali contenente carotenoidi, distinguibile perché intensamente colorata. Questa fase viene recuperata in una beuta, la fase acqua-metanolo viene estratta ancora con 50 ml di diclorometano che viene riunito alla fase sgocciolata, dopodiché lavata con acqua bidistillata. Successivamente viene disidratata con sodio solfato anidro, filtrata ed evaporata tramite Rotavapor a temperatura di 30°C. Il residuo secco è recuperato con 10 ml di toluene. I campioni così ottenuti sono analizzati con HPLC. Il colore bianco della matrice solida rimasta e il colore trasparente della fase metanolo-acqua eliminata indica la completa estrazione di tutti i carotenoidi presenti.

L'analisi con HPLC prevede:

- Miscela isocratica, per l'eluizione, composta da alcol metilico (20%), diclorometano (15%) e acetonitrile (65%)
- Flusso 1 ml al minuto
- Colonna RP-C18 supelcosil ABZ+PLUS 250 x 4,6 mm, 5µm
- Limite di rivelazione 0,1 mg/L
- Contenuto di macroelementi (N, P, K), mesoelementi (Ca, Mg, S), Fe e Cr, previo attacco acido con il seguente metodo: 0,5 g di campione setacciato a 2 mm in 7 ml di HNO₃ + 2 ml H₂O₂ + 200 µl HF, attraverso cicli di mineralizzazione con sistema aperto (digi PREP) e successiva determinazione con ICP-OES.
- Analisi qualitativa per controllare la percentuale di bacche con sovracoloro rosso dell'epidermide.

2.8.4.3 Strumentazione

Oltre a strumentazione standard per analisi di routine sono stati utilizzati:

- Liofilizzatore: (Edwards mini fast 680).
- Distillatore di acidi per l'uso di acidi suprapuri;
- Mineralizzatori: sistema chiuso forno a microonde (CEM Modello MDS 2000) e sistema aperto (digi PREP SCP Science)

- ICP-OES: (Optima 2100 DV)
- HPLC: (1100 Agilent)

2.8.4.4 Analisi statistica

I dati sono stati elaborati statisticamente con l'uso dell'analisi della varianza (ANOVA) e si è utilizzato il test LSD (Least Significant Difference) per il confronto delle medie. Il programma statistico utilizzato è stato SPSS 13.0.

2.8.5 Risultati e discussione

2.8.5.1 Parametri agronomici

Dall'analisi dei dati produttivi (**tabella 38**), si può affermare che la tesi "aziendale" (tesi 5) mostra valori di poco superiori, anche se non statisticamente alle tesi 1 (esclusivamente minerale) e alla tesi 4 (doppia dose, 212 ql gesso), seguita dalla tesi 2 (dose normale, 106 ql gesso), ma la tesi 3 (1/2 dose, 53 ql gesso) è statisticamente inferiore ai valori delle tre tesi citate. Da ciò si deduce che il gesso sia a dose doppia (tesi 4) che a dose normale (tesi 2), ha fornito produzioni comparabili sia con la tesi ad azoto esclusivamente minerale (tesi 1) che con la tesi denominata "aziendale" (tesi 5), mentre la tesi con azoto sia organico che minerale (tesi 3) ha fornito i valori più bassi, evidenziando una più ridotta efficacia agronomica con produzioni di circa 20 t/ha in meno rispetto alle tesi 5, 1 e 4.

Tabella 38. Dati produttivi

Tesi	Produzione (t/ha)
1 Entec 5	73,66 b B
2 gesso 106	67,91 b AB
3 gesso 53	56,91 a A
4 gesso 212	73,16 b B
5 (aziendale)	74,80 b B

In tutte le tabelle i confronti statistici sono effettuati per colonne; lettere minuscole differenti evidenziano differenze significative con $p < 0,05$; maiuscole differenze con $p < 0,01$.

2.8.5.2 Determinazione del contenuto di alcuni antiossidanti (licopene e β -carotene) in bacche di pomodoro

Circa un mese prima della raccolta è stata controllata la percentuale di bacche con sovracoloro rosso su 10 piante adiacenti all'interno dei porcelloni. I risultati sono mostrati in **tabella 39**.

Tabella 39. Percentuale delle bacche con sovracoloro rosso

tesi	% bacche con sovracoloro rosso dell'epidermide
1	15 a A
2	22 b B
3	24 b B
4	38 c C
5	21 B B

Dai dati ottenuti si evidenzia come la dose doppia del gesso di defecazione (tesi 4) determini un aumento del sovracoloro rosso con un anticipo della maturazione. Questo è confermato anche dai valori di concentrazione dei carotenoidi (licopene, β -carotene e somma dei carotenoidi (licopene, β -carotene, fitoantrene, 15-cis licopene, luteina)) riportati **tabella 40**. L'andamento delle concentrazioni degli antiossidanti evidenzia quantità più alte per le tesi 2 e tesi 4, come ad indicare un'azione positiva del gesso. Questo comportamento necessita di un ulteriore approfondimento in quanto scarse al riguardo sono i riscontri nella letteratura consultata.

Tabella 40. Concentrazioni di antiossidanti in bacche di pomodoro liofilizzato

Tesi	licopene mg/kg	β -carotene mg/kg	Somma carotenoidi mg/kg
1 Entec 5	183,670	86,136	802,661
2 gesso 106	532,676	154,886	1639,864
3 gesso 53	156,641	97,956	814,716
4 gesso 212	470,246	135,233	1527,032

Particolare attenzione è stata data ai valori di antiossidanti licopene e β -carotene in bacche di pomodoro liofilizzato e fresco.

La **tabella 41**, evidenzia come i trattamenti con gesso nella tesi 2 e nella tesi 4, abbiano prodotto valori di questi antiossidanti, superiori statisticamente a quelli delle altre tesi aventi mezza dose di gesso (tesi 3) o nessun apporto di gesso (tesi 1, minerale).

Tabella 41. Valori di concentrazione di licopene e β -carotene in bacche di pomodoro (dati espressi sul prodotto liofilizzato e sul prodotto fresco)

Tesi	licopene mg/kg su liofilizzato	licopene mg/kg su fresco	β -carotene mg/kg su liofilizzato	β -carotene mg/kg su fresco
1 Entec 5	183,6±101,9 a AB	13,867±7,693 a	86,0±22,8 a	6,498±1,72 a
2 gesso 106	532,0±303,6 b B	37,506±21,405 b	154,8±54,6 b	10,917±3,849 b
3 gesso 53	156,5±53,8 a A	12,222±4,206 a	98,0±18,2 a	7,653±1,425 ab
4 gesso 212	470,1±72,9 b AB	35,164±5,453 b	135,1±36,5 ab	10,106±2,732 ab

L'analisi statistica evidenzia quanto segue:

- Per quanto riguarda il **liofilizzato** le tesi a più alto contenuto di licopene sono la tesi 2 (532 mg/kg) seguita dalla tesi 4 (470 mg/kg) entrambe significativamente superiori ($p < 0.05$) alla tesi 1 (183.6 mg/kg) e alla tesi 3 (156.5 mg/kg). Per il β -carotene il valore più elevato è a carico della tesi 2 (154.8 mg/kg) significativamente superiore ($p < 0.05$) ai valori delle tesi 1 (86 mg/kg) e alla tesi 3 (98 mg/kg), mentre la tesi 4 con 135.1 mg/kg si inserisce tra i valori delle tesi 2 da una parte e tesi 1 e 3 dall'altra, senza differenze statistiche significative.

- Se si esaminano i dati espressi sul **fresco** si può dire che per il licopene vengono confermate le osservazioni fatte sui dati espressi sul liofilizzato con i valori della tesi 2 (37.5 mg/kg) e della tesi 4 (35.16 mg/kg) significativamente superiore ($p < 0.05$) ai valori delle tesi 1 (13.87 mg/kg) e tesi 3 (12.22 mg/kg). Per il β -carotene la tesi 2 si conferma ai valori più alti con 10.91 mg/kg significativamente superiore ($p < 0.05$) solo alla tesi 1 (6.50 mg/kg), mentre la tesi 4 (10.10 mg/kg) e la tesi 3 (7.65 mg/kg) non mostrano differenze statistiche significative con le tesi 2 e 1.

Concludendo si può ritenere che l'uso del gesso possa avere un'influenza nel migliorare l'aspetto qualitativo del pomodoro in termini di contenuti di antiossidanti, quali il licopene, ben evidenziato dalle tesi 2 e 4 che mostrano valori significativamente superiori alla tesi 1 e β -carotene dove è solo la tesi 2 a mostrare valori significativamente superiori alla tesi 1.

Questi risultati ottenuti in via del tutto preliminare abbisognano di ulteriori approfondimenti per una conferma del trend osservato, tenendo anche conto che le misure sono state effettuate sul prodotto liofilizzato e poi riportate al fresco.

