



# UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Sede Amministrativa: UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di: BIOTECNOLOGIE AGRARIE

DOTTORATO DI RICERCA IN:

VITICOLTURA, ENOLOGIA E MARKETING DELLE IMPRESE VITIVINICOLE

CICLO XXI

**“ELEMENTI MINERALI ANCHE IN TRACCIA NEL SISTEMA SUOLO-VITE:  
ACCUMULO E DISTRIBUZIONE NELLE BACCHE E  
TRACCIABILITÀ GEOGRAFICA DELLE UVE”**

**Coordinatore:** Ch.mo Prof. Giorgio Ponchia

**Supervisore:** Ch.mo Prof. Giuseppe Concheri

**Dottoranda :** dott.ssa Daniela Bertoldi





# UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Sede Amministrativa: UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di: BIOTECNOLOGIE AGRARIE

DOTTORATO DI RICERCA IN:

VITICOLTURA, ENOLOGIA E MARKETING DELLE IMPRESE VITIVINICOLE

CICLO XXI

**“ELEMENTI MINERALI ANCHE IN TRACCIA NEL SISTEMA SUOLO-VITE:  
ACCUMULO E DISTRIBUZIONE NELLE BACCHE E  
TRACCIABILITÀ GEOGRAFICA DELLE UVE”**

**Coordinatore:** Ch.mo Prof. Giorgio Ponchia

**Supervisore:** Ch.mo Prof. Giuseppe Concheri

**Co-supervisori:** dott. Massimo Bertamini

dott. Roberto Larcher

dott. Giorgio Nicolini

**Dottoranda:** dott.ssa Daniela Bertoldi



*“E’ molto difficile fare delle previsioni, specialmente quando riguardano il futuro”*  
(Niels Bohr)



**INDICE**

INDICE .....	i
LISTA DELLE ABBREVIAZIONI E SIMBOLI .....	vii
TAVOLA PERIODICA.....	x
RIASSUNTO.....	xi
ABSTRACT .....	xii
1. INTRODUZIONE.....	1
1.1. La classificazione degli elementi e la tavola periodica.....	1
1.2. Formazione e distribuzione degli elementi minerali nella crosta terrestre .....	3
1.3. Il suolo e i fattori che regolano il comportamento e la distribuzione degli elementi minerali.....	5
1.3.1. Caratteristiche degli elementi che ne regolano il comportamento .....	7
1.3.2. Proprietà del suolo che regolano il comportamento degli elementi minerali .....	8
CSC e presenza di colloidali .....	9
Reazione del suolo .....	11
Potenziale redox del suolo (Eh) .....	14
1.4. Determinazione della frazione biodisponibile .....	15
1.4.1. Metodi di estrazione chimica degli elementi minerali del suolo .....	17
1.5. La rizosfera.....	22
1.6. Assorbimento degli elementi minerali nelle piante.....	23
1.6.1. Meccanismi di assorbimento degli elementi minerali .....	24
1.6.2. Trasporto attraverso le cellule radicali, nello xilema e verso le parti aeree .....	27
1.6.3. Assorbimento e trasporto degli elementi in traccia .....	28
1.7. Macro- e micro- nutrienti .....	29

1.8.	Elementi in traccia e ultratraccia - definizioni, caratteristiche, presenza nel suolo, nelle piante e in particolare nella vite.....	32
	Definizioni e applicazioni .....	32
1.8.1.	Metalli alcalini in traccia.....	33
	Litio (Li).....	33
	Rubidio (Rb) .....	34
	Cesio (Cs).....	35
1.8.2.	Metalli alcalino terrosi in traccia.....	36
	Berillio (Be) .....	36
	Stronzio (Sr).....	37
	Bario (Ba).....	37
1.8.3.	Semimetalli e non metalli in traccia .....	38
	Germanio (Ge) .....	38
	Arsenico (As).....	38
	Antimonio (Sb) .....	40
	Tellurio (Te).....	41
	Selenio (Se).....	41
1.8.4.	Metalli di transizione del gruppo p in traccia.....	43
	Alluminio (Al) .....	43
	Gallio (Ga) .....	43
	Tallio (Tl).....	44
	Stagno (Sn).....	45
	Piombo (Pb) .....	45
	Bismuto (Bi).....	47
1.8.5.	Metalli di transizione del gruppo d in traccia.....	47
	Vanadio (V) .....	47
	Cromo (Cr).....	48
	Nichel (Ni) .....	49
	Zirconio (Zr) .....	50
	Niobio (Nb).....	50
	Palladio (Pd).....	51
	Argento (Ag).....	51
	Cadmio (Cd).....	51
	Afnio (Hf) .....	52
	Tantalio (Ta) .....	53
	Tungsteno (W) .....	53
	Iridio (Ir) .....	53
	Oro (Au).....	53
	Mercurio (Hg).....	54
1.8.6.	Gruppo delle terre rare (REEs).....	55
	Definizione e chimica del gruppo .....	55
	Distribuzione geologica e nel suolo.....	57
	Concentrazione e distribuzione nelle piante .....	58
	Aspetti fisiologici nelle piante ed importanza delle REEs in agricoltura .....	59
	Relazione suolo-pianta.....	62



Anomalie del Ce e Eu .....	63
1.8.7. Attinidi.....	64
1.8.8. Metalli pesanti nei suoli vitati e nella vite.....	65
1.9. Tecniche di analisi dei metalli in traccia.....	68
1.9.1. Tecnica ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) .....	68
1.10. Tracciabilità geografica dei prodotti agro-alimentari e del vino.....	70
<b>2. OBIETTIVI .....</b>	<b>73</b>
<b>3. MATERIALI E METODI .....</b>	<b>75</b>
3.1. Messa a punto e verifica dei metodi utilizzati.....	75
3.1.1. Verifica dell'efficienza del lavaggio dei campioni vegetali .....	76
Bacche .....	76
Foglie .....	77
3.1.2. Verifica della cessione di elementi contaminanti in seguito all'utilizzo dell'ultra-turrax e di filtri .....	77
3.1.3. Ottimizzazione del metodo di mineralizzazione dei campioni vegetali .....	78
3.1.4. Prove di estrazione delle terre rare dal suolo mediante acidi organici .....	79
3.1.5. Validazione del metodo ICP-MS per l'analisi degli elementi minerali.....	80
Scelta degli isotopi per l'analisi .....	80
Definizione delle prestazioni del metodo utilizzato.....	80
3.2. Piano Sperimentale (I° parte) .....	83
3.2.1. Descrizione dei vigneti in studio .....	83
3.2.2. Campionamento.....	87
Suolo .....	87
Acqua circolante nel suolo.....	87
Essudato xilematico raccolto al momento del pianto e all'invasatura.....	88
Foglie .....	89
Bacche .....	89
3.3. Piano sperimentale (II° parte) .....	90
3.4. Preparazione dei campioni per l'analisi degli elementi minerali .....	92
3.4.1. Mineralizzazione dei campioni vegetali .....	92
3.4.2. Mineralizzazione dei campioni di suolo.....	93
3.4.3. Estrazione con acetato di ammonio .....	94
3.4.4. Estrazione con DTPA, CaCl <sub>2</sub> e trietanolamina.....	94
3.4.5. Estrazione con EDTA per campioni acidi .....	95
3.4.6. Estrazione con ammonio nitrato .....	95
3.4.7. Estrazione con acidi organici a basso peso molecolare .....	95
3.5. Analisi degli elementi minerali con ICP-MS .....	95

3.6.	Altre analisi effettuate sulle foglie .....	99
3.6.1.	Analisi dell'indice di colore SPAD .....	99
3.6.2.	Analisi dell'efficienza della conversione dell'energia luminosa al PSII .....	99
3.6.3.	Analisi dell'area fogliare .....	101
3.7.	Altre analisi effettuate sulle bacche .....	101
3.7.1.	Determinazione del peso secco su campioni vegetali .....	101
3.7.2.	Analisi dei parametri enologici di base .....	102
3.8.	Altre analisi effettuate sui suoli .....	102
3.8.1.	Umidità del suolo .....	102
3.8.2.	Reazione del suolo.....	103
3.8.3.	Calcare totale .....	103
3.8.4.	Calcare attivo.....	103
3.8.5.	Tessitura apparente.....	104
3.8.6.	Carbonio organico, carbonio e azoto totale e sostanza organica.....	105
3.8.7.	Capacità di scambio cationica (per suoli basici o neutri).....	105
3.8.8.	Capacità di scambio cationica (per suoli acidi).....	106
3.8.9.	Ioni di scambio .....	107
3.8.10.	Acidità totale .....	107
3.8.11.	Acidità di scambio.....	108
3.8.12.	Frazionamento del C organico .....	108
3.8.13.	Valutazione qualitativa delle sostanze umiche.....	109
3.9.	Raccolta dei dati meteo .....	109
3.10.	Elaborazione dei dati e analisi statistica .....	110
3.10.1.	Modello matematico utilizzato per descrivere le curve di accumulo degli elementi nella bacca.....	110
3.10.2.	Analisi statistica .....	110
<b>4.</b>	<b>RISULTATI.....</b>	<b>113</b>
4.1.	Messa a punto dei metodi .....	113
4.1.1.	Valutazione dell'efficienza del lavaggio di foglie e bacche.....	114
	Bacche.....	115
	Foglie .....	119
4.1.2.	Verifica di contaminazioni durante la preparazione del campione .....	123
	Cessioni dovute all'utilizzo dell'Ultra-turrax con lame in acciaio .....	123
	Cessioni o adsorbimenti collegati all'utilizzo di filtri.....	123
4.1.3.	Ottimizzazione dei metodi di mineralizzazione acida dei campioni .....	125
	Bacche intere.....	125
	Buccia .....	127
	Semi .....	128

4.1.4.	Prove di estrazione delle terre rare da un campione di suolo con acidi organici .....	130
	Confronto tra le diverse soluzioni estraenti .....	130
	Confronto tra diversi livelli di concentrazione di acido citrico e diverso pH .....	131
4.1.5.	Validazione del metodo analitico ICP-MS .....	136
	Scelta degli isotopi per l'analisi e individuazione di possibili interferenti .....	136
	Linearità e ripetibilità .....	138
	Sensibilità .....	138
	Accuratezza .....	141
4.2.	Descrizione dei vigneti in studio .....	146
4.2.1.	Descrizione dei vigneti SM e MT .....	146
	Geologia, morfologia e caratteristiche chimico-fisiche del suolo .....	146
	Analisi delle sostanze umiche del suolo .....	149
	Clima .....	150
4.2.2.	Descrizione degli altri 9 vigneti trentini in studio .....	153
	Tessitura .....	153
	Reazione del suolo .....	153
	Calcare totale e attivo .....	154
	Sostanza organica e azoto totale .....	154
	CSC e basi di scambio .....	155
	Clima .....	156
4.3.	Contenuto di elementi minerali nel suolo .....	158
4.3.1.	Estrazione del suolo con acqua regia .....	159
4.3.2.	Estrazione della frazione biodisponibile di elementi minerali nel suolo .....	168
4.4.	Contenuto di elementi minerali nell'acqua del suolo .....	183
4.5.	Campioni di lembi fogliari .....	186
4.5.1.	Risultati delle analisi fisiologiche .....	186
	Area fogliare e indice di colore SPAD .....	186
	Efficienza fotosintetica del PSII .....	186
4.5.2.	Contenuto minerale in lembi fogliari raccolti alla vendemmia in 11 vigneti .....	188
4.5.3.	Variazione dei contenuti degli elementi in traccia nei lembi fogliari durante la stagione vegetativa .....	194
4.6.	Contenuto di elementi minerali nell'essudato xilematico .....	203
4.7.	Campioni di bacche .....	206
4.7.1.	Curve di maturazione delle bacche .....	206
4.7.2.	Contenuto di elementi minerali nelle bacche a maturazione tecnologica .....	211
	Contenuto degli elementi in traccia di interesse tossicologico .....	218
4.7.3.	Contenuto di elementi minerali in bucce e semi .....	219
4.7.4.	Ripartizione degli elementi minerali nelle diverse frazioni dell'acino .....	221
	Localizzazione degli elementi minerali nelle diverse porzioni dell'acino in campioni raccolti nei vigneti SM e MT .....	228

Localizzazione degli elementi minerali nelle diverse porzioni dell'acino in campioni prelevati su diversi tipi di suolo .....	243
4.7.5. Variazione dei contenuti degli elementi in traccia durante lo sviluppo e la maturazione dell'acino .....	247
4.8. Il Transfer Factor .....	266
4.8.1. Variazione del TF durante la stagione vegetativa .....	278
4.9. Studio dell'effetto "anno" .....	282
4.9.1. Bacche .....	282
4.9.2. Foglie.....	285
4.10. Correlazioni tra i contenuti nel suolo e nella bacca .....	287
4.11. Prova di tracciabilità geologica/geografica delle uve .....	292
4.11.1. Modello di regressione per la tracciabilità delle uve.....	294
Determinazione della categoria di suolo di origine delle bacche .....	294
Determinazione del singolo vigneto di origine delle bacche .....	295
4.11.2. Validazione del modello di tracciabilità.....	296
Esempio di riclassificazione .....	297
 5. CONCLUSIONI GENERALI E CONSIDERAZIONI FINALI .....	 301
 6. BIBLIOGRAFIA CITATA .....	 307
 ALLEGATO 1 .....	 327
 ALLEGATO 2 .....	 332
 ALLEGATO 3 .....	 343

## LISTA DELLE ABBREVIAZIONI E SIMBOLI

AAS	Spettrometria di assorbimento atomico
AC	acetato di cellulosa
ANOVA	analisi della varianza
APA	azoto prontamente assimilabile
AT	acidità titolabile
ATP	adenosin trifosfato
BCR	Community Bureau of Reference, attuale Standard, Measurement and Testing Program; SM&T
Cf	composti fulvici
Ch	composti umici
CO	carbonio organico
cps	conteggi strumentali
CSC	capacità di scambio cationica
CU	carbonio umico
DL	detection limit o limite di rilevamento
DM	decreto ministeriale
ds	deviazione standard
DTPA	acido dietilentriaminopentacetico
EDTA	acido dietilendiamminotetracetico
Eh	potenziale redox
err.std.	errore standard della media
ETR	tasso di trasporto elettronico
FT-IR	spettrometro ad infrarossi in trasformata di Fourier
HREEs	terre rare ad elevato peso molecolare (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) più Y
IASMA	Fondazione Edmund Mach - Istituto Agrario di S. Michele all'Adige

ICP-MS	spettrometro di massa con sorgente al plasma accoppiata induttivamente
ICP-OES	spettrometro di emissione atomica con sorgente al plasma accoppiata induttivamente
IS	standard interno
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
$\lambda$	lunghezza d'onda
LMWOAc	acidi organici a basso peso molecolare
LREEs	terre rare a basso peso molecolare (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu)
<i>m</i>	peso atomico
MREEs	terre rare con peso molecolare intermedio (Sm, Eu, Gd, Tb e Dy)
MT	vigneto di Maso Togn-Faedo
N	numero di elementi
NH <sub>4</sub> OAc	acetato di ammonio
NIST	National Institute of Standard and Technologies
OIV	organizzazione internazionale della vigna e del vino
ORS	octopole reaction system; cella di reazione/collisione
p.f.	peso fresco
p.s.	peso secco
PAAS	scisto post-archeano australiano
PAR	radiazione fotosintenticamente attiva
PCCA	Analisi delle Componenti Principali e Analisi di Classificazione
PSII	fotosistema II
PTFE	politetrafluoroetilene
PVDF	polivinildenfluoruro
PVPP	polivinilpirrolidone
r	raggio
REEs	terre rare (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)
RF	radio frequenza
rpm	rivoluzioni per minuto
RSD	deviazione standard relativa
sign.	significatività statistica
SM	vigneto di S. Michele
SO	sostanza organica