2.8.5.3 Determinazione dei contenuti di macro, mesoelementi, Fe e Cr in bacche di pomodoro

Per ciò che concerne i contenuti di macro, mesoelementi e Cr in bacche di pomodoro, si possono fare le seguenti osservazioni sui dati mostrati in **tabella 42**:

- la tesi 2 ha fatto registrare, eccetto che per il cromo, i valori di concentrazione più bassi rispetto a tutte le altre tesi, talvolta in modo statisticamente significativo e talvolta in modo non significativo. Per il cromo, viceversa, essa mostra i valori più elevati, anche da un punto di vista statistico ($p < 0.01$), rispetto alle altre tesi.

Tabella 42. Valori medi delle concentrazioni di macro, mesoelementi, Fe e Cr in bacche pomodoro (dati espressi sul peso fresco).

Tesi	N g/kg	P g/kg	K g/kg	S g/kg	Mg g/kg	Ca g/kg	Fe mg/kg	Cr mg/kg
1 Entec 5	2,08±	0,188±	0,99±	0,172±	0,141±	0,13±	3,38±	0,011±
	0,103	0,022	0,124	0,008	0,007	0,004	0,095	0,002
	bc AB	ab	ns	ab	a AB	ns	c C	c C
2 gesso 106	1,78±	0,170±	0,99±	0,156±	0,136±	0,13±	2,49±	0,016±
	0,149	0,008	0,115	0,008	0,006	0,005	0,153	0,001
	a A	a	ns	a	a A	ns	a A	d D
3 gesso 53	2,14±	0,187±	1,05±	0,172±	0,152±	0,14±	3,01±	0,002±
	0,181	0,008	0,162	0,015	0,008	0,016	0,134	0,001
	c B	ab	ns	ab	b B	ns	b B	a A
4 gesso 212	1,84±	0,191±	1,03±	0,175±	0,152±	0,14±	3,45±	0,006±
	0,192	0,008	0,039	0,008	0,006	0,009	0,070	0,001
	ab AB	b	ns	b	b B	ns	c C	b B

- La tesi 4 al contrario della tesi 2, ha raggiunto, per tutti gli elementi ad eccezione di azoto, potassio e cromo, i valori più elevati e molto vicini a quelli della tesi 1 che però ha fruito di una dose di N pari a 230 kgN/ha, contro i 360 KgN/ha forniti alla tesi 4.
- La tesi 3 ha ottenuto i valori più elevati di azoto (2,14 g/kg), superiori anche se non statisticamente, al valore della tesi 1 (2,08 g/kg) ma superiori, con $p < 0.05$, ai valori delle concentrazioni di azoto osservate nella tesi 4 (1,84 g/kg) e nella tesi 2 (1,78 g/kg). Per gli altri elementi essa ha ottenuto valori che si trovano a metà tra le altre tre tesi.

Discorso a parte vale per il cromo dove si osservano valori differenziati statisticamente con $p < 0.01$ con la tesi 2 (0,016 mg/kg) superiore alla tesi 1 (0,011 mg/kg), alla tesi 4 (0,006 mg/kg) e alla tesi 3 (0,002 mg/kg).

In conclusione si può dire che solo con una dose doppia di gesso si raggiunge una buona nutrizione minerale per la coltura di pomodoro, mentre la dose normale di gesso sembra aver favorito un minor accumulo/assorbimento di elementi essenziali. I dati relativi all'azoto fanno eccezione, infatti la tesi 3 ha consentito il più alto accumulo di azoto in bacche, similmente alla tesi 1. Per il cromo i risultati ottenuti, che mostrano come alle dosi più elevate di cromo apportate fanno riscontro relativamente più bassi valori di concentrazione di cromo in bacche, non meritano considerazioni degne di nota per i bassi ed insignificanti livelli riscontrati.

2.8.5.4 Valutazione degli apporti di macro, mesoelementi, Fe e Cr da parte delle bacche di pomodoro

La quantità di elementi apportati con il gesso, sono mostrati in **tabella 43**. Si può notare che solo per l'azoto gli apporti con il gesso sono stati consistenti (titolo in N del gesso 1,7% N sul tal quale); per fosforo e potassio, visti i contenuti molto bassi nel gesso, anche gli apporti sono stati praticamente trascurabili.

Tabella 43. Valori degli apporti di macro, mesoelementi, Fe e Cr con il gesso

tesi	N kg/ha	P ₂ O ₅ kg/ha	K ₂ O kg/ha	S kg/ha	Mg kg/ha	Ca kg/ha	Fe kg/ha	Cr kg/ha
2 gesso 106	180,20	2,43	0,70	201	10,6	445,2	2,67	151,63
3 gesso 53	90,10	1,21	0,35	101	5,3	222,6	1,34	75,82
4 gesso 212	360,40	4,85	1,40	403	21,2	890,4	5,34	303,27

Nella **tabella 44** vengono riportati i dati relativi alle asportazioni di macro, mesoelementi e cromo in bacche di pomodoro

Tabella 44. Valori delle asportazioni di macro, mesoelementi, Fe e Cr per il pomodoro

tesi	N kg/ha	P ₂ O ₅ kg/ha	K ₂ O kg/ha	S kg/ha	Mg kg/ha	Ca kg/ha	Fe kg/ha	Cr kg/ha
1 Entec 5	153,64 ± 19,62 b	31,99 ± 2,77 b	88,15 ± 14,99 ns	12,71 ± 1,64 b	10,4± 1,38 ab	9,59± 1,04 bc AB	0,250± 0,027 b B	0,0008± 0,00017 c C
2 gesso 106	121,67± 20,37 a	26,52± 1,51 ab	82,01± 13,72 ns	10,63± 1,49 ab	9,26± 1,22 a	8,92± 1,10 ab AB	0,170± 0,025 a A	0,00106± 0,00017 d C
3 Gesso 53	121,78± 15,78 a	24,41± 1,33 a	72,36± 11,20 ns	9,80± 1,42 a	8,66± 1,11 a	7,89± 0,95 a A	0,171± 0,019 a A	0,0001± 0,00005 a A
4 gesso 212	134,6± 15,47 ab	32,01± 1,20 b	90,58± 5,49 ns	12,81± 1,09 b	11,13± 0,93 b	10,49± 0,80 c B	0,252± 0,014 b B	0,00046± 0,00008 b B

La prima osservazione che si deve fare nel commentare i dati della tabella 43 è che, mancando il test, non si può effettuare una valutazione precisa dell'efficienza di utilizzo degli elementi apportati con il gesso, in particolare dell'azoto. Dalla tabella emerge che, per quanto riguarda l'**azoto**, i più alti asporti sono stati osservati per la tesi 1 (153,6 kgN/ha) significativamente superiori ($p < 0.05$) ai valori della tesi 3 (121,78 kgN/ha) e tesi 2 (121,76 kgN/ha); la tesi 4 mostra valori intermedi (134,6 kgN/ha) ed è indifferenziata statisticamente con le altre tesi.

Riassumendo per l'azoto si può dire che le due tesi, a contenuto normale di gesso (tesi 2) e metà gesso (tesi 3), apportando ognuna complessivamente 180 kgN/ha nelle forme rispettivamente organica e organo-minerale, hanno realizzato un risultato soddisfacente, di sole 30 unità di azoto inferiore alla tesi 1, ad azoto esclusivamente minerale. E' interessante notare però che la produzione di bacche è superiore per la tesi con gesso a dose normale (tesi 2) rispetto alla tesi organo-minerale (tesi 3) e ancora più elevata con la dose doppia di gesso (tesi 4) del tutto comparabile con la tesi 1, esclusivamente minerale. Quindi dal punto di vista produttivo una somministrazione di N da gesso in dose doppia permette di ottenere la stessa produzione di bacche della tesi esclusivamente minerale.

Per il **fosforo** gli apporti con il gesso sono stati minimi (per la tesi 4=4,85 kg P₂O₅/ha; per la tesi 2=2,43 kg P₂O₅/ha; per la tesi 3=1,21 kg P₂O₅/ha) e tutte le tesi hanno ricevuto 150 kg P₂O₅/ha da concime ternario 0.19.28 (Orticole) localizzato al trapianto. I valori maggiori di asporti di fosforo sono a carico della tesi 1 (31,99 kg P₂O₅/ha) e tesi 4 (32,01 kg P₂O₅/ha) superiori ai valori della tesi 2 (26,52 kg P₂O₅/ha) e superiori significativamente (p<0.05) a quelli della tesi 3 (24,41 kg P₂O₅/ha). Quindi per il fosforo si può dire che, la tesi con apporto doppio di gesso è quella che ha consentito di raggiungere nelle bacche valori di concentrazione di fosforo simili a quelli della tesi 1; dosaggi inferiori di gesso (tesi 2 e 3) hanno dato risultati inferiori.

Per il **potassio** gli apporti con il gesso sono stati molto modesti (1.40 kg K₂O/ha per la tesi 4; 0.70 kg K₂O/ha per la tesi 2; 0.35 kg K₂O/ha per la tesi 3) e tutte le tesi hanno ricevuto una dose di 220 kg K₂O/ha in forma di concime ternario 0.19.28 (Orticole) localizzato al trapianto. Tra le tesi i valori degli asporti non mostrano differenze significative, anche se ai valori più elevati c'è la tesi 4 (90.58 kg K₂O/ha) seguita dalla tesi 1 (88.15 kg K₂O/ha). Per il potassio si osserva un comportamento simile al fosforo, cioè l'apporto di dose doppia di gesso (tesi 4) sembra favorire, rispetto alle altre due tesi con gesso, l'assorbimento e l'accumulo di potassio nelle bacche di pomodoro parimenti alla tesi 1 (esclusivamente minerale).

Per lo **zolfo** gli apporti con gesso sono consistenti: 402 kg S/ha per la tesi 4; 201 kg S/ha per la tesi 2; 100.7 kg S/ha per la tesi 3. Si osserva comunque che è sempre la tesi ad apporto doppio di gesso (tesi 4) ad ottenere i maggiori valori di concentrazione dell'elemento nelle bacche, con valori circa uguali a quelli della tesi minerale, dove non era stato apportato l'elemento.

Per il **calcio e magnesio** gli apporti sono: per il calcio=890 kg Ca/ha per la tesi 4; 445 Ca/ha per la tesi 2; 222.6 Ca/ha per la tesi 3; per il magnesio, invece, 21.20 kg Mg/ha per la tesi 4; 10.60 kg Mg/ha per la tesi 2 e 5.30 kg Mg/ha per la tesi 3. Per entrambi gli elementi si nota, però, un comportamento affine, nel senso che è la tesi a doppia dose di gesso, rispetto alle altre due tesi con gesso, che consente gli asporti maggiori, paragonabili a quelli della tesi 1.

Per il **ferro**, i cui apporti sono minimi (5.34 kg Fe/ha per la tesi 4, 2.67 kg Fe/ha per la tesi 2; 1.34 kg Fe/ha per la tesi 3), è ancora la tesi a doppia dose di gesso che consente di ottenere gli asporti più elevati dell'elemento rispetto alle altre due tesi con gesso e similmente alla tesi 1.

Per il **romo**, elemento non essenziale per la nutrizione del pomodoro, gli apporti con gesso sono stati elevati (303 kg Cr/ha per la tesi 4; 151.6 kg Cr/ha per la tesi 2 e 75.8 kg Cr/ha per la tesi 3) ma gli asporti da parte della coltura sono stati molto bassi; la tesi con i valori più alti è stata la tesi 2 con 1.6 g Cr/ha, seguita dalla tesi 1 con 0.8 g Cr/ha, dalla tesi 4 con 0.46 g Cr/ha e dalle tesi 3 con 0.1 g Cr/ha. Anche se le differenze sono significative da un punto di vista statistico, l'ordine di grandezza degli asporti di romo nella parte edule è molto basso e non sempre in concomitanza

della dose maggiore di cromo applicato si osserva il maggiore asporto delle relative bacche; ciò può essere oggetto di ulteriore speculazione allo scopo di chiarire bene i meccanismi di traslocazione dell'elemento cromo dal suolo al vegetale, in particolare alla parte edule.

In sintesi si può affermare che le asportazioni di macro, mesoelementi e ferro (N, P, K, S, Ca, Mg e Fe) per le tesi con gesso a dosi differenziate, sono in generale proporzionali alle dosi di gesso applicate e attestano, in modo inequivocabile, l'effetto stimolante del gesso di defecazione nel migliorare la nutrizione minerale nel pomodoro.

2.8.5.5 Determinazione indice di stabilità di struttura nel suolo

L'Indice di stabilità di struttura (ISS) è stato determinato secondo il metodo Malquori e Cecconi (modificato) presso l'Istituto di Agronomia Generale e Coltivazioni Erbacee della Facoltà di Agraria di Piacenza e i valori sono riportati in **tabella 45**.

Tabella 45. Valori medi dell'indice di stabilità di struttura nel suolo post-raccolta pomodoro

Tesi	ISS suolo sotto pomodoro	LSD
1 Entec 5	0,628 ± 0,158	b
2 gesso 106	0,524 ± 0.036	ab
3 gesso 53	0,522 ± 0,050	ab
4 gesso 212	0,478 ± 0,051	a

Per il terreno sotto pomodoro si rileva che l'apporto del gesso non sembra avere effetti migliorativi su una struttura praticamente assente (valori di ISS<1); si nota una differenza statistica ($p<0,05$) tra le tesi 1 (0.628) e le tesi 4 (0.478) ma di nessun valore agronomico. Una struttura di un certo interesse prevede valori di ISS almeno di 20. In conclusione dalle prove effettuate si evince che l'apporto di gesso, non ha effetti migliorativi su una struttura che è pessima o assente.

2.8.5.6 Determinazione di N_{tot} , C_{tot} e pH nel suolo post raccolta

I valori medi di N totale, C totale ed organico, rapporto C/N e pH del suolo post raccolta del pomodoro, sono riportati in **tabella 46** nella quale si evidenzia l'alto contenuto di C organico che deriva da una pratica agronomica locale che prevede di lasciare nel suolo i residui colturali della precedente coltura, minima lavorazione del suolo (minimum or no tillage), pochi apporti di azoto

fertilizzante minerale; questa gestione può aver favorito l'aumento del "pool labile" del carbonio organico, quello poco o nulla umificato, come si evince dai dati di carbonio organico totale (in crescita negli ultimi anni anche del 30%-dati non riportati). Inoltre l'analisi del carbonio organico condotta su alcuni campioni con il metodo Walkley-Black che prevede un'ossidazione meno spinta e valuta essenzialmente il carbonio organico stabile cioè quello umificato, ha fornito valori inferiori sia alla determinazione di carbonio organico effettuata con Springer-Klee che con CHN, nella sequenza Corg (CHN-CaCO₃) > Corg (Springer-Klee) > Corg (Walkley-Black). Ciò conferma l'ipotesi che questi terreni abbiano una buona dotazione di carbonio organico ma che questo risulti in buona parte di natura "labile" cioè poco umificato e ciò contribuirebbe a spiegare l'assenza di struttura accertata con l'analisi fisica; una maggior quota di carbonio umificato avrebbe infatti indotto la produzione di aggregati stabili evidenziabili da un'analisi fisica.

Tabella 46. Valori medi di Ntot, Ctot, Corg, C/N e pH relativi al suolo post-raccolta pomodoro

tesi	Ntot g/kg	C tot g/kg	Corg g/kg	C/N	pH
1 Entec 5	1,00 n.s.	36,15 n.s.	18,77 b	18,75 n.s.	8,62 c B
2 Gesso 106	1,03 n.s.	36,82 n.s.	18,53 ab	18,01 n.s.	8,48 a A
3 Gesso 53	0,96 n.s.	36,36 n.s.	17,60 a	18,51 n.s.	8,55 ab AB
4 Gesso 212	0,97 n.s.	35,81 n.s.	18,44 ab	18,93 n.s.	8,57 bc AB

Dalla tabella 46 si osserva un maggior consumo di carbonio organico nella tesi 3. Per il pH il valore più alto per la tesi 1 pari a 8,62 ed il più basso per la tesi 2 pari a 8,48; i valori della altre tesi compresi tra i due sopra esposti. I valori del rapporto C/N sono al di sopra del valore ottimale (10-12) il che denuncia un surplus di carbonio rispetto all'azoto, come si evince dall'analisi delle pratiche colturali adottate.

2.8.5.7 Determinazione delle concentrazioni di cromo totale in tre strati (0-20 cm; 20-40 cm e 40-60 cm) nel suolo post-raccolta

In questo paragrafo saranno commentati i dati relativi alle concentrazioni di cromo totale determinate in campioni prelevati in 3 strati (0-20 cm, 20-40 cm, 40-60 cm) nel terreno a pomodoro, dopo la raccolta e riportati in **tabella 47**. A sostegno del commento dei dati è stata effettuata l'analisi della varianza ANOVA per i valori delle concentrazioni di cromo totale.

Gli esiti dell'ANOVA condotta per strati e mostrati nella tabella sottostante, evidenziano che i valori del Cr totale nel 1° strato rispecchiano le dosi di gesso somministrate, nel 2° strato ai valori più alti c'è la tesi minerale (58,2) seguita dalla tesi 4 (57,8), tesi 2 (55,2) e tesi 3 (53,0) che risulta essere statisticamente inferiore ($p < 0,05$) alla tesi 1. Nel 3° strato i contenuti di cromo sono praticamente uniformi e indifferenziati tra le tesi evidenziando che già sotto il 1° strato non ci sono evidenze di eventi di lisciviazione del cromo.