SS	sub-soil o strato più profondo del suolo (30-60 cm)
TEA	trietanolamina
TEC	carbonio estraibile (in soda e pirofosfato) totale
TF	transfer factor o fattore di trasferimento
TOC	carbonio organico totale
TS	top-soil o strato più superficiale del suolo (0-30 cm)
TSS	solidi solubili totali
UCC	crosta continentale superficiale
USDA	Dipartimento di Agricoltura degli Stati Uniti
z	carica
Z	numero atomico

simbolo	nome	simbolo	nome	simbolo	nome	simbolo	nome
Ag	argento	Er	erbio	Mn	manganese	Se	selenio
Al	alluminio	Eu	europio	Mo	molibdeno	Si	silicio
Ar	argon	F	fluoro	N	azoto	Sm	samario
As	arsenico	Fe	ferro	Na	sodio	Sn	stagno
At	astato	Ga	gallo	Nb	niobio	Sr	stronzio
Au	oro	Gd	gadolinio	Nd	neodimio	Ta	tantalio
B	boro	Ge	germanio	Ni	nicel	Tb	terbio
Ba	bario	H	idrogeno	O	ossigeno	Te	tellurio
Be	berilio	He	elio	Os	osmio	Th	torio
Bi	bismuto	Hf	afnio	P	fosforo	Ti	titanio
Br	bromo	Hg	mercurio	Pb	piombo	Tl	tallio
C	carbonio	Ho	olmio	Pd	palladio	Tm	tullio
Ca	calcio	I	iodio	Pr	praseodimio	U	uranio
Cd	cadmio	In	indio	Pt	platino	V	vanadio
Ce	cerio	Ir	iridio	Rb	rubidio	W	tungsteno
Cl	cloro	K	potassio	Re	renio	X	xeno
Co	cobalto	Kr	cripton	Rh	rodio	Y	ittrio
Cr	cromo	La	lantanio	Rn	radon	Yb	itterbio
Cs	cesio	Li	litio	S	zolfo	Zn	zinco
Cu	rame	Lu	lutezio	Sb	antimonio	Zr	zirconio
Dy	disprosio	Mg	magnesio	Sc	scandio		

# TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI

Gli elementi in grassetto sono quelli presenti naturalmente. Secondo la nomenclatura IUPAC i gruppi sono numerati da 1 a 18. In blu i metalli alcalini, in verde i metalli alcalino terrosi; in rosa i metalli di transizione del gruppo d; in giallo i metalli del blocco p; in rosso i semi-metalli; in viola i non metalli; in azzurro gli alogeni; in arancione i gas nobili; in verde chiaro le terre rare (Sc, Y e lantanidi); in marrone gli attinidi

Ia												IIa						IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	0
1	<b>H</b>																					2	
3	<b>Li</b>	<b>Be</b>											<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>					
11	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIII	Ib	IIb	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>							
19	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>	<b>Kr</b>					
37	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>	<b>Xe</b>					
55	<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	<b>La</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>	<b>Rn</b>					
87	<b>Fr</b>	<b>Ra</b>	<b>Ac</b>	<b>Rf</b>	<b>Db</b>	<b>Sg</b>	<b>Bh</b>	<b>Hs</b>	<b>Mt</b>	10	11	12	13	14	15	16	17	18					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9														

\* lanthanide series

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Pm</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>

\*\* actinide series

90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
<b>Th</b>	<b>Pa</b>	<b>U</b>	<b>Np</b>	<b>Pu</b>	<b>Am</b>	<b>Cm</b>	<b>Bk</b>	<b>Cf</b>	<b>Es</b>	<b>Fm</b>	<b>Md</b>	<b>No</b>	<b>Lr</b>



## RIASSUNTO:

Per la maggior parte degli elementi minerali presenti anche in traccia nel sistema suolo-vite, risultano ancora poco noti il ruolo biologico e i livelli di concentrazione nelle piante. L'analisi del profilo degli elementi minerali è considerata una tecnica promettente per la determinazione dell'origine geografica/geologica dei prodotti agro-alimentari. Questa ricerca si propone di quantificare il contenuto di più di 50 elementi minerali anche in traccia in campioni di suolo, acqua del suolo, essudato xilematico, foglie e bacche, di descrivere con un modello matematico la cinetica di accumulo nella bacca per ogni elemento durante lo sviluppo e la maturazione e di definire come essi si ripartiscano all'interno dell'acino. Si propone inoltre di verificare l'esistenza di una correlazione tra la composizione minerale del suolo e dell'uva per arrivare alla tracciabilità dell'origine di questo prodotto. Il primo step della ricerca ha riguardato l'ottimizzazione dei metodi di preparazione e di analisi mediante spettrometria di massa (ICP-MS).

Nel 2006 in 2 vigneti pedo-climaticamente diversi ma omogenei per cultivar, sistema di allevamento e gestione, sono stati prelevati durante tutta la stagione vegetativa campioni di foglie e bacche, suddivise, nell'ultima fase della maturazione, nelle porzioni della buccia e dei semi. Campioni di foglie e bacche sono stati raccolti, alla vendemmia, anche in altri 9 vigneti trentini e tale campionamento è stato parzialmente ripetuto su 2 anni. In ogni vigneto sono stati prelevati dei campioni di suolo per la determinazione del contenuto minerale estraibile in acqua regia e quello biodisponibile per la valutazione del quale sono stati confrontati 4 diversi metodi estrattivi utilizzando acetato di ammonio 1M a pH 7, ammonio nitrato 1M, DTPA 0.005M+CaCl<sub>2</sub> 0.01M (per suoli basici) o EDTA 0.02M+ammonio acetato 0.5M (per suoli acidi) e acido citrico 0.1 mM.

In base ai diversi comportamenti di accumulo e di ripartizione nella bacca indagati in 2 vigneti con pH basico, è possibile suddividere gli elementi minerali in traccia studiati in 3 gruppi. Gli elementi presenti principalmente nei semi che si accumulano nell'acino prima dell'invasatura, gli elementi localizzati soprattutto nella polpa che si accumulano durante tutto lo sviluppo e la maturazione della bacca e gli altri elementi, con caratteristiche intermedie, che risultano localizzati in maggiore quantità nella buccia o equamente distribuiti in buccia e polpa e mostrano un accumulo soprattutto prima dell'invasatura con una più lenta traslocazione durante la maturazione.

Tra i diversi metodi di estrazione del suolo testati, quello con acetato di ammonio permette di ottenere un estratto con composizione mediamente meglio correlata a quella delle bacche. Mediante un modello di regressione che lega i contenuti di 10 elementi nel suolo estratto con acetato di ammonio e nella bacca è possibile stimare, a partire dalla concentrazione di tali elementi nell'acino, quella del suolo di origine. La robustezza del modello è stata verificata utilizzando 7 ulteriori campioni di uve che sono risultati correttamente associabili ai suoli d'origine.

## **ABSTRACT:**

As yet, there is not in-depth knowledge of the biological role and concentration levels in plants for most mineral and trace elements in the soil-vine system. Analysis of the mineral element profile is considered a promising fingerprinting technique for determination of the geographical or geological origin of agricultural and food products. This research aims to quantify more than 50 mineral elements in soil, soil-water, xylem exudates, leaf and berry samples, to describe the mineral element increase in the berry during development and maturation using a mathematical model, and to define mineral element distribution in the different parts of the berry. A further aim is to statistically link soil and berry mineral composition in order to make it possible to trace the origin of grapes. The first step in the research was to optimise preparatory and analytical ICP-MS methods for subsequent analysis.

In 2006, 2 vineyards were chosen, with different pedoclimatic characteristics but similar in terms of management and trellising systems and the cultivar studied. Leaf and berry samples - these last being subdivided into seed and skin parts in the final phase of maturation - were collected here during the vegetative season. During harvesting, leaf and berry samples were also collected in a further 9 vineyards in Trentino (Italy) and this sampling was partially repeated over 2 years.

Soil samples were collected in each vineyard and analysed in order to determine the mineral content extractable with *aqua regia* and the bioavailable content. For evaluation of this second fraction, 4 extraction methods were compared: using ammonium acetate 1M pH 7, ammonium nitrate 1M, with DTPA 0.005M+CaCl<sub>2</sub> 0.01M (for alkaline soils), EDTA 0.02M+ammonium acetate 0.5M (for acid soils) and citric acid 0.1 mM.

On the basis of the different accumulation and distribution patterns in the berry studied in the 2 vineyards with alkaline soil, it was possible to classify trace mineral elements into 3 different groups: elements mainly present in the seeds accumulating before veraison, those localised in the flesh accumulating continuously during the development and maturation of the berry and other elements, localised mainly in the skin or equally distributed between the skin and the flesh, which accumulate above all before veraison but also during maturation.

Of the different soil extraction methods compared, on average ammonium acetate solution gave the best results, the mineral composition of this soil extract being statistically correlated with that of the berries growing on it. Using a regression model linking the concentration of 10 elements in grapes and ammonium acetate extracted soil and knowing the mineral composition of grapes, it is possible to predict the mineral composition of the soil of origin. The effectiveness of the model was verified using 7 grape samples not previously included within the model, which were correctly associated with the soil of origin.

# 1. INTRODUZIONE

## 1.1. LA CLASSIFICAZIONE DEGLI ELEMENTI E LA TAVOLA PERIODICA

Nella tavola periodica, ideata da Mendeleev nel 1869, gli elementi sono ordinati in base al numero atomico ( $Z$ = numero di protoni) che aumenta da sinistra verso destra lungo il periodo. Gli elementi appartenenti allo stesso gruppo, presentando la stessa configurazione elettronica esterna, hanno proprietà simili. Gli elettroni dell'orbitale più esterno infatti sono i maggiori responsabili delle proprietà chimiche degli elementi che quindi si ripetono con una certa periodicità in funzione del numero atomico. Eccetto C, S, Cu, Ag, Au, Fe, Sn, Sb, Hg e Pb, scoperti prima di Cristo, e As, Zn, Bi, P e Pt, scoperti nel Medio Evo, la maggior parte degli altri elementi naturali sono stati scoperti tra il 1735 (Co) fino al 1925 (Re). La maggior parte degli elementi esiste come miscela di diversi isotopi, atomi che presentano cioè lo stesso numero di protoni ma un diverso numero di neutroni e conseguentemente hanno un diverso peso atomico ( $m$ , somma dei protoni e dei neutroni; Cotton e Wilkinson, 1984; Emsley, 2001).

Esistono vari modi di classificare gli elementi. Classicamente, in base alle loro proprietà chimiche vengono suddivisi in:

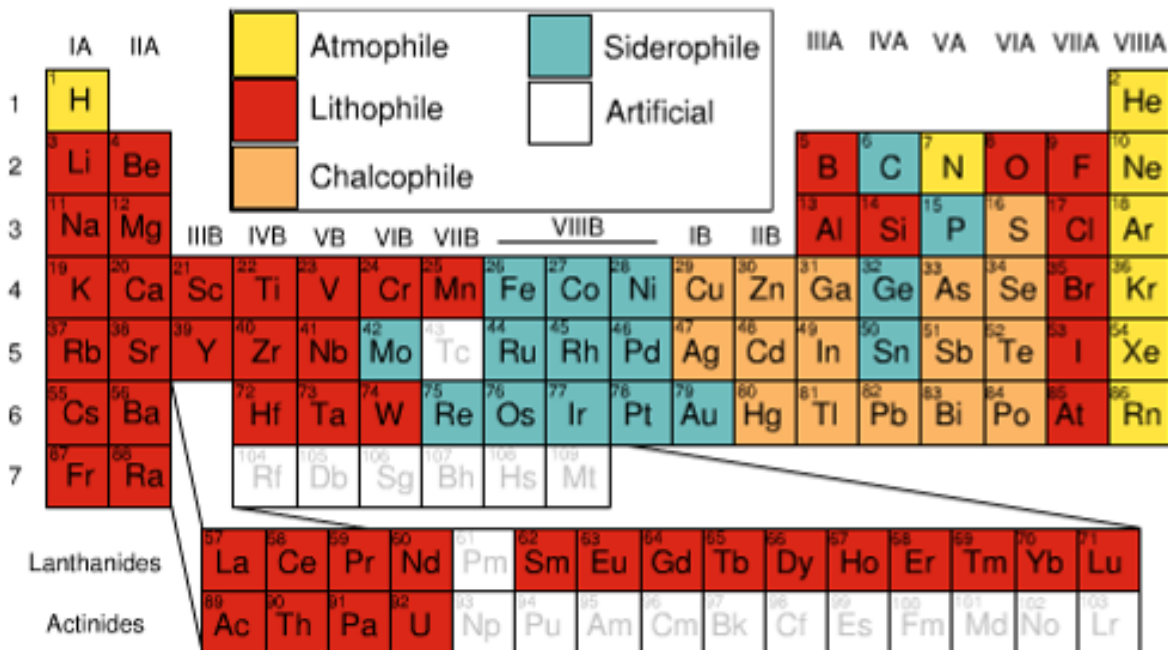
- metalli. Sono buoni conduttori, hanno basso potenziale di ionizzazione e scarsa affinità elettronica.
  - metalli alcalini (I gruppo). Nei loro composti hanno sempre stato d'ossidazione +1 e sono forti riducenti.
  - metalli alcalino terrosi (II gruppo). Hanno stato di ossidazione +2
  - metalli di transizione o del gruppo d (distinguibili in elementi della prima serie di transizione con peso atomico da 21 a 30 e in elementi della seconda e terza serie di transizione con peso atomico da 39 a 48 e da 71 a 80)
  - metalli di post-transizione o del gruppo p (Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb, Bi)
  - metalli nobili (Cu, Ag e Au)

- non metalli (H, C, N, O, P, S, Se). Sono isolanti o semiconduttori, caratterizzati da elevata elettronegatività. Formano ossidi acidi.
- semimetalli (B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po). Semiconduttori con proprietà intermedie tra metalli e non metalli
- lantanidi (da peso atomico 57 a 71)
- attinidi (da peso atomico 89 a 103)
- alogeni (F, Cl, Br, I, At). Sono molto reattivi ed elettronegativi
- gas rari o nobili (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). Sono gas inerti.
- elementi transuranici. Sono gli elementi con numero atomico maggiore di 92, generalmente non considerati presenti in condizioni naturali se non in rare tracce. Non hanno isotopi stabili e possono presentare fissione spontanea. Per una più rapida consultazione, la tavola periodica con la suddivisione descritta è riportata a pagina x.

Esiste poi un'altra classificazione effettuata in base a considerazioni geochimiche, la classificazione Goldschmidt, che distingue:

- elementi litofili: comprendono i metalli più reattivi, la prima parte del blocco d, lantanidi, attinidi e alcuni non metalli (Fig. 1.1-1). Hanno una forte affinità per O e si legano spesso con legami ionici all' $O^{2-}$  dei minerali silicati di bassa densità (diffusi nella crosta terrestre): sono infatti gli elementi più comuni nella litosfera. Diversi metalli di transizione (tra cui Cr, Mo, Fe, Mn) hanno caratteri sia litofili che siderofili.
- elementi siderofili: sono gli elementi di transizione con orbitali d parzialmente occupati (posti quindi nella posizione centrale del blocco d) con elevata densità, alto potenziale di ionizzazione e grande affinità per i legami metallici. Molti sono rari sulla crosta terrestre.
- elementi calcofili. Sono i metalli e i non metalli pesanti con bassa affinità per O, che tendono a legarsi covalentemente allo zolfo. I solfuri risultano più densi dei minerali silicati e questo spiega in parte la loro minor abbondanza nella crosta terrestre. Ga e Zn presentano anche caratteri litofili. Gli elementi calcofili con caratteri meno metallici (es. Se e Te) formando idruri volatili e, soprattutto nella fase primordiale di formazione della Terra, hanno subito una forte deplezione.
- elementi atmofili: si trovano soprattutto in forma gassosa (H, He, C, N, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). Per questo la loro abbondanza nella crosta terrestre è molto bassa rispetto a quella riscontrabile nel sistema solare (Goldschmidt, 1923-27; Faure, 1992).