Tabella 47. Valori medi di Cr totale nei 3 strati relativi al suolo post-raccolta pomodoro;

tesi	Cr tot mg/kg		Cr tot mg/kg
	1°strato 0-20 cm	2°strato 20-40 cm	3°strato 40-60 cm
1 Entec 5	54,9±1,52 a A	58,2±2,64 b	51,5±8,42 ns
2 gesso 106	60,8±2,03 b B	55,2±2,03 ab	49,0±7,75 ns
3 gesso 53	53,4±1,78 a A	53,0±4,28 a	46,0±2,73 ns
4 gesso 212	68,0±5,99 c BC	57,8±2,36 b	51,3±9,77 ns

Conclusioni

3. Considerazioni conclusive

3.1 Prova a frumento e a mais

Sulla base delle differenze morfologiche e fenologiche delle due colture, si è osservato un andamento diverso per quanto riguarda le rese di produzione e l'assorbimento degli elementi nutritivi come azoto, fosforo e potassio.

Nel **frumento**, considerando che l'assorbimento e traslocazione degli elementi nutritivi essenziali in particolare dell'azoto, avvengono prevalentemente in stagioni fredde e piovose che condizionano l'efficienza dei due processi fisiologici, si crea uno sfasamento tra il fabbisogno di azoto per la crescita colturale e la fornitura di azoto nel terreno. Nel caso in cui la fornitura di azoto è superiore alle esigenze della coltura, l'azoto solubile non utilizzato, può essere maggiormente soggetto a dilavamento nel terreno nel corso della stagione piovosa diventando, pertanto, non più disponibile per il nutrimento della pianta.

Per le **rese produttive** nel caso del frumento si sono osservati valori modesti di produzione e indifferenziati tra le tesi, con una produzione in paglia maggiore rispetto alla granella.

Per quanto riguarda i valori dei contenuti di **azoto** in paglia e granella con i relativi asporti, non si osservano differenze significative tra le tesi. La tesi minerale ha contribuito di più delle altre tesi, anche se non significativamente, alla nutrizione della granella e ciò anche in forza di una dose di azoto di copertura apportata nella primavera. Inoltre, si può dedurre che, l'alta fertilità naturale del terreno abbia impedito la valutazione dell'efficacia fertilizzante (apparent recovery) del concime NP nei confronti dell'azoto minerale della tesi NPK, poiché i valori degli asporti del testimone sono simili a quelli delle altre due tesi.

Anche i valori medi dei contenuti di **potassio**, in paglia e granella sono uniformi per le varie tesi, anche se si è vista una distribuzione più che doppia in paglia rispetto alla granella. Mentre per il **fosforo** esistono differenze significative per la granella con valori più alti per la tesi minerale; ciò è giustificato dal fatto che il fosforo nella tesi minerale veniva aggiunto in forma di perfosfato assieme ad una quota di azoto minerale, nella tesi organo-minerale l'apporto di fosforo era esclusivamente in forma organica, con tempi più lunghi per la sua messa a disposizione della coltura e ciò è probabilmente riconducibile alle diverse cinetiche cui le due forme di fosfato, inorganico ed organico, vanno incontro una volta immessi nel suolo.

Diversamente, il **mais** essendo una coltura che svolge il suo ciclo nel periodo primaverile-estivo, si avvantaggia grandemente della concimazione organica, in quanto la mineralizzazione della sostanza organica, che nei climi temperati avviene nella stagione calda, per poi cessare in quella fredda,

procede di pari passo con le esigenze nutritive della coltura. In questo caso la somministrazione di azoto è pari alle esigenze della coltura e tutto l'azoto viene assorbito e utilizzato.

Le **rese produttive** ottenute nel mais, con l'utilizzo del concime NP, sono statisticamente superiori in termini di produzione di granella e anche nel peso di 1000 semi, rispetto alle altre due tesi. La produzione di stocchi è stata più uniforme e indifferenziata statisticamente, anche se la tesi organo minerale ha visto valori più alti rispetto alla tesi minerale e al testimone.

Per i contenuti di **azoto** si notano differenze significative per gli stocchi, dove la tesi organo-minerale trattata con concime NP presenta valori statisticamente superiori alle altre tesi, mentre nella granella non si osservano differenze significative, anche se la tesi organo minerale presenta valori più elevati. Valutando le asportazioni e l'"*apparent recovery*" si può dire la tesi organo minerale ha mostrato una maggiore efficienza per l'azoto, rispetto alla tesi esclusivamente minerale. Inoltre valutando gli asporti totali per la tesi organo-minerale si nota un maggior asporto da parte della coltura rispetto all'azoto fornito con la concimazione, questo significa che la coltura ha asportato anche azoto nativo.

Per i tenori in **fosforo e potassio** nel mais, in generale si può dire che la coltura ha risposto in modo uniforme per quanto riguarda l'assorbimento di tali elementi, soprattutto per il fosforo, sia che esso sia stato apportato sotto forma di sali minerali inorganici (DAP o perfosfato minerale) che in forma mista organo-minerale (con il concime NP). Solo per il contenuto di fosforo negli stocchi, si osserva un aumento dei valori per la tesi trattata con il concime NP. Bisogna inoltre dire che la somministrazione di azoto per le tesi organo minerale e minerale non ha influenzato l'assorbimento sia di P che di K rispetto al test. Inoltre l'esigua quantità di sostanza organica apportata con il concime NP non ha contrastato la fissazione del K da parte dei minerali argillosi presenti e non ha esercitato azioni sull'aumento della disponibilità fosfatica per la coltura. Infine per il fosforo si può notare che il concime NP ha svolto una duplice funzione: di nutrizione vegetale per il mais e di reintegro per il suolo dove l'elemento mostrava una certa carenza.

I contenuti e le forme di cromo

Nelle prove sperimentali si è voluto considerare un altro aspetto importante legato all'utilizzo di concimi organo-minerali prodotti a partire dai fanghi conciarati ed è il contenuto di cromo. Il cromo è un elemento molto interessante dal punto di vista alimentare anche se c'è da porre particolare attenzione alla distinzione tra le due forme chimiche: Cr(III) e Cr(VI). Il cromo trivalente è considerato un nutriente essenziale nell'alimentazione umana, in quanto contribuisce al normale metabolismo di carboidrati, proteine, grassi e acidi nucleici. Tra le altre funzioni del cromo vi è quella di concorrere a tenere basso il quantitativo di colesterolo totale e il livello di trigliceridi,

mentre aumenta i livelli di colesterolo HDL (colesterolo “buono”), inoltre il cromo risulta essere componente attivo del GTF (fattore di tolleranza glucidica o *Glucose Tolerance Factor*), infatti una delle principali funzioni del cromo è quella di favorire l’equilibrio degli zuccheri nel sangue, ottimizzando l’azione dell’insulina. Al contrario il cromo esavalente si trova in natura, è collegato al rilascio nell’ambiente da attività industriali (processi di cromatura, produzione di pigmenti a base di cromo, smaltimento di compost e fanghi di depurazione) ed è tossico.

L’esposizione del cromo esavalente per inalazione ha dimostrato la potenzialità di questo elemento come cancerogeno.

Nella prova a **frumento**, i risultati ottenuti per i contenuti di **cromo totale** in paglia e granella non mostrano differenze significative tra le tesi, inoltre la media dei valori di cromo nella paglia è statisticamente superiore alla media nei campioni di granella. Questa difficoltà del cromo nell’essere trasferito dalla radice alla parte epigea della pianta viene anche riportato in letteratura da Pratt (1966) dove spiega l’”effetto barriera” del cromo nella traslocazione all’interno della pianta dalle radici alle parte epigee; non risultano osservate correlazioni tra i contenuti di cromo totali nel suolo e quelli nelle piante come approfondito da Adriano (2001). L’impiego del concime organo-minerale contenente cromo non ha determinato un assorbimento significativo di cromo da parte della pianta. La bassissima traslocazione del cromo dal terreno alla pianta è confermata anche dai bassi valori dei fattori di trasferimento che per il cromo vanno da 0.002 a 0.003, la mobilità è quasi nulla, come osservata anche da Sauerbeck (1989).

Per quanto riguarda le concentrazioni di Cr(III) e Cr(VI) nel suolo prima e dopo la prova, si osserva un leggero aumento della forma di cromo labile da prima a dopo la prova per tutte le tesi, probabilmente per una condizione di maggior acidità locale in prossimità degli apparati radicali che ha mobilizzato forme di cromo meno disponibili nel “pool labile”. Così come spiegato dalla letteratura (Banks et al., 2006), il pH acido in prossimità della rizosfera facilita l’assorbimento di cromo da parte delle radici o può far aumentare la mobilità del cromo nel suolo. Si è osservato anche un leggero aumento di Cr(VI) da prima a dopo la prova per tutte le tesi, ma senza mai raggiungere il valore di 1 μ mole di Cr(VI), limite legislativo al di sopra del quale il terreno viene considerato a rischio, in quanto ha la capacità di ossidare il Cr(III) a Cr(VI).