Fig. 1.1-1 Classificazione geochimica degli elementi minerali (Classificazione Goldschmidt)



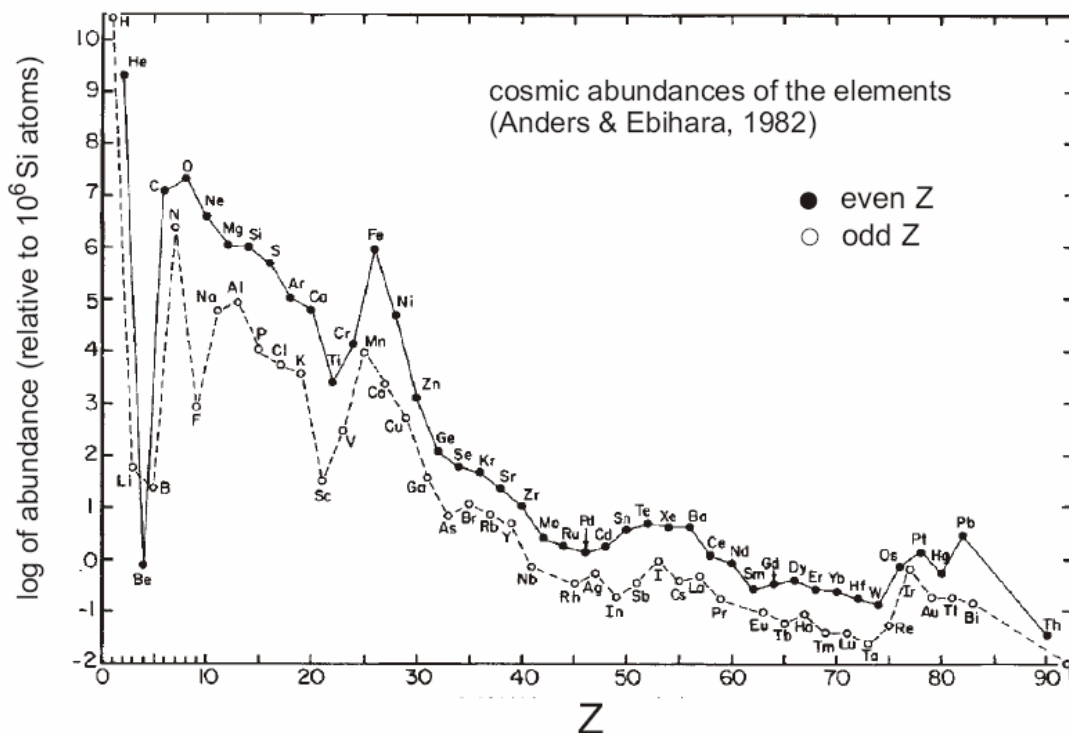
## 1.2. FORMAZIONE E DISTRIBUZIONE DEGLI ELEMENTI MINERALI NELLA CROSTA TERRESTRE

Nell'universo il 75% della massa è data da atomi di H ed il 24% da He mentre gli elementi più pesanti formano solo il restante 1%. Secondo la teoria più diffusa, gli elementi più leggeri si sarebbero originati attraverso il processo di nucleosintesi poco dopo il Big Bang mentre gli elementi più pesanti si sarebbero formati più tardi all'interno delle stelle (Anders e Ebihara, 1982).

Nelle stelle di prima generazione, l'H brucia per formare He. Se la stella ha una massa sufficientemente grande (e ha temperatura e densità adatta), He brucia per formare elementi più pesanti. Si ha, ad esempio:  $^4_2\text{He} + ^4_2\text{He} = ^8_4\text{Be}$ .  $^8_4\text{Be} + ^4_2\text{He} = ^{12}_6\text{C}$  o  $^4_2\text{He} + ^4_2\text{He} + ^4_2\text{He} = ^{12}_6\text{C}$ .  $^{12}_6\text{C} + ^4_2\text{He} = ^{16}_8\text{O}$  e così via fino alla formazione di  $^{56}_{28}\text{Ni}$  che decade a  $^{56}_{26}\text{Fe}$ . Elementi più pesanti non possono essere formati in questo modo a causa della repulsione tra i grossi nuclei positivi e particelle  $\alpha$  ( $^4_2\text{He}$ ). In questo processo si formano solo elementi con Z pari. Minori quantità di elementi con Z dispari possono formarsi attraverso reazioni secondarie tra i prodotti della prima serie di reazioni:  $^{12}_6\text{C} + ^{12}_6\text{C} = ^{23}_{11}\text{Na} + ^1_1\text{H}$ ;  $^{16}_8\text{O} + ^{16}_8\text{O} = ^{31}_{15}\text{P} + ^1_1\text{H}$ ;  $^{12}_6\text{C} + ^1_1\text{H} = ^{13}_7\text{N} + \gamma$ ....

La maggior abbondanza degli elementi con numero atomico pari rispetto agli elementi dispari è una regola generale (regola di Oddo-Harkins, Oddo, 1914; Harkins, 1917), ben evidenziabile in Fig. 1.2-1.

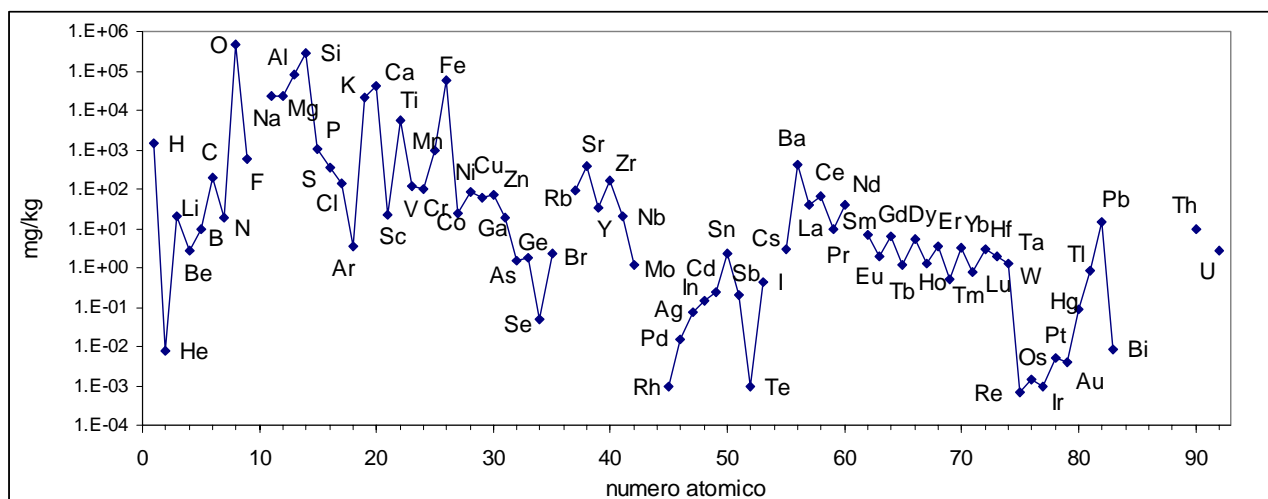
**Fig. 1.2-1** Abbondanza nel cosmo degli elementi minerali. In nero gli elementi con numero atomico ( $Z$ ) pari e in bianco gli elementi con  $Z$  dispari (Tratto da Anders e Ebihara, 1982)



Le stelle di seconda generazione (come il Sole), formatesi in seguito all'esplosione delle stelle di prima generazione, bruciano H nel ciclo CNO per formare He. Gli elementi con peso atomico superiore al Fe si formano in seguito a reazioni di cattura di neutroni.

Nonostante si sia formata dalla stessa materia del Sole, la Terra, durante l'evoluzione del sistema solare, ha acquisito una composizione differente. In Tab. 1.2-1 e Fig. 1.2-2 sono riportate le concentrazioni medie (mg/kg) degli elementi nella crosta terrestre.

**Fig. 1.2-2** Abbondanza degli elementi minerali nella crosta terrestre (dati della Tab. 1.2-1)



**Tab. 1.2-1 Concentrazioni medie degli elementi minerali nella crosta terrestre. Gli elementi sono elencati in ordine decrescente di concentrazione (Lide, 1996)**

elemento	mg/kg	elemento	mg/kg	elemento	mg/kg	elemento	mg/kg
O	461000	Rb	90	Gd	6.2	Tl	0.85
Si	282000	Ni	84	Dy	5.2	Lu	0.8
Al	82300	Zn	70	Er	3.5	Tm	0.52
Fe	56300	Ce	66.5	Ar	3.5	I	0.45
Ca	41500	Cu	60	Yb	3.2	In	0.25
Na	23600	Nd	41.5	Cs	3	Sb	0.2
Mg	23300	La	39	Hf	3	Cd	0.15
K	20900	Y	33	Be	2.8	Hg	0.085
Ti	5650	Co	25	U	2.7	Ag	0.075
P	1050	Sc	22	Br	2.4	Se	0.05
Mn	950	Li	20	Sn	2.3	Pd	0.015
F	585	Nb	20	Eu	2	Bi	0.0085
Ba	425	Ga	19	Ta	2	Pt	0.005
Sr	370	N	19	As	1.8	Au	0.004
S	350	Pb	14	Ge	1.5	Os	0.0015
C	200	B	10	Ho	1.3	Ir	0.001
Zr	165	Th	9.6	W	1.25	Rh	0.001
Cl	145	Pr	9.2	Mo	1.2	Te	0.001
V	120	Sm	7.05	Tb	1.2	Re	0.0007
Cr	102						

Gli elementi più abbondanti risultano essere, come ovvio, quelli che costituiscono le rocce più comuni della litosfera quali soprattutto O, Si, Al, Ca, Fe, K, Mg, Ti ma anche S, P, Mn. Tra gli elementi più rari, quelli del gruppo del Pt (Pt, Pd, Rh, Os e Ir) più Au, Te, Re.

### **1.3. IL SUOLO E I FATTORI CHE REGOLANO IL COMPORTAMENTO E LA DISTRIBUZIONE DEGLI ELEMENTI MINERALI**

Il suolo è il risultato di vari processi fisici, chimici e biologici quali la disgregazione/alterazione delle rocce e la trasformazione delle sostanze organiche ed è definito in agronomia come lo strato superficiale della litosfera, permeato di humus e dotato di fertilità, capace quindi di provvedere allo sviluppo delle piante. E' costituito da 3 fasi: la fase solida, data da componenti inorganiche (rocce, minerali) e organiche (residui in decomposizione, biomassa, sostanze umiche), la fase liquida costituita dall'acqua e dalle sostanze in essa disciolte o disperse, e dalla fase gassosa (Violante, 2002).

I maggiori costituenti del suolo sono di seguito elencati e brevemente definiti:

- minerali primari, tra cui silicati, feldspati, olivine, pirosseni, anfiboli, miche che si sono formati durante il raffreddamento del fuso magmatico. Formano la componente meno reattiva del suolo, la frazione sabbiosa.

- minerali secondari. Sono il prodotto dei processi di alterazione dei minerali primari e sono costituiti in particolare dai minerali argillosi e dagli ossidi di Fe, Mn, Al. I minerali argillosi costituiscono con gli ossidi e idrossidi di Fe, Al e Mn e le sostanze umiche, i colloidi del suolo e sono caratterizzati da marcata capacità di adsorbimento degli elementi minerali. I minerali argillosi vengono erroneamente assimilati alle argille che invece identificano, dal mero punto di vista dimensionale, la frazione granulometrica più fine del suolo (<0.02mm) con elevata area superficiale.

- sostanza organica (SO). E' costituita da residui vegetali e animali in decomposizione, dall'insieme dei prodotti risultanti dalla trasformazione chimica e microbiologica dei residui organici (sostanze umiche e non umiche) e dalla biomassa data dalla sostanza organica viva come piante, e in particolare la porzione delle radici, piccoli animali e la micro-flora e -fauna. La degradazione dei residui vegetali porta ad una parziale o completa decomposizione e mineralizzazione con formazione di molecole organiche semplici o ioni: gli elementi precedentemente assorbiti e immobilizzati dalle piante vengono così nuovamente resi al suolo. A partire da molecole semplici, attraverso processi di ri-sintesi e policondensazione (reazioni di umificazione) si formano macromolecole di neogenesi molto complesse dette sostanze umiche. La sostanza organica e soprattutto le sostanze umiche presentano numerose importanti funzioni tra cui quella di miglioramento della struttura del suolo, di regolazione della ritenzione idrica, di mantenimento del pH ad un valore costante (capacità tampone) e di aumento della fertilità del suolo. In particolare la sostanza organica può adsorbire o chelare vari elementi minerali regolandone la mobilità e disponibilità.

- soluzione del suolo o fase liquida del suolo. E' una soluzione contenente sostanze organiche e inorganiche disciolte. E' a livello dell'interfaccia tra fase liquida e solida del suolo che avvengono le principali reazioni di scambio, adsorbimento, dissoluzione, precipitazione ecc... (Violante, 2002).

I cicli biogeochimici, tipici di ogni elemento, descrivono i movimenti (riciclo) degli elementi stessi da una fase all'altra a livello della biosfera costituita dalla litosfera più superficiale, la parte più bassa dell'atmosfera e l'idrosfera (Adriano, 2001).

Inizialmente, la composizione minerale del suolo è del tutto simile a quella del materiale geologico di partenza ma col tempo, i processi pedologici, in funzione delle condizioni topografiche, climatiche e vegetazionali, portano ad una sua variazione. Le rocce e i minerali primari possono essere trasformati da meccanismi di alterazione chimico-fisici e da processi pedogenetici con un



conseguente rilascio di elementi minerali nella soluzione del suolo. Questi prodotti entrano nei cicli biogeochimici e possono trovarsi in soluzione disciolti sotto forma di ioni, complessi e colloidali, più o meno mobili e disponibili o essere lisciviati dall'ambiente di formazione oppure possono essere adsorbiti a colloidali o entrare nella costituzione di nuovi minerali secondari o forme amorfe o cristalline tra cui argille, ossidi e idrossidi (Sposito e Page, 1989; Arienzo, 2004).

Il comportamento, la mobilità, disponibilità e tossicità di ogni elemento minerale nel suolo sono influenzate da vari fattori strettamente connessi, tra cui:

- caratteristiche dell'elemento (es. raggio e carica) e sua interazione con altri elementi
- proprietà del suolo (pH, Eh, capacità di scambio cationica o CSC, presenza di sostanza organica, argille, ossidi.....)
- presenza di microrganismi e piante
- condizioni ambientali che influenzano i processi pedogenetici.

### **1.3.1. Caratteristiche degli elementi che ne regolano il comportamento nel suolo**

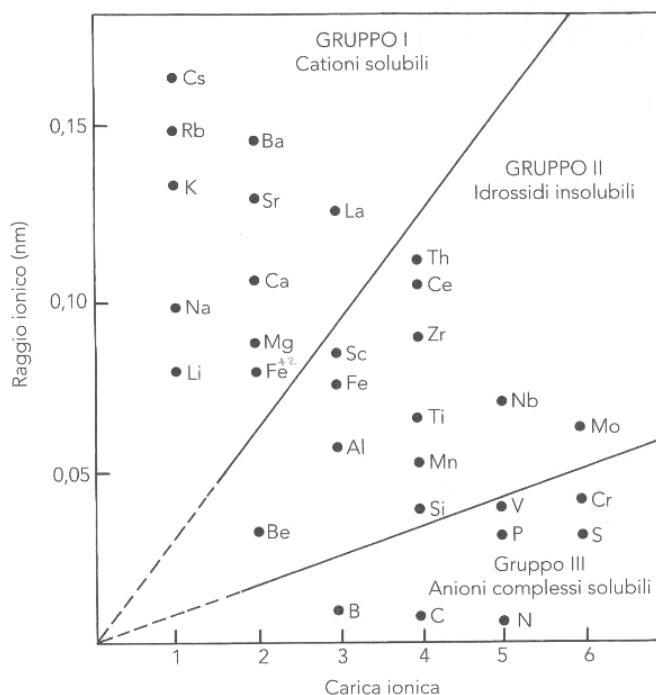
La mobilità degli ioni è strettamente influenzata dal potenziale ionico definito come il rapporto tra la carica ionica ( $z$ ) e il raggio ionico ( $r$ , espresso in nm) che permette di determinare la densità di carica dello ione e quindi la sua capacità, in soluzione, di legarsi a molecole d'acqua (Violante, 2002). Gli ioni con potenziale ionico basso (inferiore a 30) come  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  risultano molto solubili, sono in genere presenti come ioni liberi e possono essere facilmente lisciviabili. Gli ioni con potenziale ionico compreso tra 30 e 95 (es.  $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$ ) tendono a precipitare come idrossidi e sono coinvolti nella formazione dei minerali argillosi. Infine, gli ioni con potenziale superiore tendono a dare ossianioni solubili (Kabata-Pendias, 2001; Violante, 2002; Fig. 1.3-1).