Infine, attraverso un’analisi statistica multivariata non parametrica (coefficienti di Spearman) si è voluto vedere se esistevano correlazioni tra il contenuto di cromo totale di cromo nella pianta tra paglia e granella e correlazioni tra il cromo totale, cromo labile e cromo(VI) nel suolo prima e dopo la prova. Per quanto riguarda il cromo nella pianta, si osserva una correlazione inversa ($r=-0.676^{**}$) per paglia e granella, ciò sembra confermare, quanto detto prima sull’effetto barriera del cromo nelle varie parti della pianta. Inoltre il contenuto di cromo in granella o paglia non è correlato con il

contenuto totale di cromo nel terreno, ma il contenuto di cromo in granella è correlato positivamente con la forma di cromo(VI) pre-prova, sembrerebbe che la pianta sia in grado di traslocare e assorbire il cromo fino alla granella, mentre se il valore di Cr(VI) pre-prova aumenta non c'è più correlazione con la granella, come se entrasse in azione l'effetto barriera tra radici e granella. Tranne la correlazione inversa al 95% tra le medie di cromo in paglia e quelle in granella che fa pensare all'effetto barriera del cromo e quindi alla scarsa traslocazione nelle parti eduli della pianta, non ci sono altre correlazioni tra le forme di cromo nel suolo in particolar modo di cromo labile e il cromo nei vari comparti della pianta e quindi non si può dire che questo estraente esprima una forma biodisponibile del cromo. La forma di Cr(VI) risulta essere maggiormente correlata con il contenuto di cromo totale nel terreno pre semina e post raccolta, che non con il contenuto di Cr III (forma labile) ($r = 0.602^*$). Il comportamento del cromo nel terreno è vincolato al suo stato di ossidazione, il cromo in forma esavalente risulta essere molto più solubile e mobile di quello nella forma trivalente, inoltre esso presenta una maggiore tossicità. Per questi motivi il Cr(VI) rappresenta un potenziale inquinante delle acque sotterranee. Nell'ambiente l'equilibrio tra Cr(VI) e Cr(III) è espresso dalla seguente reazione:



Nei terreni agrari normali, tale reazione tende a destra quando i valori di pH sono bassi e in presenza di composti in grado di donare elettroni come la sostanza organica presente nei suoli. Nel caso studiato, non si sono create nel suolo quelle condizioni di pH, potenziale redox, contenuto di sostanza organica, tali da provocare l'ossidazione (spostamento a sinistra della reazione di equilibrio) delle forme trivalenti di cromo apportate con il concime.

Nella prova a **mais** il contenuto di **cromo** in granella era al di sotto del limite di rivelabilità strumentale (IDL) ed è stato possibile quantificarlo solo negli stocchi, dove i valori sono indifferenziati tra le tesi, con valore più elevato per la tesi organo minerale. Questo dato depone per una specie di "effetto barriera" avvalorato dai bassi valori dei fattori di trasferimento suolo/stocchi (0,004-0,012) che evidenziano il mancato accumulo dell'elemento nelle parti vegetative del mais e come osservato in letteratura danno l'indicazione della bassa o quasi nulla mobilità del cromo. Le concentrazioni di cromo nel terreno post-raccolta non sono significativamente diverse tra le tesi, anche se la tesi trattata con concime NP contenente cromo presenta valori maggiori rispetto alle altre due tesi, quindi il cromo apportato al terreno attraverso il concime si è accumulato leggermente nel suolo anche se non in modo significativo.

In conclusione, da questa prova sulle due colture è emerso un aspetto positivo sulla possibilità agronomica di realizzare un concime a partire da sottoprodotti del ciclo conciarario e quindi l'opportunità di recuperare i rifiuti da utilizzare nell'industria dei fertilizzanti. Questo prodotto, si è visto, ha permesso un risparmio di N per il mais e per il frumento rispettivamente del 15% e del 12%, facendo 100% la quota minerale somministrata nella tesi NPK. In termini di rese produttive il mais ha dato rispetto al frumento un maggior contenuto in granella, inoltre nel mais si è ottenuta una maggior efficienza per l'azoto nella tesi organo-minerale rispetto al frumento. In particolare è stato studiato il problema del cromo contenuto in questi materiali e precisamente due aspetti legati al cromo: il comportamento del cromo nel terreno e l'assunzione di cromo da parte di piante che rientrano poi nella catena alimentare. E' stato dimostrato che il cromo una volta messo a contatto con il suolo, non subisce ossidazione a Cr(VI), forma potenzialmente tossica per l'uomo e per gli animali, è stato trovato solo un leggero aumento di Cr(VI) nel terreno dopo entrambe le prove, ma solo a causa di un'acidificazione a livello rizosferico, che però era a concentrazioni inferiori a 1 μ mole, segno che le condizioni del suolo (pH, potenziale redox, contenuto di sostanza organica etc.) non hanno favorito l'ossidabilità di forme trivalenti di cromo presenti ed inoltre si ricorda che nei materiali utilizzati il cromo esavalente era praticamente assente, comunque sotto i limiti di rivelabilità strumentali.

Altro aspetto importante del cromo è la sua mobilità all'interno delle piante, sia nel frumento che nel mais a causa dell'effetto barriera il cromo non raggiunge le parti eduli della pianta rientrando così tra i metalli con mobilità quasi nulla. L'aspetto più negativo è che il cromo trivalente, elemento essenziale nella nutrizione umana, non raggiungendo la parte edule della pianta, non contribuisce all'assunzione giornaliera di cromo attraverso gli alimenti, la quale rimane al di sotto della dose giornaliera raccomandata che per gli adulti va da 0,05 a 0,20 mg andando incontro così ad una carenza di cromo che si manifesta con intolleranza glucidica e perdita di peso.

Queste considerazioni incoraggiano l'utilizzo dei concimi derivanti dai sottoprodotti del ciclo conciarario in quanto il cromo presente non arreca danno per l'ambiente e per l'uomo ed inoltre il loro utilizzo può risolvere due tipi di problemi: da un lato la necessità di privilegiare le forme di smaltimento che contemplino il recupero di biomassa per minimizzare l'impatto ambientale, dall'altro la possibilità di apportare al terreno azoto e altri elementi nutritivi per sopperire alla crescente carenza di sostanza organica in modo da conservare la fertilità dei terreni agrari.

3.2 Prova a pomodoro

- **Dai dati produttivi** ottenuti si evidenzia come la dose massima del gesso di defecazione conciaro (GDC) determini un aumento del sovracolore rosso con un anticipo della maturazione. Valutando i risultati delle rese produttive, si può affermare che il gesso sia a dose doppia (tesi 4) che a dose normale (tesi 2) ha dato valori delle produzioni comparabili sia con la tesi ad azoto esclusivamente minerale (tesi 1) che con la tesi denominata “aziendale” (tesi 5); la tesi con azoto organo-minerale (tesi 3) ha fornito i valori più bassi statisticamente, evidenziando una ridotta efficacia agronomica (circa 20 t/ha in meno) rispetto alla tesi aziendale (tesi 5), alla tesi minerale (tesi 1) e alla tesi con gesso a dose doppia (tesi 4).
- **L’andamento di concentrazioni di antiossidanti** (licopene, β -carotene, fitofluene, 15-cis licopene, luteina), misurate sulle bacche evidenzia quantità più alte di tutti i parametri indagati per le tesi 2 (gesso 106) e tesi 4 (gesso 212), ad indicare un’azione positiva dei materiali nel migliorare questo aspetto della coltura; particolare attenzione è per agli antiossidanti licopene e β -carotene, per i quali si sono evidenziati valori di licopene, β -carotene per i trattamenti con gesso a dose normale (tesi 2) e doppia (tesi 4) significativamente ($p < 0,01$) maggiori rispetto alle altre tesi.
- Per gli **aspetti di nutrizione minerale** della coltura si può dire che la dose normale di gesso (tesi 2) sembra aver favorito un minor accumulo/assorbimento di elementi essenziali, nelle bacche di pomodoro, mentre solo con una dose doppia si raggiunge una buona nutrizione minerale per la coltura. Fanno eccezione i dati relativi all’azoto e al cromo, per l’azoto, la tesi 3 (metà dose di gesso) ha consentito il più alto accumulo di azoto in bacche, similmente alla tesi 1 (Entec 5). Per il cromo i risultati ottenuti, che mostrano come alle dosi più elevate di cromo apportate fanno riscontro relativamente più bassi valori di concentrazione di cromo in bacche, non meritano considerazioni degne di nota per i bassi insignificanti livelli riscontrati.
- **Le asportazioni di N, P, K, S, Ca, Mg e Fe** per le tesi con gesso a dosi differenziate, sono in generale proporzionali alle dosi di gesso applicate e attestano, in modo inequivocabile, l’effetto stimolante del gesso di defecazione nel migliorare la nutrizione minerale delle piante
- **L’indice di stabilità di struttura (ISS)** determinato, secondo il metodo Malquori e Cecconi (modificato), per il terreno sotto pomodoro, accerta che l’apporto del gesso non sembra avere effetti migliorativi su una struttura praticamente assente (valori di $ISS < 1$); statisticamente ($p < 0,05$) si nota una differenza tra le tesi 1 (Entec–valore $ISS = 0,628$) e le tesi 4 (tesi doppio gesso–valore $ISS = 0,478$) ma di nessun valore agronomico. Una struttura di un certo interesse prevede valori di ISS almeno di 20. In conclusione dalle prove effettuate si evince che l’apporto di gesso, non ha effetti migliorativi su una struttura che è pessima o assente;