In condizioni reali, la mobilità ionica può variare a causa di processi quali lo scambio ionico, l'immobilizzazione di ioni in minerali secondari, l'assorbimento da parte delle piante.

Vari elementi, come Fe, Mn, Cr, As, Se, possono presentare diversi stati di ossidazione (speciazione): questo influenza la loro reattività e mobilità. In soluzione le diverse specie ioniche sono presenti in forma libera o complessate a ligandi organici o inorganici.

Elementi con simili proprietà, in particolare elettronegatività e potenziale ionico, possono essere associati in gruppi che presentano comportamenti geochimici simili: per esempio Cs, Rb sono associati a K e Na mentre Sr, Ba e Pb risultano in relazione a Mg e Ca. Sono tra loro associati Fe, Mn, Co, Ni e Zn così come Al, Ga, La, Y, Sn (Kabata-Pendias, 2001).

**Fig. 1.3-1** Suddivisione degli elementi in base al potenziale ionico (da Violante, 2002)



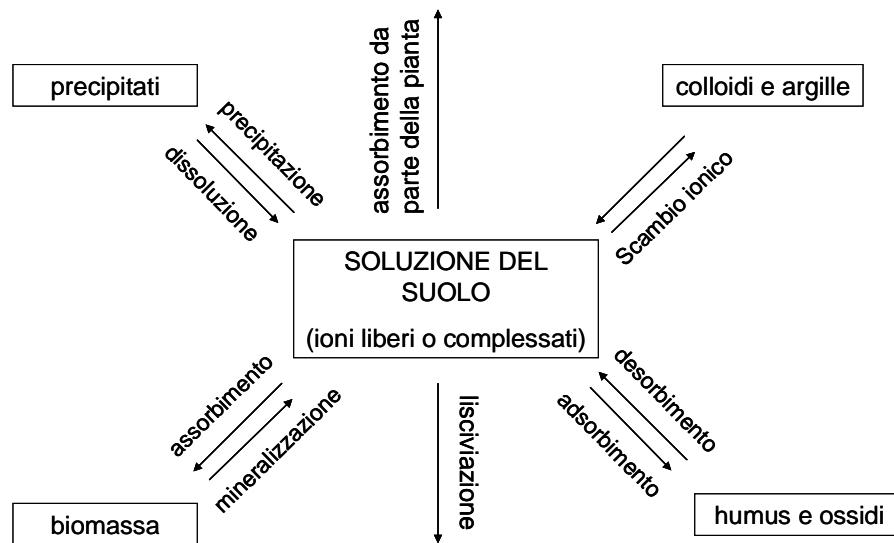
Gli elementi in tracce entrano in genere nei siti cristallografici dei minerali (non in difetti del reticolo dei cristalli) e questo processo è regolato dalla dimensione ed elasticità dei siti cristallografici, dalla possibilità di bilanciamento della carica elettrica e dal potenziale ionico dell'elemento in traccia. Per avere una sostituzione isomorfa nella struttura cristallina di un minerale durante la formazione di minerali secondari, è infatti necessario che gli elementi vicarianti abbiano una differenza del potenziale ionico al massimo del 15%. Elementi come il Cr, Co e Ni possono vicariare Fe e Mg; Cd, Ba e Pb sostituiscono Ca, K e Na (Faure, 1992).

### 1.3.2. Proprietà del suolo che regolano il comportamento degli elementi minerali

Vengono di seguito brevemente descritte le principali proprietà chimico-fisiche del suolo che maggiormente influenzano i processi di solubilizzazione, scambio ionico, adsorbimento ecc... degli elementi minerali nel suolo.

La Fig. 1.3-2 riassume i principali processi che regolano la mobilità degli elementi minerali determinando il loro trasferimento tra i vari compartimenti del suolo.

**Fig. 1.3-2 Schema dei processi che influenzano la ripartizione degli elementi minerali tra i costituenti del suolo e la soluzione in esso circolante (Adriano, 2001, modificato)**



### *CSC e presenza di colloid*

L'adsorbimento è definito come un processo di ritenzione temporanea degli ioni alla superficie di un solido. Tra i costituenti del suolo, i minerali argillosi, gli ossidi, gli idrossidi e le sostanze umiche presentano particolari proprietà adsorbenti e costituiscono il cosiddetto complesso di scambio del suolo. In genere si ha un'attrazione elettrostatica tra il solido scambiatore e lo ione in soluzione e la reazione di scambio risulta veloce, stechiometrica, reversibile e selettiva.

Le superfici dei minerali argillosi sono caratterizzate dalla presenza di cariche negative pH-indipendenti formatesi in seguito a sostituzioni isomorfe in cui un catione con carica minore (es.  $Al^{+3}$ ) sostituisce un'altro catione con carica maggiore (es.  $Si^{+4}$ ) lasciando una carica negativa non neutralizzata. Nel caso delle sostanze umiche, la presenza di cariche negative permanenti (al pH del suolo) è dovuta alla deprotonazione dei gruppi COOH. Questo determina l'attrazione di cationi (detti di scambio) sulla superficie dello scambiatore e la formazione di deboli interazioni elettrostatiche (scambio cationico).

Gli ioni presentano una diversa affinità di adsorbimento: ioni con carica maggiore sono fissati con maggior forza. L'affinità di adsorbimento cala secondo la sequenza sotto riportata, detta serie liotropica:  $Al^{+3} > Ba^{+2} > Sr^{+2} > Ca^{+2} > Mg^{+2} > Cs^{+} > Rb^{+} > K^{+} = NH_4^{+} > Na^{+} > Li^{+}$ . Gli ioni più piccoli (es. Li) si circondano di un maggior numero di molecole d'acqua, presentano un raggio ionico idratato maggiore e carica minore (schermata dall'acqua d'idratazione) e risultano quindi meno attratti rispetto ai cationi con raggio anidro maggiore (Adriano, 2001; Violante, 2002).

L'adsorbimento varia anche in funzione della capacità di legame delle componenti del suolo che può essere dovuta solo ad attrazioni elettrostatiche oppure anche a legami deboli (legame idrogeno, forze di Van der Waals; Tab. 1.3-1; Blume e Brümmer, 1987; Arienzo, 2004).

**Tab. 1.3-1 Capacità di legame dei vari colloidi ad elementi minerali in traccia**

	sostanza organica	minerali argillosi	ossidi e sesquiossidi
Capacità di legame ↓	- Mn, Zn	Cd, Co, Ni	
		altri elementi in traccia	altri elementi in traccia
	+ Cr <sup>+3</sup> , Fe <sup>+3</sup> Pb Hg	Fe <sup>+3</sup>	Cr <sup>+3</sup> , Hg, Pb

I metalli pesanti e in particolare Co<sup>+2</sup>, Co<sup>+3</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup> e Ag<sup>+</sup> - tutti con dimensioni simili a Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Mn<sup>+2</sup> e Mn<sup>+3</sup> - sono spesso adsorbiti agli idrossidi di Fe e Mn.

I colloidi presentano anche una carica pH-dipendente, cioè variabile in funzione delle condizioni di pH del suolo. In ambiente acido, i gruppi OH di spigolo dei minerali argillosi, di ossidi e idrossidi o dei gruppi fenolici dei colloid organici possono essere protonati con formazione di cariche positive e la conseguente attrazione di anioni (scambio anionico) mentre i cationi, che competono con gli ioni H<sup>+</sup>, sono scarsamente adsorbiti.

E' possibile distinguere 2 tipi di adsorbimento:

- adsorbimento "fisico" mediante attrazioni elettrostatiche deboli e non specifiche a livello delle cariche pH-indipendenti delle argille e delle sostanze umiche
- adsorbimento "specifico" in cui si ha un legame covalente o di coordinazione selettivo e difficilmente reversibile tra gli ioni e le cariche pH-dipendenti dei colloidi (es. fissazione dei fosfati; Adriano, 2001).

La quantità di cationi scambiabili per unità di suolo (espressa in cmoli(+)/kg) costituisce la capacità di scambio cationica (CSC) del suolo ed è data dalla somma delle basi (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>) e dell'acidità di scambio (H<sup>+</sup>, Al<sup>+3</sup>, Fe<sup>+3</sup>). E' una delle proprietà maggiormente influenzanti il ciclo degli elementi nel suolo.

La sostanza organica può legare gli elementi minerali in modo debole (scambio ionico) o con maggior forza (chelazione) e portare alla formazione di composti solubili (mobili) o insolubili influenzando la disponibilità e la tossicità dei metalli (Stevenson, 1983, Laborda, 2008). Tra i

principali chelanti organici naturali oltre all'acido fulvico si possono ricordare anche l'acido citrico, l'acido ossalico, l'acido acetico, l'acido ascorbico.

### Reazione del suolo

La reazione del suolo è un fattore importantissimo che regola il chimismo del terreno e influenza le altre proprietà chimico-fisiche del suolo, la carica di superficie delle argille e ossidi, l'adsorbimento dei cationi, la complessazione con la sostanza organica, le reazioni di dissoluzione/precipitazione e di ossido-riduzione, la mobilità e dispersione dei colloidi e agisce quindi sulla mobilità degli elementi minerali oltre che sull'attività microbica (Adriano, 2001).

E' espressa dal pH che misura la concentrazione degli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  nella soluzione circolante del suolo secondo la nota relazione

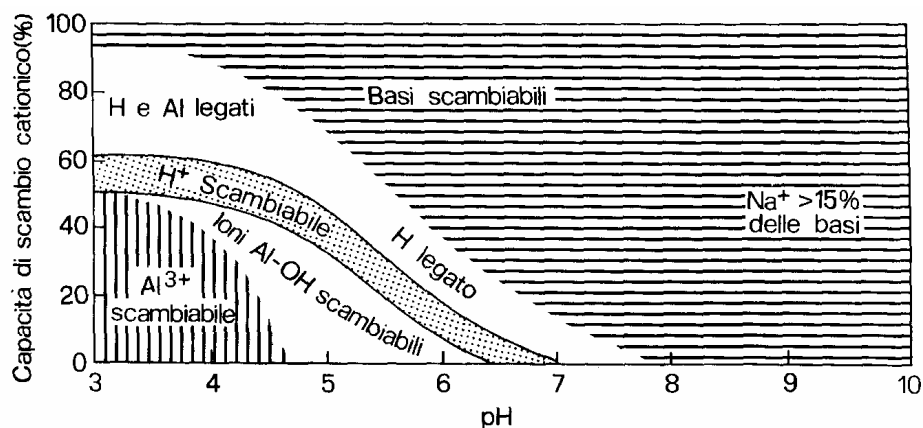
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

e dipende dalla natura e numero di siti di scambio (presenza di argille e sostanze organiche) e tipo di basi di scambio presenti.

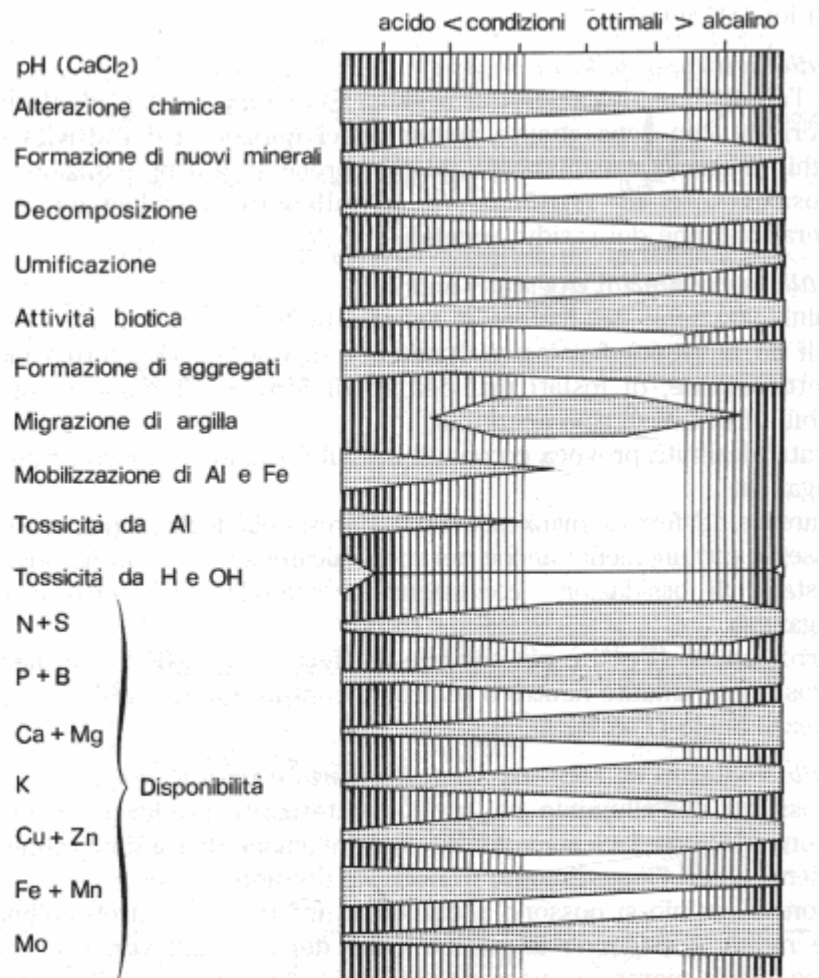
L'alcalinità può essere di tipo costituzionale per la presenza di  $\text{CaCO}_3$  (pH compresi tra 7.3 e 8.5) o di assorbimento per la presenza di Na (pH >8.5).

Dato che gli ioni  $\text{H}^+$  in fase liquida sono in equilibrio con gli ioni  $\text{H}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$  adsorbiti, si avrà una relazione tra la CSC e il pH, come mostrato in Fig. 1.3-3. A pH superiori a 6.5-7, la CSC coincide con la somma delle basi di scambio mentre a pH inferiori, una frazione dei siti del complesso di scambio è occupata da ioni  $\text{H}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$ .

Fig. 1.3-3 Relazione tra stato del complesso di scambio e pH del suolo (Violante, 1996)



**Fig. 1.3-4 Effetti del pH sulle caratteristiche del suolo, processi pedogenetici e disponibilità dei nutrienti (Violante, 2002)**



Il suolo presenta una notevole capacità tampone e, in seguito all'aggiunta di acidi o basi, riesce in parte ad opporsi alla variazione di pH grazie all'azione degli scambiatori. Il complesso di scambio può immobilizzare e neutralizzare ioni  $H^+$  o  $OH^-$ , e presenta un potere tampone massimo quando saturato al 50% in basi (Violante, 2002).

Il pH influenza varie caratteristiche e processi che avvengono a livello del suolo, tra cui i processi di alterazione chimica dei minerali, la decomposizione, l'umificazione, l'attività biotica e la mobilità di vari elementi minerali (Fig. 1.3-4).

In particolare, in condizioni acide si ha un rallentamento della mineralizzazione della sostanza organica e una riduzione delle popolazioni batteriche e dei processi ad esse associate. In genere la capacità di ritenzione del suolo per gli elementi minerali aumenta al crescere del pH: vari microelementi quali Fe, Mn, Cu, Al e Zn presentano quindi una scarsa mobilità e solubilità a pH basico a causa della formazione di idrati e idrossidi insolubili. In suoli acidi gli elementi nutritivi risultano in genere più mobili e questo può comportare un aumento della lisciviazione o un loro

accumulo in concentrazioni tossiche (Mn, Fe, Al). Altri elementi, come il Mo, che formano ossianioni, presentano invece una maggiore disponibilità in condizioni alcaline.

Il P è più facilmente assimilabile a pH subacido mentre a pH acidi o basici è legato rispettivamente a Fe o Al e al Ca in forme poco solubili.

Per quanto riguarda l'influenza del pH sulla solubilità degli elementi in traccia, recentemente, Tyler e Olsson (2001a) hanno misurato la concentrazione di 60 elementi nella soluzione del suolo ottenuta per centrifugazione dopo aggiunta di dosi crescenti di  $\text{CaCO}_3$  ad un suolo allo scopo di studiare la variazione della loro solubilità in acqua al variare del pH tra 5.2 e 7.8. Per i vari elementi, gli autori hanno osservato i comportamenti di seguito descritti:

- aumento della concentrazione nella soluzione del suolo al crescere del pH.

Presentano questo comportamento gli elementi che si trovano nel suolo in genere come ossianioni: As, Mo, Sb, Se, W ma anche U e Br. Al crescere del pH infatti si ha un calo sia della capacità di scambio anionico che dell'adsorbimento di anioni a silicati di Al e a ossidi di Fe e Al (che sono carichi negativamente a pH basico). La solubilità del Se in ambiente alcalino può aumentare anche in seguito all'ossidazione di seleniti ( $\text{SeO}_3^{-2}$ ) in selenati ( $\text{SeO}_4^{-2}$ ) con minor capacità di adsorbimento su ossidi e silicati di Al (McBride, 1994). Per quanto riguarda l'U, al crescere del pH si ha la formazione di complessi altamente solubili di  $\text{OU}^{+2}$  con carbonati (Elless e Lee, 1998).

Presentano un piccolo aumento della concentrazione nella soluzione del suolo al crescere del pH anche elementi come Cr, Co, Hg, Sr. Il Cr risulta più solubile a pH alcalino probabilmente a causa dell'ossidazione del  $\text{Cr}^{+3}$  in  $\text{CrO}_4^{-2}$  che, come anione, è meno adsorbito a ossidi di Fe e Al e silicati di Al. Il  $\text{Cr}^{+3}$ , che forma complessi molto stabili con gli acidi umici, a pH basico può essere solubilizzato in seguito all'aumento della solubilizzazione del C organico. La solubilità del Co e del Hg è influenzata dal loro legame a chelanti o altri ligandi organici.

A pH basico e in presenza di elevate concentrazioni di Ca si può avere un desorbimento e rilascio di Sr e Mg nella soluzione del suolo.

- calo della concentrazione nella soluzione del suolo al crescere del pH.

Questo comportamento è tipico degli elementi presenti nel suolo in forma cationica (metalli alcalini, Ga, Tl, Ge, B, Ti, REEs, Th, Bi similmente a quanto noto per Fe, Al, Mn, Zn,) la cui concentrazione in soluzione cala all'aumentare del pH a causa del crescente adsorbimento favorito dall'aumento delle cariche negative a livello dei colloid con conseguente aumento della CSC del suolo. A pH alcalino molti elementi tendono a formare ossidi e idrati meno solubili o precipitati

insolubili (es. carbonati o solfati di Ba). Tuttavia, all'aumentare del pH si ha anche un aumento della solubilità dei complessi metallo-sostanza organica.

Il Ga presenta un comportamento chimico simile a Al mentre il Tl ha caratteristiche paragonabili ai metalli alcalini e soprattutto al  $K^+$ . Diatloff *et al.* (1996) hanno suggerito che la solubilità del Ce possa essere regolata dalla presenza di  $CePO_4$ . I lantanidi e i rispettivi fosfati presentano bassa solubilità ma Tyler e Olsson (2001a) non hanno trovato una somiglianza di comportamento tra P e terre rare (REEs).

- andamento a U con un minimo di solubilità a pH circa 6.5.

Questo comportamento è stato osservato per V, Nb, Ni, Ag, Zr, Cd, Hf e Be. A pH acido prevalgono le forme altamente solubili mentre all'aumentare del pH e fino ad un valore di circa 7 il calo della solubilità può essere dovuto, come osservato per il V, ad una maggior capacità di adsorbimento a composti organici e soprattutto agli acidi umici. Il successivo aumento della solubilità per pH superiori a 7 sarebbe invece correlato alla maggior solubilizzazione del C organico con rilascio degli elementi (es. V, Ni, Cd) dai complessi metallo-organici.

Non è stata osservata una chiara relazione tra concentrazione di Ta, Tb, Ho, Y, Cu, Pb e pH del suolo.

Nel suolo il delicato equilibrio tra solubilità e precipitazione varia anche in uno spazio di pochi centimetri: un ambiente acido e riducente in genere favorisce la solubilizzazione degli elementi in traccia che risulta comunque influenzata anche dalla presenza di altri elementi maggiori e composti complessanti. Il Ca, per esempio, spesso presente in grande concentrazione nella soluzione del suolo, regola la solubilità di vari elementi, limitandone la precipitazione (Kabata-Pendias, 2001).

### ***Potenziale redox del suolo (Eh)***

Il valore del potenziale redox deriva dalla somma dei potenziali di tutti i sistemi di ossidazione e riduzione presenti nel suolo. In condizioni di aereobiosi (ossidanti), con valori di potenziale redox in genere variabili tra 0.4 e 0.6 volt, gli elementi sono presenti in forma ossidata mentre in condizioni di anaerobiosi (ambiente riducente, con ristagno di acqua), il potenziale redox presenta valori tra -0.4 e 0.2 volt e gli elementi minerali si trovano in forma ridotta (Violante, 2002). Assieme al pH, il potenziale redox influenza quindi la mobilità degli elementi polivalenti. Alcuni elementi (es. Fe, Mn) risultano più solubili in ambiente riducente, altri (es. Cd, Cu) presentano maggiore solubilità in forma ossidata (Adriano, 2001).



#### 1.4. DETERMINAZIONE DELLA FRAZIONE BIODISPONIBILE

Per frazione biodisponibile si intende la porzione di elementi minerali del suolo che risultano più mobili o comunque facilmente rimobilizzabili e che possono quindi essere assorbiti e metabolizzati o accumulati dagli organismi.

Il contenuto totale del suolo riflette l'origine geologica del suolo ma è considerato un povero indicatore della frazione di elementi mobili e quindi più facilmente biodisponibile, la sola che può dare informazioni utili per studi fisiologici e agronomici (Rao *et al.*, 2008). La frazione degli elementi del suolo realmente assorbibili dalle piante varia in funzione delle proprietà chimico-fisiche del suolo, della specie chimica in cui è presente l'elemento oltre che della specifica abilità della pianta (Kabata-Pendias, 2001).

Lo studio degli elementi biodisponibili è stato affrontato mediante diversi approcci tra cui:

- metodo basato sull'attività degli ioni liberi (free ion activity model; FIAM): afferma che la biodisponibilità degli elementi minerali in sistemi acquosi è proporzionale all'attività degli ioni liberi in soluzione e non alla concentrazione totale degli elementi (Campbell, 1995; Hough *et al.*, 2005). Solo gli ioni liberi sono velocemente assorbibili mentre la complessazione con ligandi organici o inorganici riduce la biodisponibilità. Per ioni liberi si intendono i complessi idrati e i complessi inorganici cineticamente labili. In realtà si tratta di un modello sviluppato solo in soluzioni modello e non sempre confermato.

- metodo della diluizione isotopica per l'analisi della frazione di un elemento adsorbito alla fase solida e in equilibrio con la frazione in soluzione. In pratica, ad una sospensione di suolo viene aggiunta una quantità nota di un isotopo radioattivo dell'elemento in studio che si ripartirà nella frazione solubile e adsorbita alla fase solida. Quantificando il radioisotopo presente nelle 2 fasi e l'isotopo stabile naturalmente presente nella fase solubile è possibile risalire alla quantità dell'isotopo stabile presente nella fase adsorbita, considerato come il pool labile, disponibile per le piante. Lo stesso metodo può essere applicato misurando anziché le concentrazioni nel suolo, i contenuti presenti in una pianta cresciuta sul suolo aggiunto del radioisotopo (Collins *et al.*, 2003).

- metodo del gradiente di diffusione (diffusive gradients in thin films; DGT). Questa tecnica permette di determinare il contenuto di metalli nella soluzione del suolo mediante l'uso di una sonda contenente una resina a scambio ionico ricoperta da uno strato di policrilammide e da un

filtro. Gli ioni disciolti in soluzione o le specie debolmente complessate diffondono attraverso lo strato di gel e si legano in modo specifico alla resina che permette quindi di concentrare e misurare la frazione labile di elementi (Zhang e Davison, 1995).

- voltammetria di stripping anionico (anodic stripping voltammetry; ASV). La concentrazione della frazione labile di metalli è analizzata misurando la variazione di corrente prodotta in seguito all'ossidazione della specie di interesse precedentemente depositata (ridotta allo stato metallico) su un elettrodo a mercurio. La corrente sviluppata è proporzionale alla concentrazione del metallo che può essere identificato dal potenziale applicato necessario all'ossidazione della specie (Sauvé *et al.*, 1997; Sawamoto, 1999).

- estrazione singola o sequenziale del suolo. Sono i metodi più utilizzati e diffusi per lo studio della frazione di elementi maggiormente mobile e biodisponibile.

Tutt'ora non c'è accordo su quali forme presenti nel suolo siano realmente biodisponibili per le piante ma certamente non lo sono solamente le specie ioniche libere, come si pensava in passato (Benson *et al.*, 1994). In genere si ritiene che una buona stima della concentrazione fitodisponibile (che normalmente rappresenta meno del 10% del contenuto totale) possa essere data dalla somma delle frazioni solubile, disciolta e "labile" o debolmente adsorbita alla fase solida in equilibrio con la soluzione del suolo: ioni liberi idrati, complessi organici e inorganici disciolti, colloidali, metalli adsorbiti o occlusi negli ossidi amorfi di Fe e Mn (Page *et al.*, 1982; Apte e Barley, 1995). L'estrazione chimica è il metodo più utilizzato per stimare la frazione di elementi biodisponibile a breve termine. Tuttavia è necessario ricordare che la biodisponibilità di un elemento è legata ad un processo dinamico e varia in funzione di parametri biotici e abiotici. In vivo, oltre alle caratteristiche del suolo (tra cui pH, Eh, presenza di acqua, argilla e sostanza organica, CSC) l'estrazione e l'assorbimento da parte della pianta sono influenzate anche dalla fisiologia delle singole specie vegetali, dalle particolari reazioni chimiche che avvengono a livello della rizosfera (desorbimento, adsorbimento, precipitazione, dissoluzione), dalle interazioni tra gli elementi e con la microflora (Kabata-Pendias, 2001; Basta *et al.*, 2005). Specie cresciute sullo stesso suolo possono avere concentrazioni diverse di elementi nei loro tessuti.

Per meglio simulare le reali condizioni ambientali è stato suggerito, per l'estrazione chimica del suolo, l'utilizzo del suolo rizosferico umido anziché del "bulk soil" seccato all'aria (Fang *et al.*, 2007a).

### 1.4.1. Metodi di estrazione chimica degli elementi minerali del suolo

Per scopi geochimici, ambientali e agronomici, spesso, oltre al contenuto totale di elementi, è utile conoscere anche la quantità di specifiche frazioni di elementi associati ad una particolare componente del suolo. La biodisponibilità (quindi la mobilità degli elementi nel suolo) cala nelle diverse frazioni secondo il seguente ordine: frazione solubile > frazione scambiabile > frazione legata alla sostanza organica > frazione legata a carbonati > frazione legata agli ossidi > frazione legata ai minerali alluminosilicati.

Per la separazione e quantificazione delle diverse frazioni possono essere utilizzati sia metodi di estrazione sequenziale del suolo sia metodi di estrazione singoli. I metodi sequenziali prevedono l'utilizzo di una successione di passaggi estrattivi con diversi reagenti sempre più forti e specifici in modo che il residuo di una estrazione venga attaccato dall'estraente seguente e così via fino ad ottenere una serie di particolari frazioni di elementi la cui somma corrisponde al contenuto totale del suolo. Tra i metodi sequenziali sviluppati, i più noti sono il metodo di Tessier *et al.* (1979) e il metodo BCR (Community Bureau of Reference, attuale Standard, Measurement and Testing Program; SM&T; Sahuquillo *et al.*, 1999).

La Tab. 1.4-1 elenca una minima parte dei metodi estrattivi più diffusamente utilizzati per lo studio delle diverse frazioni degli elementi presenti nel suolo (Rao *et al.*, 2008).

- 1) frazione solubile in acqua: costituisce la frazione di elementi più mobile e disponibile data da ioni liberi o complessati con composti solubili. In genere questa frazione contiene una scarsa quantità di elementi.
- 2) frazione scambiabile: costituisce la frazione di elementi debolmente adsorbiti mediante interazioni elettrostatiche ai siti carichi negativamente delle particelle colloidali e facilmente rilasciabili in soluzione in seguito a processi di scambio ionico (per azione di cationi quali K, Ca, Mg o NH<sub>4</sub>). Eccetto i macroelementi, questa frazione contiene meno del 2% del contenuto totale del suolo (Emmerson *et al.*, 2000). I sali di ammonio degli acidi forti possono portare ad una parziale dissoluzione delle argille.
- 3) frazione adsorbita in modo specifico ("specifically sorbed"). Adsorbita ai colloidali e meno prontamente scambiabile rispetto alla precedente in quanto sono presenti legami covalenti. Questi metalli possono essere scambiati da ioni H<sup>+</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Pb<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>. L'acido acetico, spesso usato, attacca parzialmente anche i carbonati e i silicati ed è quindi meno specifico (Rapin e Forstner, 1983).
- 4) frazione legata alla componente organica. Questa frazione tende a rimanere bloccata nel suolo per lunghi periodi ma, in seguito a processi decompositivi ossidativi può essere lentamente rimobilizzata (Kennedy *et al.*, 1997). In genere la sostanza organica è ossidata con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e la frazione liberata è estratta con acetato di ammonio (Ure *et al.*, 1995). E' stato proposto anche

l'utilizzo di pirofosfato di sodio o potassio per la dispersione del materiale organico colloidale oppure di agenti chelanti quali DTPA o EDTA.

- 5) frazione associata ai carbonati. E' estratta in seguito alla solubilizzazione dei carbonati mediante acidi (spesso è usato sodio acetato a pH 5).
- 6) frazione associata a ossidi e idrossidi di Fe e Mn. Gli idrossidi di Fe e Mn sono in grado di adsorbire in modo specifico gli elementi minerali e in particolare i metalli pesanti. L'estrazione è effettuata mediante  $\text{NH}_2\text{OH}+\text{HCl}$  0.5M a pH 1.5 (Sahuquillo *et al.*, 1999), con sodio ditionito/sodio citrato e sodio bicarbonato (Beckett, 1989) o con acido ossalico (Sahuquillo *et al.*, 1999).
- 7) frazione "pseudototale". E' ottenuta in seguito a digestione acida con  $\text{HNO}_3$  da solo o in miscela con HCl (acqua regia) e dà indicazioni sulla quantità massima di elementi potenzialmente disponibili e mobilizzabili. Non comprende la frazione di elementi legati alla componente silicatica.
- 8) frazione totale. Comprende anche la frazione legata alla componente silicatica che è sciolta utilizzando una miscela di acidi forti come  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ , HF.