- **L'analisi del Corg e Ntot** evidenziano l'alto contenuto di C organico che deriva da una pratica agronomica locale che prevede di lasciare nel suolo i residui colturali della precedente coltura, minima lavorazione del suolo (minimum or no tillage), pochi apporti di azoto fertilizzante minerale; questa gestione può aver favorito l'aumento del "pool labile" del carbonio organico, quello poco o nulla umificato e ciò contribuirebbe a spiegare l'assenza di struttura accertata con l'analisi fisica. Inoltre l'analisi del carbonio organico condotta su alcuni campioni con il metodo Walkley-Black che prevede un'ossidazione meno spinta e valuta essenzialmente il carbonio organico stabile cioè quello umificato, ha fornito valori inferiori sia alla determinazione di carbonio organico effettuata con Springer-Klee che con CHN, nella sequenza Corg (CHN-CaCO₃) > Corg (Springer-Klee) > Corg (Walkley-Black). La tesi 3 registra il maggior consumo di carbonio organico. Per il pH il valore più alto è per la tesi 1 ed il più basso per la tesi 2. I valori del rapporto C/N sono al di sopra del valore ottimale (10-12) per i terreni coltivati denunciando un surplus di carbonio rispetto all'azoto, come si evince dall'analisi delle pratiche colturali adottate.
- Determinazione delle **concentrazioni di cromo totale in tre strati** (0-20 cm; 20-40 cm e 40-60 cm) nel suolo post-raccolta, gli esiti dell'analisi statistica evidenziano che i valori del Cr totale nel 1° strato rispecchiano le dosi di gesso somministrate, nel 2° strato ai valori più alti c'è la tesi minerale seguita dalla tesi 4, tesi 2 e tesi 3 che risulta essere statisticamente inferiore ($p < 0,05$) alla tesi 1. Nel 3° strato i contenuti di cromo sono praticamente uniformi e indifferenziati tra le tesi evidenziando che già sotto il 1° strato non ci sono evidenze di eventi di lisciviazione del cromo.

BIBLIOGRAFIA

1. **Adani F., Gigliotti G., Valentini F., Laraia R., 2002:** respiration Index determination: a comparative study of different methods. *Compost Science & Utilization* 11; 2: 144-151.
2. **Adriano D.A., 2001:** Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. Second Edition.
3. **Ainsworth C.C e Rai D., 1987:** Chemical Characterization of Fossil Fuel Combustion Wastes. EPRI Rep EA-5321. Electric Power Res Inst, Palo Alto, CA.
4. **Anderson R.A., Bryden N.A., Polansky M.M and Reiser S., 1990.:** Urinary chromium excretion and insulinogenic properties of carbohydrates. *Am. J. Cli. Nutr.* 51, 864-868.
5. **Anderson R.A., 1998:** chromium, glucose intolerance and diabetes. *Journal of the American College of Nutrition*, vol 17, n.6, 548-555.
6. **ANPA, 2001:** i fertilizzanti commerciali: aspetti normativi e primi risultati sulla caratterizzazione analitica di alcuni prodotti in commercio.
7. **ANPA 2002:** Inquinamento delle matrici ambientali (aria, acqua, suoli) [Online] consultabile su <http://www.galileo2001/materiali/documenti/ambiente>
8. **Baffi C., Botteschi G., Silva S. 2001.** Recupero di sottoprodotti del ciclo conciarario: utilizzazione agronomica e valutazione del trasferimento del cromo dal terreno alla pianta. I. Prove su frumento e mais. In: Atti XIX Convegno nazionale Società Italiana di Chimica Agraria pp. 397 – 412.
9. **Banks M.K., Schwab A.P., Henderson C., 2006:** leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants. *Chemosphere* 62: 255-264.
10. **Barcelò J., Poschenrieder Ch., Gunsè B., 1985:** effect of chromium(VI) on mineral element composition of bush beans. *J. Plant. Nutr.* 8, 211-217.
11. **Barcelò J., Poschenrieder Ch., Gunsè B., 1987:** El impacto del cromo en el medio ambiente. II. El Cr en los organismos vivos. *Circular Farmacéutica (Barcelona)* 293, 31-48.
12. **Barcelò J., Poschenrieder Ch., Vázquez M.D. and Gunsè B., 1993:** Beneficial and toxic effects of chromium in plants: solution culture, pot and field studies. In: *Environmental Contamination. Studies in Environmental Science* 55. Ed. J-P Vernet. Pp 147-171. Elsevier, Amsterdam.
13. **Barcelò J. e Poschenrieder C, 1997:** chromium in plants. *Chromium Environmental Issues.* Ed Franco Angeli pag 103-129.
14. **Bartlett R.J. e James B.R. 1979:** behaviour of chromium in soils: III. Oxidation, *J. Environ. Qual.*, 8, 31-35.

15. **Bartlett R.J. e James B.R. 1996:** Chromium. In: Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical methods (D.L. Sparks, Ed.) SSSA Book Series n° 5. SSSA and ASA Inc., Madison Wisconsin, USA
16. **Benedetti A., Canali S., Alianiello F., 1998:** la fertilizzazione organica dei suoli. Fertilizzanti organici. Ed l'Informatore Agrario pp 3-12.
17. **Benedetti A. e Ciavatta C., 1998:** Cuoio idrolizzato e torrefatto. I fertilizzanti organici. Edizioni L'Informatore agrario, pp.51-65.
18. **Benedetti A., Nardi P., Trinchera A., Sinopolo A., 2004:** Classificazione e vantaggi dei concimi non a pronto effetto. L'informatore agrario 34, pp. 63-68.
19. **Berto M. 1997: Concia al cromo. (online) consultabile su <http://www.istitutoconciario.com/berto/cromo.htm>**
20. **Bourque G. e Weinberg P., 1967:** Uptake of ⁵¹-Cr as an indicator of metabolic change in wheat root tips. Can. J. Physiol. Pharmacol. 45, 235-239.
21. **Bowen H.J., 1979:** Environmental Chemistry of the Elements. Academic Pr, New York.
22. **Bratakos M.S., Lazos E.S., Bratakos S.M. 2002.** Chromium content of selected Greek foods. The Science of the Total Environment, 290 : 47 – 58.
23. **Bruce R.J. e Bartlett R.J., 1983:** behaviour of chromium in soils: V. Fate of organically complexed Cr(III) added to soil. J. Environ. Qual. Vol 12, n°2.
24. **Bugianesi R., Salucci M., Leonardi C., Ferracane R., Catasta G., Azzini E., Maiani E., 2004:** effect of domestic coking on human bioavailability of naringenin, chlorogenic acid, lycopene and beta-carotene in cherry tomatoes. Eur. J. Nutr. Dec. 43(6): 360-366.
25. **Calzavara R., Graziano P.L., Perelli M., 2002:** la grande guida dei fertilizzanti. Ed. Arvan-Mira. Venezia. ISBN 88-87801-07-X.
26. **Canestrone R. e Selmi C., 2004:** grumento tenero, duro e orzo: prove varietali nel 2004. Agricoltura pp 59-60.
27. **Cannon, H.L., 1978:** Geochem Environ 3:17-31.
28. **Cantore V., Boari F., Vanadia S., Pace B., Zacheo G., Leo L., De Palma E., 2005 :** Evaluation of yield and qualitative parameters of high lycopene tomato cultivars. XV Meeting of the Eucarpia Tomato Working Group, Eucarpia Tomato, Bari, settembre 20-23.
29. **Cary E.E., Allaway W.H. and Olson O., 1977:** Control of chromium concentrations in food plants. I. Absorption and translocation of chromium by plants. J. Agric. Food Chem. 25, 300-304.
30. **Cary E.E. e Kubota J., 1990:** Chromium concentration in plants: effects of soil chromium concentration and tissue contamination by soil. J. Agric. Food Chem. 38, 108-114.