**Tab. 1.4-1 Esempio dei metodi estrattivi utilizzati per lo studio delle diverse frazioni degli elementi minerali presenti nel suolo**

frazione in studio	estraente
solubile in acqua	acqua, $\text{KNO}_3$ 0.01M
scambiabile	KCl 1M, $\text{CaCl}_2$ 0.01-0.5M, $\text{MgCl}_2$ 0.5-1M, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.1-0.5M, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 1M, $\text{BaCl}_2$ 0.1M, $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 1M
specificamente assorbita	acido acetico 0.5M, $\text{PbNO}_3$ 0.05M
legata alla sostanza organica	Na o K pirofosfato 0.1M, EDTA 0.4M, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3/\text{NaCH}_3\text{COO}$
legata ai carbonati	acido acetico 0.1-0.5M, $\text{NaCH}_3\text{COO}$ 1M, EDTA 0.05M
legata a ossidi e idrossidi di ferro e manganese	$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0.5M, acido ossalico 0.1M, ditionito/ citrato/bicarbonato
pseudototale (non legato ai silicati)	$\text{HNO}_3$ , acqua regia
totale	$\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HClO}_4$

Purtroppo i metodi di estrazione sequenziale risultano molto lunghi e laboriosi (il metodo BCR richiede più di 2 giorni) e questo ne ha limitato l'utilizzo. Molte sono le modifiche testate in modo da rendere l'estrazione più veloce e talvolta più ripetibile: per esempio è stata suggerita un'estrazione mediante ultrasuoni o microonde (Lu *et al.*, 2003) oppure estrazioni in flusso continuo (Shiowatana *et al.*, 2001).

In realtà, numerosissimi sono gli estraenti utilizzati per determinare il contenuto di elementi in traccia mobili e quindi disponibili per le piante e conseguentemente predire carenze o eccessi di particolari micronutrienti nelle colture oppure stimare la possibilità di diffusione di inquinanti. Tra questi, i più noti e diffusi sono: soluzioni di sali anche tamponate, l'acetato di ammonio, il nitrato di ammonio, il calcio cloruro, soluzioni di acidi diluiti o miscele acide (es. soluzione di Mehlich), soluzioni di agenti chelanti come DTPA ed EDTA (Rao *et al.*, 2008). Anche la Coca-Cola (per il suo contenuto di acido fosforico) è stata proposta come estraente per la frazione mobile (Schnug *et al.*, 1996).

In ogni caso, non è stato stabilito un metodo "universale" in quanto il risultato è specifico per il singolo suolo, specie vegetale ed elemento considerati (Adriano, 2001).

Gli elementi maggiormente studiati sono i metalli pesanti per evidenti motivi ambientali e tossicologici. Recentemente una review sui metodi di estrazione singoli e sequenziali di elementi in traccia in suoli, sedimenti e fanghi è stata pubblicata da Rao *et al.* (2008). Nella Tab. 1.4-2 è riportata un'integrazione alla ricerca bibliografica effettuata da questi autori sui lavori pubblicati dopo il primo semestre 2007 e negli anni precedenti per quanto riguarda in particolare le terre rare (REEs).

Menzies *et al.* (2007), rielaborando i dati riportati in più di 100 studi riferiti a monocotiledoni cresciute su una ampia varietà di tipi di suoli, hanno evidenziato come tra gli estraenti singoli utilizzati, i sali neutri, quali  $\text{CaCl}_2$  0.01M,  $\text{NaNO}_3$  0.1M e  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1M, sembrerebbero permettere una migliore stima della frazione di metalli pesanti biodisponibile rispetto agli agenti chelanti o agli estraenti acidi. Altri studi riportano dati contrari: l'estratto di un ammendante dato da fanghi di concerie con EDTA per vari elementi sembra essere meglio correlato al contenuto nella pianta (*Sesamum indicum*) rispetto all'estratto con DTPA,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{CaCl}_2$  (Gupta e Sinha, 2007). In vigneti contaminati da un vicina fonderia di zinco, i contenuti di Pb, Cd e Zn riscontrati nelle uve risultano correlati ai contenuti del suolo estratto con  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$  (frazione solubile in acidi),  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (frazione scambiabile) e acqua regia (frazione "pseudototale"; Tokalioglu *et al.*, 2004).

Lyndsay e Norvell (1978) hanno messo a punto un metodo estrattivo con DTPA per la stima della frazione biodisponibile di metalli pesanti.

L'estrazione mediante DTPA è indicata come preferibile nella stima della frazione di terre rare a basso peso atomico (LREEs) biodisponibili in quanto meglio correlata alla concentrazione riscontrabile in radici e apici di grano (Fang *et al.*, 2007b). Tuttavia Lu *et al.*, (2003) sempre in grano, indicano correlazioni migliori con estratti in CaCl<sub>2</sub> o CH<sub>3</sub>COOH.

**Tab. 1.4-2 Lista delle principali pubblicazioni sull'utilizzo di metodi estrattivi singoli e sequenziali del suolo usciti dopo il primo semestre 2007. Integrazione della review sull'argomento effettuata da Rao *et al.* (2008).**

matrice	elementi determinati e reagenti utilizzati	note	Riferimento
suolo forestale	Ca, Mg, K, Na, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb, Al. NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> e NH <sub>4</sub> Cl	Confronto tra i 2 metodi estrattivi. Il NH <sub>4</sub> sembra più adatto per la stima della frazione mobile/scambiabile	Schoning e Brummer, 2008.
suolo, sedimenti e reflui	metalli pesanti. acido acetico, sodio acetato, lisciviazione a pH 4.	Studio delle relazione tra il contenuto nell'estratto acido, il contenuto totale e caratteristiche fisico-chimiche del suolo.	Cappuyns e Swennen, 2008
suolo	Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn. Estrazione sequenziale BCR, HCl diluito	Utilizzo del contenuto estraibile e dell'indice "transfer factor" tra suolo e pianta nella predizione della mobilità dei metalli pesanti	Kubova <i>et al.</i> , 2008
suolo urbano	Cu, Zn, Pb, Cr, Ni. EDTA	Studio della biodisponibilità di metalli pesanti nel suolo totale e nelle frazioni più fini.	Madrid <i>et al.</i> , 2008
materiale di riporto	U, Cu, Cr, Fe, Pb, Mn, Ni, Zn. Estrazione sequenziale	Studio dell'associazione degli elementi alle diverse componenti del suolo	Oygaard <i>et al.</i> , 2008
polvere stradale	Pt, Pd, Rh. Estrazione sequenziale BCR	Determinazione della frazione mobile di Pt, Pd e Rh	Ljubomirova <i>et al.</i> , 2008
suolo contaminato	Zn, Pb, Cu, Cd. EDTA, acido citrico	Confronto della capacità estrattiva dei 2 metodi.	Labanowski <i>et al.</i> , 2008
fanghi e suolo contaminato	Ca, Fe, Mn, As, Cd, Cu, Pb, Zn. Estrazione sequenziale BCR.	Predizione della mobilità di elementi anche in traccia a breve e lungo tempo dopo contaminazione	Pueyo <i>et al.</i> , 2008
suolo forestale	Pb. EDTA	Valutazione del ruolo di vari macroelementi sull'estrazione di elementi in traccia	Chrastny <i>et al.</i> , 2008
suoli e suoli contaminati	Cd, Cu, Pb, Zn. CaCl <sub>2</sub> , DTPA, NH <sub>4</sub> Cl, HCl, estrazione sequenziale (6 step).	Confronto dei diversi metodi. L'estrazione con HCl 1M è raccomandata per valutare i suoli contaminati da metalli pesanti.	Kashem <i>et al.</i> , 2007
suoli trattati con ammendanti	As, Cd, Cu, Pb, Zn. CaCl <sub>2</sub> , EDTA	Correlazione dei contenuti di elementi in traccia in graminacee e negli estratti di suolo. Il CaCl <sub>2</sub> sembra permettere una miglior stima della frazione assorbita dalla pianta	Burgos <i>et al.</i> , 2008
suoli contaminati	As, Cr, Cu, Pb, Zn. Estrazioni sequenziali	Sono confrontati risultati ottenuti mediante 3 diverse procedure di estrazione sequenziale.	Romaguera <i>et al.</i> , 2008
suoli compostati	Zn, Fe, P, Cu. NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> -DTPA	Applicazione di modelli di analisi di regressione per predire la biodisponibilità di elementi nutrienti	Barbarick e Ippolito, 2008
sedimenti	Fe, Mn, Co. Estrazione sequenziale, EDTA	Confronto dei 2 metodi estrattivi	Vojtekova <i>et al.</i> , 2008
suolo	Vari elementi potenzialmente tossici. NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> -EDTA, acqua regia	Studio della disponibilità di elementi inquinanti di origine antropica (Cd, Cu, Pb, Zn) rispetto ad elementi di origine geogenica (As, Tl, V)	Albanese, 2008
suoli tropicali	Cr, Cu, Ni, Zn. Estrazione sequenziale BCR e del Geological Survey of Canada (GSC)	Confronto dei 2 metodi estrattivi applicati a suoli tropicali	Doelsch <i>et al.</i> , 2008
suoli forestali	Cu, Zn, Pb, Al, Fe, Cr, Mn, K, Mg, Ca. HNO <sub>3</sub> , HCl, sodio pirofostato.	Confronto tra i metodi estrattivi e studio dell'abilità dei vari elementi minerali di formare complessi organici.	Donisa <i>et al.</i> , 2008

(continua)

Tab. 1.4-2 (continua)

matrice	elementi determinati e reagenti utilizzati	note	Riferimento
suoli contaminati	Cd. TEA - CaCl <sub>2</sub> - DTPA	Estrazione della frazione di Cd scambiabile	Vasile <i>et al.</i> , 2008
Sedimenti in zone	Cd, Cr, Cu, Pb, Zn. Estrazione sequenziale	Confronto di 3 metodi di estrazione sequenziale	Alvarez <i>et al.</i> , 2008
suolo	Sc, Ga. Estrazione sequenziale di Tessier modificata	Studio di speciazione su Sc e Ga	Poledniok, 2008
suoli contaminati	Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Estrazione sequenziale	Studio del frazionamento degli elementi nelle diverse componenti del suolo	Kierczak <i>et al.</i> , 2008
suolo	20 elementi. Estrazione sequenziale a 5 step ed estrazione con HCl 0.12M	Studio del frazionamento degli elementi nelle diverse componenti del suolo	Thums <i>et al.</i> , 2008
suoli tropicali trattati con	Fe, Mn, Zn, Cu. Estrazione sequenziale	Studio della variazione della frazione biodisponibile di Fe, Mn, Zn, Cu in seguito all'aggiunta di compost	Soumare <i>et al.</i> , 2007
suoli	Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Mn. LMWOAs su suolo rizosferico e non, EDTA, DTPA, CaCl <sub>2</sub> acido acetico	Confronto dei diversi metodi estrattivi per la stima della frazione biodisponibile per la pianta (grano). Sviluppo di un modello predittivo di regressione multipla che utilizza anche vari parametri chimico-fisici del suolo	Fang <i>et al.</i> , 2007a
suoli contaminati	metalli pesanti. DTPA, EDTA, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , CaCl <sub>2</sub> , NaNO <sub>3</sub>	Confronto delle diverse soluzioni estraenti per la stima della frazione assorbibile da <i>Brassica juncea</i> .	Gupta e Sinha, 2007
suoli	LREEs. DTPA, EDTA, CaCl <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> COOH	Confronto delle diverse soluzioni estraenti per la stima della frazione di LREEs assorbibile da <i>Triticum aestivum</i> .	Fang <i>et al.</i> , 2007b
suoli contaminati	Cr, Ni, Zn, Cu, Pb, REEs. CaCl <sub>2</sub> , DTPA, CH <sub>3</sub> COOH, acqua	Confronto di vari metodi estrattivi e sviluppo di un modello di regressione multipla per la stima della biodisponibilità di elementi in traccia per gli ortaggi	Wang <i>et al.</i> , 2004
suolo	REEs. Estrazione sequenziale di Tessier <i>et al.</i> , 1979	Quantificazione delle REEs nelle diverse frazioni del suolo e correlazione con i contenuti nella pianta (alfa-alfa).	Cao <i>et al.</i> , 2000

Gryschko *et al.* (2005) riportano buone correlazioni tra i contenuti di Cd e Tl nel suolo estratto con NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1M e nella pianta (grano, carota, spinacio, lattuga). La correlazione sembra meno stretta per Ni, Zn, As e Pb. Gli stessi autori, studiando i meccanismi chimici coinvolti durante l'estrazione degli elementi minerali dal suolo con NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, hanno osservato che l'elevata forza ionica della soluzione utilizzata favorisce il desorbimento dei cationi divalenti (Cd, Co, Ni, Zn). Inoltre, questo estraente porta ad un adsorbimento degli ossianioni (es. arseniato) per l'analisi dei quali il metodo risulta quindi meno adatto. In suoli neutri o alcalini (pH >6.5), in seguito alla dissociazione di NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in NH<sub>3</sub> e H<sup>+</sup>, è stata evidenziata la formazione di complessi amminici solubili con cationi (tra cui Cd, Cu, Hg) con un aumento della loro estraibilità e sovrastima della frazione biodisponibile. Feng *et al.* (2005a e b) hanno confrontato il contenuto di Zn, Cr, Cu, Cd nell'orzo e nel grano rispetto a quello nel suolo rizosferico non seccato estratto con DTPA, NaNO<sub>3</sub> e CaCl<sub>2</sub> e con una miscela di acidi organici. Gli autori hanno osservato buone correlazioni tra il contenuto del suolo estratto con acidi organici e quello nelle radici di orzo e nelle radici e -seppur in minor grado- negli apici di grano. Questo metodo sembra robusto e utilizzabile per tutti i tipi di suolo, mentre gli altri estraenti, e in particolare il DTPA, risultano essere più dipendenti dalle caratteristiche del suolo.

Recentemente è stato evidenziato come anche l'utilizzo del suolo non rizosferico ("bulk-soil" ma non seccato), possa dare utili informazioni per stimare la frazione fitodisponibile di metalli pesanti (Fang *et al.*, 2007a).

Lombnaes e Singh, (2003) evidenziano come il modello di regressione per la stima dei contenuti di Zn e Cu nella pianta risulti più performante includendo tra i predittori non solo il contenuto dei metalli stessi nell'estratto del suolo ma anche alcune proprietà fisico-chimiche del suolo quali la percentuale di argilla, il pH, il contenuto di C e N, il contenuto totale di microelementi.

## 1.5. LA RIZOSFERA

Originariamente Hiltner (1904) definì la rizosfera come la parte di suolo vicina alle radici delle piante in cui la popolazione microbica è particolarmente attiva con conseguenze sulla disponibilità dei nutrienti per la pianta. Più in generale, per rizosfera si intende quel volume di suolo le cui proprietà fisiche, chimiche e microbiologiche sono influenzate dalla presenza delle radici delle piante. Si tratta di pochi mm (1-20 mm) di terreno immediatamente a contatto con le radici con caratteristiche chimico-fisiche significativamente diverse da quelle del resto del suolo (bulk soil; Gregory, 2006).