31. **Celi L., 2003:** Environment, ambiente e territorio in Valle d'Aosta. (online) consultabile su http://www.regione.vda.it/territorio/environment/200325/2003-25_8.ASP
32. **Chaney R.L., 1980:** health risks associated with toxic metals in municipal sludge. In sludge: health risks of land application. Ed G. Britton. Pp. 58-83. Ann Arbor Science Publications, Ann Arbor, Michigan, USA.
33. **Ciavatta C., Vittori Antisari L., Sequi P., 1988:** a first approach to the characterization of the presence of humified materials in organic fertilizers. *Agrochimica*, Vol XXXII n. 5-6. pp. 510-517.
34. **Ciavatta C. e Sequi P., 1989:** Evaluation of chromium release during the decomposition of leather meal fertilizers applied to the soil. *Fertilizer Research* 19: 7-11.
35. **Ciavatta C. e Gessa C., 1997:** Chromium- containing fertilizers and their production. *Chromium Environmental Issues* pp. 61-82.
36. **Cieslak- Golonka M., 1995:** *POLYHEDRON* vol. 15 n°21 pp. 3667-3689. "Toxic and mutagenic effects of chromium(VI). A Review".
37. **Corradi M.G., Bianchi A., Albasini A., 1993:** Chromium toxicity in *salvia sclarea*. I. Effects of hexavalent chromium on seed germination and seedling development. *Env. Exp. Bot.* 33, 405-413.
38. **Cravedi L., 2005:** agronomia e fenologia applicata. Master in governo del territorio e delle risorse fisiche.
39. **D'Antonio A. e Ingenito M.R., 2006:** la sostanza organica nei suoli e la caratterizzazione pedologica dei siti di sperimentazione. Atti convegno Napoli, utilizzo del compost da frazione organica dei rifiuti solidi urbani: attualità e prospettive. Assessorato all'Agricoltura e alle Attività Produttive regione Campania.
40. **Disciplinari di produzione integrata, 2004:** norme tecniche fase di coltivazione (tecnica agronomica). Regione Emilia-Romagna, Assessorato Agricoltura Ambiente e Sviluppo sostenibile.
41. **Decreto Legislativo n. 915 del 1982:** attuazione delle direttive CEE numero 75/442 relativa ai rifiuti, n. 76/403. (*Gazzetta Ufficiale* n. 343 del 15 dicembre 1982).
42. **Decreto Legislativo n. 99 del 1992:** attuazione della direttiva 86/278/CEE concernente le protezioni dell'ambiente in particolare del suolo, nell'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura. *Gazzetta Ufficiale* n. 38 del 15 febbraio 1992.
43. **Decreto Legislativo n. 508 del 1992:** attuazione della direttiva 90/667/CEE del Consiglio del 27 novembre 1990 che stabilisce le norme sanitarie per l'eliminazione, la trasformazione e l'immissione sul mercato di rifiuti di origine animale e la protezione dagli

agenti patogeni degli alimenti per animali di origine animale o a base di pesce che modifica la direttiva 90/425/CEE. (Gazzetta Ufficiale n. 305 del 30 dicembre 1992).

44. **Decreto Legislativo n. 22 del 1997 “Decreto Ronchi”:** attuazione delle direttive 91/156/CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CEE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio.
45. **Decreto Legislativo 7 dicembre 2001:** Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana. Serie n. 51. Disposizioni tecniche per l’aggiornamento degli allegati 1.B e 3 della legge n. 748/1984 in materia di fertilizzanti.
46. **Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152:** (Gazzetta Ufficiale n. 88 del 14 aprile 2006, Supplemento Ordinario n. 96). Norme in materia ambientale, parte IV.
47. **Decreto Legislativo 29 aprile 2006, n. 217:** “Revisione della disciplina in materia di fertilizzanti” (Supplemento ordinario alla Gazzetta Ufficiale n. 141 del 20 giugno 2006, art 2).
48. **De Nobili M., Ciavatta C., Sequi P., 1989:** la valutazione del grado di maturazione della sostanza organica del compost mediante la determinazione di parametri dell’umificazione e per elettrofocalizzazione. In Atti Simposio Internazionale Produzione ed Impiego del Compost. S. Michele all’Adige 20-23 giugno 1989. pp. 328-342.
49. **Ducros V., 1997:** chromium metabolism in humans. Chromium Environmental Issues, editori Canali S., Tittarelli F., Sequi P. pp.181-194.
50. **Eary, L.E. e Rai D., 1987:** kinetic of chromium (III) oxidation to chromium (VI) by reaction with manganese dioxide. Environ. Sci. Technol. 21, 1187-1193.
51. **Eary, L.E. e Rai D., 1988:** chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous iron. Environ. Sci. technol. 22, 972-977.
52. **Eary L.E. e Rai D., 1989:** kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25°C. American Journal of Science, 289: 180-213.
53. **Enciclopedia Universale, 1967:** Rizzoli Editore, Milano.
54. **FAO 1990:** FAO Unesco, soil map of the world. Revised legend soil bulletin n.60. Roma pp 119.
55. **Ferrari C., 1998 (1):** Lavorazioni delle pelli e processo di concia cap V.1. Fertilizzanti organici. Ed l’Informatore Agrario pp 67-74.
56. **Ferrari C., 1998 (2):** Recupero del cromo dai bagni esausti e dai fanghi di conceria cap V.2. Fertilizzanti organici. Ed l’Informatore Agrario pp 75-80.
57. **Frascarelli A., 2006:** migliorare le rese per continuare a coltivare il mais. Informatore Agrario n. 7 pp 42-45.

58. **Fondazione Lombardia per l'ambiente, 2006:** consultabile sul sito <http://www.flanet.org>.
59. **Fogliano V. e Vitaglione P., 2005:** i carotenoidi negli alimenti: assorbimento e biodisponibilità. XXXIII Congresso Nazionale "sinergie e attualità in nutrizione" atti del congresso Montesilvano (PE) 6-8 ottobre.
60. **Gargas M.L., Norton R.L., Paustenbach D.J and Finley B.L, 1994:** Urinary excretion of chromium by humans following ingestion of chromium picolinato. *Drug Metab. Dispos.* 22: 522-529.
61. **Griffin R.A e Prost R.R, 1977:** *J Environ Sci Health A12(8):* 431-449
62. **Hug S. e Laubscher H.L., 1997:** Iron(III) catalyzed photochemical reduction of chromium(VI) by oxalate and citrate in aqueous solutions. *Environ. Sci. Technol.* 31, 160-170.
63. **Jaiswal P.C e Misra S.G, 1984:** Available Fe in soil as influenced by chromium (VI) application. *J. Plant Nutr.* 7, 541-546.
64. **James B.R, 2002:** chemical transformation of chromium in soil: relevance to mobility, bio-availability and remediation. *International Chromium Development Association.*
65. **Levi-Minzi R. e Riffaldi R., 1989:** uso e riciclo delle biomasse. *Chimica del suolo*, Sequi P., Patron Editore Bologna. Pp. 547-549.
66. **Kieber R.J. e Helz G.R.,1992:** Indirect photoreduction of aqueous chromium (VI). *Environ. Sci. Technol.* 26, 307-311.
67. **Kirschmann G. J e J.D Kirschmann, 1992:** *Almanacco della nutrizione.* Alfa Omega editrice. www.laleva.cc/almanacco/cromo.html
68. **Küçükbay F.Z e Yazlak H., 2006:** Effects of dietary chromium picolinate supplementation on serum glucose, cholesterol and minerals of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquaculture International*, 14 259-266.
69. **Lahouti M. e Peterson P.J, 1979:** Chromium accumulation and distribution in crop plants. *J. Sci. Fd. Agric.* 30, 136-142.
70. **Lavado S.S., Porcelli C.A., Alvarez R., 2001:** Nutrient and heavy metal concentration and distribution in corn, soybean and wheat as affected by different tillage systems in the Argentine Pampas. *Soil & Tillage Research* 62: 55-60.
71. **Legge 19 ottobre 1984, n.748:** nuove norme per la disciplina dei fertilizzanti. GURI n. 305 del 6/11/1984 Suppl. Ord.
72. **Marković K., Hruškar M., Vahčić N., 2006:** lycopene content of tomato products and their contribution to the lycopene intake of Croatians. *Nutrition Research* 26: 556-560.

73. **Ministero dell'Ambiente, 1999:** "comunicazione Nazionale per la lotta alla siccità e alla desertificazione". Delibera CIPE n. 154 del 22 dicembre 1998.
74. **Misra S.G. e Jaiswal P.C, 1982:** Absorption of Fe by spinach on chromium (VI) application. *J. Plant Nutr.* 5, 755-760.
75. **Merlo servizi per l'agricoltura, 2008:** (on line) consultabile sul sito www.merloservizi.it
76. **Metodi Ufficiali di Analisi per i fertilizzanti:** Suppl. n 1. Suppl. Ord. alla G.U.R.I. n 196-23 agosto 1989. Serie generale
77. **Mordenti A. e Piva G., 1997:** Chromium in animal nutrition and possible effects on human health. *Chromium Environmental Issues*. Ed Franco Angeli pp. 133-151.
78. **Mowart D.N, 1994:** Cromo organico, nuovo supplemento minerale per gli animali stressati. In 8th European Lecture Tour, Alltech, 45-56.
79. **Myttenaere C. e Mousny J.M., 1974:** the distribution of chromium-51 in lowland rice in relation to chemical form and the amount of stable chromium in the nutrient solution. *Plant and Soil*, 41, 65-72.
80. **NAS National Academy of Sciences, 1974:** Water Quality Criteria. NAS, Washington, DC.
81. **Nielsen FH, 1994:** Chromium. In Shils ME, Olson JA & Shike M (eds.). *Modern nutrition in health and disease*. Philadelphia, pp. 264-268.
82. **NIOSH, 1977:** Registry of toxic effects of chemical substances. DHEW (NIOSH) Pub 78-104 B. National Institute for occupational safety and health, Cincinnati, Ohio. Vol 2:296-590.
83. **NRCC National Research Council of Canada, 1976:** Effects of chromium in the Canadian Environment. Publ. 15017. NRCC, Ottawa.
84. **Offenbacher EG e Pi-Sunyer FX, 1988:** Chromium in human nutrition. *Ann. Rev. Nutr.*, 8: 543-563.
85. **Palmer C.D. e Puls R.W, 1994:** Natural attenuation of hexavalent chromium in groundwater and soils. EPA Ground Water Issue.
86. **Pelczar M.J, Reid R.D, Chan E.C.S, 1982:** Microbiologia. Zanichelli.
87. **Perenzin M., Corbellini M., Notario T., De Matteis D., Boggini G., 2004:** scelta delle varietà. Risultati della 31° sperimentazione nazionale. *Informatore Agrario* n. 34 pp. 5-24.
88. **Poli M., Mazza L., Baravelli M., Castaldini P., Innocenti A., Melotti M., Ravaglia S., Reggiani R., Sarti A., Tassi A., Zinoni F., 2004:** Emilia-Romagna, risultati della 31° sperimentazione nazionale. *Informatore agrario* 34, pp. 25-27
89. **Poschenrieder Ch., Vázquez M.D., Bonet A. And Barcelò J., 1992:** Beneficial effects of low chromium (III) concentration in iron deficient maize plants. *Suelo y Planta* 2, 605-615.

90. **Povero G. e Perata P, 2008:** gli antociani nel pomodoro, stato dell'arte e prospettive. *Agronomica* 1, pp 37-39.
91. **Pratt P.F., 1966:** Chromium. In: *Diagnostic Criteria for Plants and Soils* pp. 136 – 144. Div. Agr. Scv. Univ. California, Berkeley.
92. **Rai D., Sass B.M., Moore D.A., 1987:** chromium(III) hydrolysis constants and volubility of chromium(III). *Hydroxide Inorg.* 26(3): 345-349.
93. **Reggiani R., Tassi D., Poli M., 2006:** mais, i risultati delle prove su 56 ibridi commerciali. *Agricoltura* pp 76-78.
94. **Salt D.E., Blaylock P.B., Dushenkov B.D., Chet I., Raskin I., 1995:** phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. *Biotechnology*, 13: 468-475.
95. **Sauerbeck D.R. 1989.** Der Transfer von Schwermetallen in die Pflanze. Dechema: Beurteilung von Schwermetallkontaminationen in Böden. Stuttgart, Mainz, 259.
96. **Sequi P., 1992:** Sostanza organica del terreno: proprietà agronomiche, funzioni ambientali. Ed per l'agricoltura Reda.
97. **Shanker A.K., Cervantes C., Loza-Tavera H., Avudainayagam S., 2005:** chromium toxicity in plants. *Environment International* 31: 739-753
98. **Shwartz K., Mertz W., 1957:** A glucose tolerance factor and its differentiation from factor 3. *Arch. Biochem. Biophys.* 72, 515-518.
99. **Silva S., Goldberg L.F., Farini A., Vandoni M.V, Zanetti B, Veneziani G., 1984:** gli inibitori della nitrificazione quale mezzo di protezione ambientale e di risparmio energetico. I. *Annali della Facoltà di Agraria* 2 pp 183-208.
100. **Silva S., Zanetti B., Veneziani G., Ghilardelli A., Fontana P., Goldberg L.F., Farini A., Vandoni M.V., Gigliotti C., 1986:** gli inibitori della nitrificazione quale mezzo di protezione ambientale e di risparmio energetico. II. *Annali della Facoltà di Agraria* 1 pp 91-133.
101. **Silva S., Baffi C, Beone G.M, 1997:** Agronomical trias with the use of chromium-containing fertilizers. *Chromium Environmental Issues* pp. 85-99.
102. **Silva S., 2003:** Elementi di chimica del suolo.
103. **Sinha S., Mallick S., Misra R.K, 2007:** Uptake and translocation of metals in *Spinacia oleracea* L. grown on tannery sludge-amended and contaminated soils: effect on lipid peroxidation, morpho-anatomical changes and antioxidants. *Chemosphere* 67, 176-187.
104. **Skeffington R.A., Shewry P.R and Peterson P.J, 1976:** Chromium uptake and transport in barley seedlings (*Hordeum vulgare* L.). *Planta* 132, 209-214.

105. **Soil Survey Staff, 2003:** soil taxonomy. A basic System of Soil Classification for Making and interpretation Soil Surveys. Agriculture handbook n. 436, USDA & NRC Service 2° Ed. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 869.
106. **SPSS Inc. 2007:** SPSS Version 13.1. SPSS Inc. Chicago, IL.
107. **Srivastava S., Prakash S., Srivastava M.M., 1999:** chromium mobilization and plant availability- the impact of organic complexing ligands. *Plant and Soil*, 212, 203-208.
108. **Stahl W. e Sies H., 1996:** lycopene: a biologically important carotenoid for humans? *Archives of biochemistry and biophysics*, vol. 336, pp. 1-9.
109. **Testini C. e Gessa C., 1989:** Le fasi solide pp. 118-149. *Chimica del suolo* coordinatore Paolo Sequi. Ed. Patron Editore.
110. **Tittarelli F., Benedetti A., Sequi P., 1998:** il compost ed il processo di compostaggio. I fertilizzanti organici Vol.1. Edizioni l'Informatore Agrario. Pp. 181-194.
111. **Trinchera A. e Benedetti A., 2000:** Studio sull'ottimizzazione dei metodi di analisi dei fertilizzanti azotati a lento rilascio ed a rilascio controllato. *Bollettino della Società Italiana della Scienza del Suolo* 49(4): 837-859.
112. **Turner M.A. e Rust R.H. 1971:** effects of chromium on growth and mineral nutrition of soybeans. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35, 755-758.
113. **U.S EPA, 1993:** Integrated Risk Information on Chromium. Office of Health and Environ. Assess. Cincinnati, OH.
114. **Vázquez M.D., Poschenrieder Ch., and Barcelò J., 1987:** Chromium (VI) induced structural and ultrastructural changes in bush bean plants (*Phaseolus vulgaris* L.). *Ann. Bot.* 59, 427-438.
115. **Vernay P., Gauthier-Moussard C., Jean L., Bordas F., Faure O., Ledoigt G., Hitmi A., 2008:** effect of chromium species on phytochemical and physiological parameters in *Datura innoxia*. *Chemosphere* 72: 763-771.
116. **Violante P., 1999 Met XII.5:** metodi di analisi chimica del suolo. Ministero delle Politiche Agricole e Forestali. Metodo XII.5 Indice di disponibilità della frazione "labile" di cromo (III). Ed. Franco Angeli.
117. **Violante C., 2002:** *Chimica del suolo e della nutrizione delle piante*. Edagricole.
118. **Wallace A., Soufi S. M., Cha J.W. and Romney E.M., 1976:** Some effects of chromium toxicity on bush bean plants grown in soil. *Plant and soil* 44, 471-473.
119. **WRB, 1998:** world Reference Base for Soil Resources. FAO, Rome.
120. **Zayed A., Lytle C.M., Qian J-H., Terry N., 1998:** chromium accumulation, translocation and chemical speciation in vegetable crops. *Planta* 206: 293-299.

121. Zayed A.M e N. Terry, 2003: Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. Plant and soil 249: 139-156.

RINGRAZIAMENTI

Giunta al termine di questo lavoro di ricerca desidero ringraziare ed esprimere la mia riconoscenza nei confronti di tutte le persone che, in modo diversi, mi sono state vicine e hanno permesso e incoraggiato la realizzazione di questo percorso di studi e la stesura di questa tesi. I miei più sentiti ringraziamenti vanno in particolar modo al Prof. Sandro Silva, per la fiducia dimostratami e grazie alla sua comprensione e sostegno sono riuscita a concludere questo lavoro di ricerca. Un grazie particolare al dott. Claudio Baffi per la continua disponibilità e prontezza nei chiarimenti e suggerimenti, per la rilettura critica di tutti i capitoli della tesi e per avermi guidato con i suoi suggerimenti durante la conclusione di questo percorso formativo. Al dott. Gian Maria Beone per avermi seguito durante le analisi di laboratorio durante il primo anno di dottorato.

Per ultimi, ma di certo non per importanza, ringrazio i miei genitori per il loro aiuto e la collaborazione permettendomi così di raggiungere questa meta ed infine a mio marito Alessandro, se ho raggiunto questo traguardo lo devo anche alla sua estrema pazienza nel starmi vicino anche nei momenti difficili incoraggiandomi a proseguire.