Le radici possono rilasciare nella rizosfera grandi quantità e varietà di materiali organici tra cui zuccheri, polisaccaridi, acidi organici, amminoacidi, mucillagini, enzimi, pareti cellulari. Gli essudati radicali possono rappresentare ben il 40-70% del C fissato per mezzo della fotosintesi e traslocato a livello radicale e fino al 40% della sostanza organica prodotta dalla pianta (compresa la respirazione radicale; Lynch e Whipps, 1990). La presenza nel suolo di essudati determina un aumento della quantità di sostanza organica con conseguente stimolazione dell'attività microbica e incremento della velocità di decomposizione della componente organica stessa. Gli essudati radicali hanno la capacità di mobilizzare frazioni umiche biologicamente attive (Nardi *et al.*, 1997; Nardi *et al.*, 2000). Il rilascio di essudati radicali può influenzare la disponibilità degli elementi minerali: l'essudazione radicale risulta infatti incrementata in condizioni di stress e scarsità di nutrienti (Rengel, 1997; Neumann e Römheld, 2002; Gregory, 2006). Gli essudati contengono sostanze con proprietà complessanti o chelanti (fitosiderofori, acidi organici) che possono efficientemente desorbire e mobilizzare gli elementi minerali come Fe e P dalla fase minerale insolubile del suolo con formazione di complessi stabili riassorbibili dalle radici (Jones, 1998; Gregory, 2006). Questi meccanismi sono stati osservati anche in *Vitis* (Bavaresco *et al.*, 1991; Brancadoro *et al.*, 1994; Jimenez *et al.*, 2007).



Il pH rizosferico può differire da quello del “bulk soil” (Marschner, 1983; Gerendas e Ratcliffe, 2002; Gregory, 2006) ed è influenzato principalmente dal processo di assorbimento selettivo da parte della pianta che può prelevare quantità diverse di cationi o anioni nutritivi. La radice estrude  $H^+$  o  $OH^-$  e  $HCO_3^-$  in quantità stechiometricamente pari all'eccesso di cationi o anioni assorbito in modo da mantenere una condizione di elettroneutralità a livello della cellula radicale (Marschner, 1986). Variazioni di pH possono anche essere dovute al rilascio di anioni organici, alla respirazione radicale o all'attività microbica con conseguenze sulla solubilizzazione, desorbimento, adsorbimento degli elementi minerali (Gregory, 2006). E' stato riportato come anche le sostanze umiche possono interagire con la membrana delle cellule radicali stimolando il rilascio di  $H^+$  (Nardi *et al.*, 1991; Pinton *et al.*, 1997). I composti umici, non solo aumentano la disponibilità degli elementi minerali per la pianta formando complessi con vari micronutrienti, ma presentano anche un'azione diretta sul metabolismo della pianta svolgendo un'attività ormonale-simile.

Una rimobilizzazione degli elementi in traccia nel suolo può avvenire in seguito a:

- competizione con altri cationi presenti in elevate concentrazioni
- rilascio da ossidi e idrossidi di Fe e Mn a causa di variazioni delle condizioni di ossido-riduzione
- rilascio in seguito alla dissoluzione di carbonati favorita da un calo del pH
- formazione di complessi solubili molto stabili in presenza di agenti chelanti
- attività microbica che può modificare il pH, degradare la sostanza organica in composti a minor peso molecolare, ridurre i cationi aumentandone la mobilità.

## 1.6. ASSORBIMENTO DEGLI ELEMENTI MINERALI NELLE PIANTE

La capacità di assorbimento ionico da parte delle varie specie vegetali è controllato geneticamente e varia in base a superficie radicale, capacità di scambio cationica radicale e produzione di essudati ma risulta anche influenzata sia dalle condizioni ambientali (temperatura, fotoperiodo, umidità) che determinano lo sviluppo radicale e il tasso di evapotraspirazione sia dalle caratteristiche del suolo (pH, Eh, regime idrico, porosità, contenuto di argilla, sostanza organica, ossidi, CSC, contenuto in elementi minerali...). E' stata infatti riportata una grande variabilità nei contenuti degli elementi minerali in specie diverse cresciute sullo stesso suolo (Wytenbach, 1998) ma anche nei contenuti fogliari misurabili in una stessa specie vegetale cresciuta in diverse condizioni di temperatura del suolo (Miyasaka e Grunes, 1997).

I nutrienti possono entrare in contatto con l'apparato radicale in vario modo. La soluzione del suolo può trasportare gli elementi minerali vicino alle radici le quali a loro volta possono estendersi nel suolo alla ricerca di nutrienti. Si ha inoltre una diffusione di ioni verso la rizosfera dove, a seguito dell'attività di assorbimento svolta dalla pianta, la concentrazione di nutrienti risulta minore che nel suolo. Le radici presentano una propria capacità di scambio cationica che permette di fissare selettivamente degli ioni aumentandone la concentrazione in prossimità della membrana plasmatica.

Le strategie messe in atto dalle piante per aumentare l'assorbimento di elementi nutritivi sono molteplici: aumento della superficie radicale, variazione del pH rizosferico anche di 2-3 unità, simbiosi micorriziche, stimolazione della riduttasi di membrana, rilascio di peptici, essudati, agenti acidificanti e complessanti (Neumann e Römheld, 2002; Gregory, 2006).

### **1.6.1. Meccanismi di assorbimento degli elementi minerali**

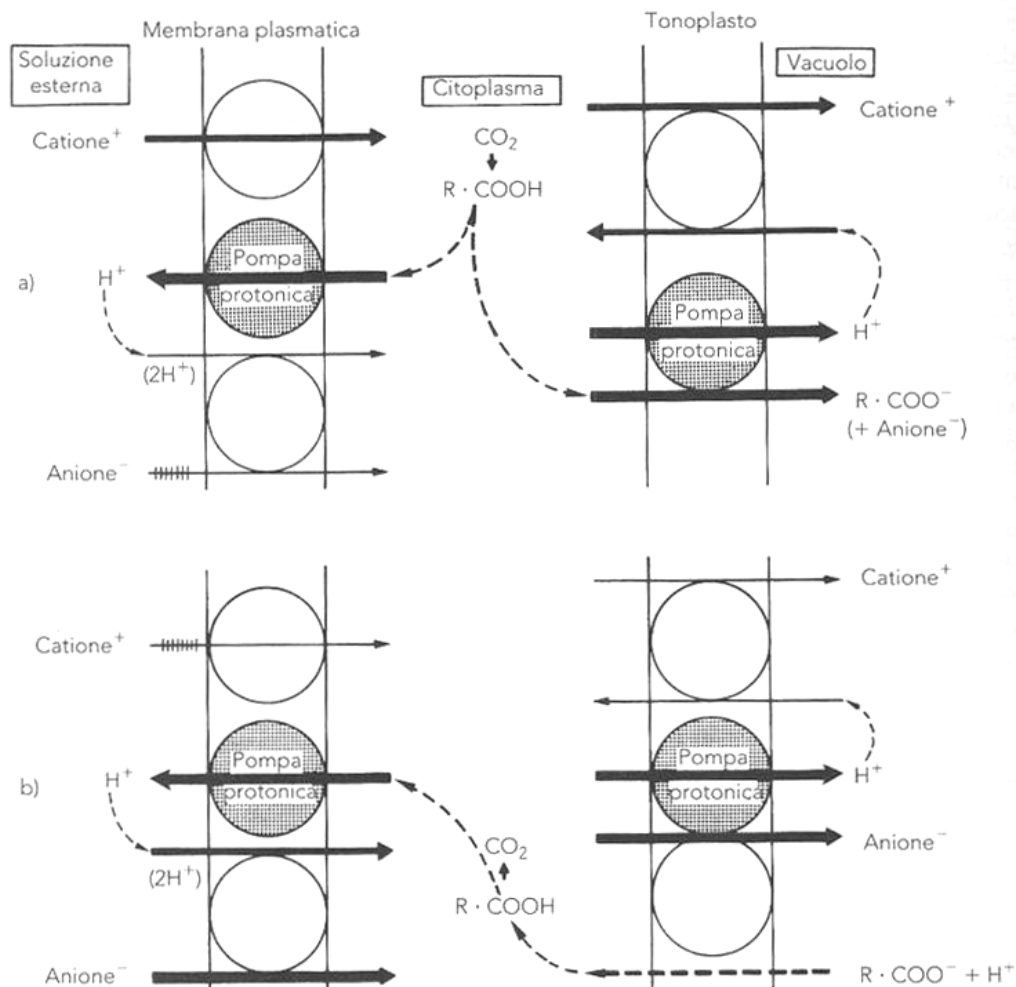
Gli elementi minerali possono entrare nella pianta per via fogliare o radicale. La prima via può risultare significativa per alcuni elementi in particolari ambienti contaminati (es. vicinanza a fonderie, miniere, aree inquinate) o in seguito a trattamenti fogliari ma in genere la via radicale è la modalità di assorbimento predominante.

Per quanto riguarda gli elementi nutrienti, data la grande differenza tra la concentrazione minerale della soluzione del suolo e quella della pianta, è evidente l'esistenza di un processo selettivo di assorbimento e di accumulo regolato dalla membrana plasmatica che funziona da barriera al movimento degli ioni solubili in acqua. Il trasferimento attraverso le membrane può avvenire secondo gradiente per diffusione o attraverso canali proteici (trasporto passivo) oppure per mezzo di trasportatori (carrier). Il trasporto mediato da carrier, che avviene sempre con consumo di energia, può essere in realtà sia attivo (contro gradiente) che passivo. Il trasporto attivo degli ioni in soluzione è guidato dalla presenza di una differenza di potenziale elettrochimico di protoni generato dall'attività di una pompa  $H^+$ -ATPasi di membrana. Questa pompa, grazie all'energia liberata dall'idrolisi dell'ATP, porta all'esterno della cellula dei protoni creando una differenza di potenziale. Il flusso "in uscita" di protoni viene quindi compensato da un flusso "in entrata" di cationi (regolato da carrier). L'entrata degli anioni avviene per scambio con ioni  $OH^-$  (controtrasporto) o in associazione a ioni positivi (cationi o  $H^+$ , co-trasporto). L'azione delle pompe protoniche a livello della membrana plasmatica e del tonoplasto permette il mantenimento del pH citoplasmatico in uno stretto intervallo (7-7.5) (Marschner, 1986, Violante, 2002).

L'assorbimento all'interno delle cellule radicali è influenzato anche dalle caratteristiche chimico-fisiche degli elementi: vengono assorbiti più facilmente le specie neutre e gli ioni con raggio ionico idrato e carica minore che presentano minori interazioni con i gruppi carichi a livello dei fosfolipidi e proteine di membrana.

Affinché l'assorbimento ionico possa avvenire, è necessario che le cariche elettriche sia all'interno (pH citosolico) che all'esterno della cellula (pH del mezzo nutritivo) siano mantenute in equilibrio. In realtà l'assorbimento ineguale di cationi e anioni da parte della pianta porta ad una perturbazione del sistema. L'eccessivo assorbimento di cationi, con estrusione di  $H^+$ , determina un aumento del pH interno mentre l'assorbimento di anioni provoca un suo decremento. Nel primo caso, l'aumento del pH è bilanciato dalla sintesi di acidi organici i cui anioni si legano ai cationi assorbiti e vengono accumulati a livello del vacuolo. Nel secondo caso, il calo di pH determina una decarbossilazione degli acidi organici con estrusione di  $H^+$  dalla cellula (Ulrich, 1941; Jacobson, 1955, Fig. 1.6-1).

**Fig. 1.6-1 Meccanismi di compensazione delle cariche e mantenimento del pH in seguito all'assorbimento sbilanciato di cationi e anioni. caso a) maggior assorbimento di cationi; caso b) maggior assorbimento di anioni (da Violante, 2002)**

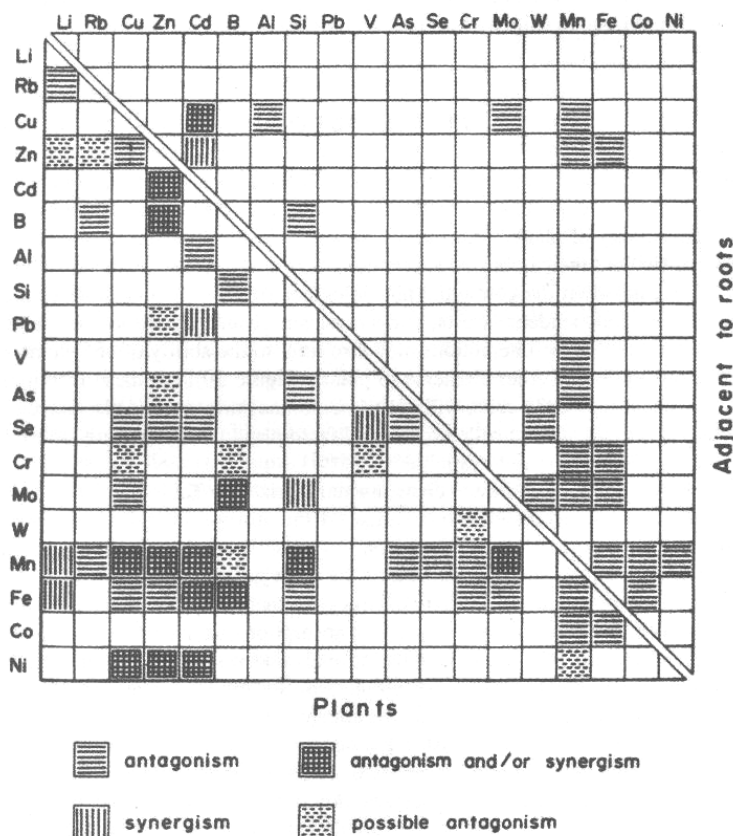


L'assorbimento è influenzato dall'esistenza di interazione tra gli ioni in soluzione e dalla diversa affinità per i trasportatori. E' nota la competizione tra  $K^+$ ,  $Rb^+$  e  $Cs^+$ , tra  $SO_4^{-2}$  e  $SeO_4^{-2}$ , tra  $SO_4^{-2}$  e  $MoO_4^{-2}$ , la riduzione nell'assorbimento di  $Mg^{+2}$  per la presenza di  $Ca^{+2}$  o  $Mn^{+2}$ . Il  $Ca^{+2}$  favorisce invece l'assorbimento di  $K^+$  a pH acido. Le interazioni sono influenzate da varie condizioni come pH esterno e concentrazione (Marschner 1986; Kabata-Pendias, 2001).

La parte destra della Fig. 1.6-2 illustra, per alcuni microelementi, le principali interazioni di tipo antagonistico e sinergico a livello della rizosfera. La parte sinistra indica invece le interazioni all'interno della pianta.

La selettività dei trasportatori è legata alle caratteristiche fisico-chimiche dello ione e non al suo ruolo fisiologico per cui possono essere trasportati sia elementi essenziali ( $K^+$ ) che elementi senza apparente ruolo biologico ( $Rb^+$ ).

**Fig. 1.6-2 Interazione tra i principali microelementi nella pianta (a sinistra) e a livello della rizosfera (a destra; da Kabata-Pendias, 2001)**



### 1.6.2. Trasporto attraverso le cellule radicali, nello xilema e verso le parti aeree

Una volta assorbiti nella radice, è necessario che gli ioni qui momentaneamente stoccati non reagiscano tra loro e non vengano adsorbiti a superfici cariche. In genere gli elementi in traccia sono complessati a ligandi a basso peso molecolare: questo permette loro di restare in forma solubile e di essere trasportati. In alternativa possono essere incorporati in metaboliti; questo vale anche nel caso di elementi non-nutrienti ma aventi carica e/o raggio ionico idrato simili agli elementi essenziali (Manschner, 1986; Adriano, 2001).

Il trasporto attraverso le cellule corticali della radice verso la stele può avvenire secondo 2 diversi percorsi:

- quello apoplastico, attraverso le pareti e gli spazi intercellulari per diffusione o seguendo il flusso dell'acqua e/o
- quello simplastico attraverso le membrane plasmatiche e tra le cellule vive per mezzo dei plasmodesmi.

Nel primo caso, la presenza della banda del Caspary (deposito di suberina) a livello dell'endoderme interrompe il trasporto apoplastico e i soluti, pur potendo passare in qualche caso attraverso zone dell'endoderme non completamente differenziate (Schreiber *et al.*, 1999), sono obbligati a transitare attraverso la membrana cellulare (Marschner, 1986).

Il percorso attraverso l'una o l'altra via è determinato dalla concentrazione ionica esterna, dal grado di suberinizzazione delle cellule, dalla presenza di peli radicali, dalla zona radicale (basale o apicale) interessata e dalla specie ionica.

Attualmente, il meccanismo di rilascio degli ioni nei vasi xilematici non è ancora stato definito con chiarezza: alcune evidenze sembrano indicare che questo sia un processo mediato da carriers (Läuchli, 1976) anche se non contro gradiente elettrochimico. Secondo altri autori il trasferimento avverrebbe attraverso canali ionici (Wegner e Raschke, 1994). All'interno dello xilema, il flusso di acqua e soluti dalla radice verso gli apici è determinato dalla pressione radicale e soprattutto dalla traspirazione.

Durante il trasporto si possono avere interazioni tra gli ioni in soluzione e i siti carichi negativamente delle pareti dei vasi xilematici o fenomeni di riassorbimento di nutrienti dalle cellule del parenchima xilematico. Questi processi sono influenzati dalla carica della specie ionica, dalla sua concentrazione, dalla presenza di agenti complessanti, di altri ioni, dal diametro e dalla densità di cariche dei vasi xilematici. I diversi elementi, in relazione soprattutto alla concentrazione e alla specie vegetale possono essere accumulati a livello delle radici, oppure trasportati verso gli organi epigei.

### 1.6.3. Assorbimento e trasporto degli elementi in traccia

Il metabolismo dei macro e micronutrienti è stato estensivamente studiato, minori sono le informazioni sugli altri elementi in traccia.

Nonostante le piante abbiano una certa capacità selettiva e di eliminazione di elementi tossici, tuttavia questa capacità risulta limitata soprattutto nel caso degli elementi in tracce e senza un noto ruolo biologico il cui contenuto nella pianta è considerato in gran parte dipendente dalla geochimica del sito di crescita (Kabata-Pendias, 2001).

Il comportamento degli elementi considerati non nutrienti è spesso strettamente legato a quello degli elementi nutrienti con caratteristiche chimico-fisiche simili. I processi di assorbimento e trasporto studiati per i principali elementi minerali sono stati osservati anche per alcuni elementi non nutrienti come Ni, Cd e Tl anche se per essi questi meccanismi risultano meno noti (Cataldo *et al.*, 1987; Adriano, 2001). E' stato riportato un assorbimento radicale di tipo passivo, per diffusione, per elementi come Pb e Ni e meccanismi di tipo attivo per Cu, Mo e Zn (Kabata-Pendias, 2001). L'assorbimento è anche influenzato dalla forma ionica in cui è presente l'elemento: per esempio il Fe per essere assorbito deve essere ridotto a  $Fe^{+2}$  (Chaney *et al.*, 1972). Per altri metalli, quali Sn e Hg, non sono stati chiaramente osservati processi di riduzione mentre in piante di riso è riportato un assorbimento di Si e Se in forma di ossidi (Kitagishi e Yamane, 1981).

La capacità della pianta di assorbire gli elementi minerali è spesso valutata calcolando il fattore di trasferimento (Transfer factor, TF) o coefficiente di assorbimento biologico che si ottiene dividendo il contenuto di un elemento nella pianta per il contenuto nel relativo suolo (Kabata-Pendias, 2001; Arienzo 2004). Specie o ambienti diversi determinano grandi variazioni di questo indice. In genere, è stato osservato un facile assorbimento di elementi come Cd, B, Br, Cs e Rb mentre Ba, Ti, Zr, Sc, Bi, Ga sono poco disponibili per le piante (Kabata-Pendias, 2001).

Il trasporto a lunga distanza degli elementi avviene per mezzo dei tessuti vascolari e risulta in parte regolato dal flusso traspirazionale. Nelle piante, e in particolare a livello di floema e xilema, sono presenti numerose molecole a basso peso molecolare che possono formare complessi con vari elementi minerali controllandone il trasporto e la distribuzione nei vari organi vegetali. I vari elementi sono presenti in differenti forme chimiche: lo Zn risulta legato a composti organici mentre il Mn è solo in parte complessato (Van Goor e Wiersma, 1976). Molti elementi non essenziali sono stoccati principalmente a livello delle radici e solo in minima parte sono trasportati nelle porzioni epigee. In genere, Ag, B, Li, Mo, Se e in misura minore Mn, Ni, Cd e Zn risultano facilmente trasportabili verso l'alto, mentre Co, Cu, Cr, Pb, Hg e Fe sono più strettamente legati alle cellule radicali (Kabata-Pendias, 2001).

Informazioni più dettagliate per i singoli elementi sono riportate nei capitoli successivi.

## 1.7. MACRO- E MICRO- NUTRIENTI

Dal punto di vista della fisiologia e nutrizione vegetale vengono in genere considerati 2 gruppi di elementi:

- elementi essenziali o nutrienti. Il termine è stato proposto da Arnon e Stout (1939) suggerendo che questi elementi devono avere particolari caratteristiche: innanzi tutto devono essere direttamente coinvolti nel metabolismo della pianta che non può completare il proprio ciclo vitale in loro assenza. Inoltre, questi elementi non possono essere completamente sostituibili da altri. Nelle piante superiori sono stati individuati 12-13 elementi nutrienti: 6 macronutrienti N, P, S, K, Mg, Ca richiesti in concentrazioni maggiori e 6 micronutrienti Fe, Mn, Zn, Cu, B, Mo presenti in concentrazioni decisamente minori. In alcune specie risulta essenziale anche il Cl. In genere i macro elementi hanno un ruolo strutturale (plastico), sono costituenti di composti organici quali proteine e acidi nucleici oppure hanno un ruolo nel mantenimento del potenziale osmotico, mentre i microelementi sono richiesti in minor quantità in quanto cofattori di enzimi (Marschner, 1986).

- elementi benefici. Sono elementi che possono stimolare la crescita, sostituire dei nutrienti in particolari funzioni, limitare gli effetti tossici causati da altri elementi, o essere essenziali solo per alcune specie o in particolari condizioni. Classicamente sono così definiti elementi come Na, Si, Co (Marschner, 1986). I micronutrienti e gli elementi benefici, quando presenti in elevate concentrazioni possono risultare tossici sia per la pianta che per animali e uomo in seguito ad un loro accumulo nella catena alimentare.

Per questi elementi sono ben note e ampiamente pubblicate per le varie specie vegetali e anche per la vite numerose informazioni sul meccanismo di assorbimento, ruolo fisiologico, concentrazione nelle diverse parti della pianta, livelli di deficit e tossicità, interazione con altri elementi (Champagnol, 1974; Marschner, 1986; Fregoni, 2005). In questa sede viene quindi presentata solo una tabella riassuntiva delle maggiori funzioni svolte dai principali elementi nutrienti e dei livelli critici fogliari riconosciuti per la vite (Tab. 1.7-1).

**Tab. 1.7-1 Sintesi delle funzioni degli elementi nutrienti nei vegetali e livelli critici fogliari (da Fregoni, 2005, modificata)**

elemento	forme chimiche utilizzabili dai vegetali	funzioni nei vegetali	livelli fogliari (lambi)		
			carenza	optimum	eccesso
N	N nitrico N ammoniacale N ureico	- elemento plastico, formazione di proteine ed enzimi - regolazione dell'utilizzo dei carboidrati - costituente della clorofilla - controllo del turgore cellulare - crescita vegetativa	<2%	2.4-2.6%	>2.8%
P	ortofosfato pirofosfato metafosfato fosfati organici	- accumulo e trasformazione di energia - componente di nucleotidi, proteine, coenzimi, lipidi, zuccheri - formazione del seme - proliferazione radicale - resistenza alle malattie	<0.15%	0.2-0.24%	<0.26%
K	K <sup>+</sup>	- attivazione enzimatica - regolazione dei processi osmotici - regolazione dell'apertura stomatica (traspirazione) - sintesi di ATP e amido	<1%	1.2-1.4%	1.60%
Ca	Ca <sup>+2</sup>	- sviluppo e moltiplicazione cellulare - permeabilità della membrana metabolismo dell'azoto - germinazione e crescita dei germogli	<2%	2.5-3.5%	>3.7%
Mg	Mg <sup>+2</sup>	- costituente della clorofilla - componete dei ribosomi - cofattore enzimatico - sintesi oleica	<0.2%	0.23-0.27%	>0.3%
S	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	- componete degli amminoacidi solforati - agente nella sintesi del coenzima A e della vitamina B - componente dei solfolipidi e acido lipoico - componete dei cloroplasti - componete di sostanze volatili aromatizzanti - attivatore enzimatico	<0.18%	0.4-0.5%	---
B	acido borico forme ioniche	- sviluppo e crescita cellulare nei meristemi - impollinazione dei fiori e allegazione dei frutti - trasporto di N, P, zuccheri, amidi - sintesi di amminoacidi e proteine - regolazione del metabolismo dei carboidrati	<15 mg/kg	25-40 mg/kg	> 60 mg/kg
Fe	Fe <sup>+2</sup> , Fe <sup>+3</sup> composti organici composti chelati	- componente strutturale di molecole porfiriniche: citocromo, ferrocromo - componente di lipoproteine dei cloroplasti - componete delle membrane dei mitocondri - componente strutturale della ferridossina - agente in sistemi enzimatici	<50 mg/kg	100-250 mg/kg	> 300 mg/kg
Mn	Mn <sup>+2</sup>	- trasporto degli elettroni nel fotosistema II - mantenimento della struttura nella membrana dei cloroplasti - agente in sistemi enzimatici	<20 mg/kg	30-200 mg/kg	> 500 mg/kg
Cu	Cu <sup>+2</sup> composti organici	- componente di enzimi ossidasi - agente nelle ossidazioni - trasporto elettronico nei processi della	<4 mg/kg	5-20 mg/kg	> 40 mg/kg
Zn	Zn <sup>+2</sup> molecole complesse	- protezione dei tessuti fogliari da clorosi - agente in attività enzimatiche - regolatore dello sviluppo dei frutti	<20 mg/kg	30-150 mg/kg	> 450 mg/kg
Co	Co <sup>+2</sup>	- essenziale per la fissazione dell'azoto atmosferico nei tubercoli delle leguminose - costituente della vitamina B12 - attività di esaltazione dei processi metabolici e catabolici	<0.1 mg/kg	0.5-10 mg/kg	> ?
Mo	Mo <sup>+6</sup>	- essenziale per la fissazione dell'azoto atmosferico nei tubercoli delle leguminose - agente in attività enzimatiche	<0.1 mg/kg	0.5-1 mg/kg	> 3 mg/kg



Molto recentemente Rogiers *et al.* (2006) hanno studiato gli andamenti di accumulo dei principali macro e micro-elementi nutrienti nella bacca (cv. Shiraz, P, K, Mg, S, Fe, B, Cu, Ca, Mn, Zn) dalla pre-invaiatura a maturazione (23-90 gg dalla fioritura). Gli autori hanno potuto riconoscere 2 gruppi di elementi con diverso comportamento di accumulo:

- elementi che vengono accumulati durante tutto lo sviluppo della bacca ma soprattutto dopo invaiatura: sono gli elementi più mobili a livello del floema tra cui K, P, S, Mg, B, Fe, Cu.
- elementi che si accumulano solo prima dell'invaiatura come Ca, Mn, Zn poco mobili a livello del floema e traslocati soprattutto attraverso i vasi xilematici.

Nonostante i livelli di concentrazione degli elementi appartenenti ad ogni gruppo siano molto diversi, la cinetica di accumulo risulta simile.

Gli stessi autori hanno esaminato anche come gli elementi nutrienti vengano ripartiti nelle diverse frazioni dell'acino (buccia, semi, polpa, pennello e pedicello) durante la maturazione. K, B, Fe, Cu sono accumulati principalmente nella buccia e nella polpa; Fe e Cu presentano comunque un contenuto percentuale non trascurabile (anche superiore al 20%) nella frazione dei semi. Questi ultimi, contengono il 35-60% circa del contenuto totale della bacca di Ca, P, Mg, S, Mn e Zn. Pedicello e pennello contengono meno del 5% del contenuto totale della bacca eccetto per Ca e Mg (10 e 15% rispettivamente).

Precedenti studi (Findlay *et al.*, 1987; Creasy *et al.*, 1993; Cabanne e Doneche, 2003) hanno dimostrato che nella bacca, durante lo sviluppo, dopo l'invaiatura, i vasi xilematici periferici diretti alla polpa e alla buccia tendono a perdere la loro funzionalità che è invece mantenuta dai vasi centrali diretti ai semi. Questo determina l'accumulo dei vari elementi preferenzialmente mobili nello xilema o nel floema nelle diverse porzioni dell'acino.

## **1.8. ELEMENTI IN TRACCIA E ULTRATRACCIA - DEFINIZIONI, CARATTERISTICHE, PRESENZA NEL SUOLO, NELLE PIANTE E IN PARTICOLARE NELLA VITE**

### ***Definizioni e applicazioni***

Il termine “elementi in traccia” può avere diversi significati a seconda della disciplina scientifica in cui è utilizzato: in genere definisce quella serie di elementi presenti (o richiesti dagli organismi viventi) in “basse” concentrazioni. Nell’ambito delle scienze della terra, si considerano in traccia gli elementi che presentano contenuti inferiori allo 0.1% in peso di ossidi. Questi elementi sono quindi distinti dagli 8 elementi maggiori, più abbondanti (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg), con contenuti superiori all’1% e dagli elementi minori (tra cui P, Ti, Mn) con contenuti compresi tra l’1 e lo 0.1%. In piante e animali, invece, sono ritenuti essere presenti in traccia gli elementi con contenuti inferiori allo 0.01% del totale nell’organismo (Adriano, 2001). Infine, in campo enologico si definiscono elementi in traccia quelli con concentrazioni comprese tra 10 e 1000 µg/L e in ultratraccia quelli con abbondanza inferiore a 10 µg/L (Eschnauer *et al.*, 2001).

Spesso tra gli elementi in traccia sono inclusi anche i micronutrienti (Zn, Mn, Cu, Fe, B, Mo e Co), in realtà, più precisamente, gli elementi in traccia sono quelli presenti nelle piante in bassa concentrazione ma non (ancora) identificati come essenziali (Pais e Jones, 1997).

Per questi elementi, gli studi sul ruolo biologico, meccanismi di azione, assorbimento, livelli di concentrazione e distribuzione nelle diverse parti della pianta risultano piuttosto scarse o nulle, in particolare per quanto riguarda la vite.

In presenza di elementi in traccia, quali Li, Ni, Rb, Se, V, terre rare sono stati osservati effetti positivi sulla crescita e produzione in alcune specie. Tuttavia, questi elementi possono avere effetti tossici e le soglie di concentrazione critica tra carenza ed eccesso risultano spesso molto vicine tra loro. In particolare è stato riportato come Ag, Au, Br, Cd, F, Hg, Pb, I, U possano influenzare la permeabilità della membrana plasmatica mentre alti elementi, tra cui Se, As, Sb, Te, W, Al, Be, Zr, Cs, Rb, Li, Sr, terre rare, possono competere o sostituirsi ad altri elementi essenziali per siti di legame dei gruppi attivi di varie molecole ed enzimi. Sono stati osservati anche danni all’apparato fotosintetico causati da un eccesso di elementi in traccia (Kabata-Pendias, 2001). Importanti risultano poi le interazioni di tipo sinergico o antagonistico tra gli elementi in traccia e soprattutto tra elementi in traccia e macronutrienti (Kabata-Pendias, Fig. 1.6-2). In particolare Ca, P e Mg hanno un effetto antagonista sull’assorbimento di vari elementi in traccia.

Maggiori informazioni sui contenuti di numerosi elementi in traccia anche non di interesse tossicologico o tecnologico, sono invece disponibili per i vini. L'analisi del profilo compositivo elementare viene infatti utilizzata per studi di tracciabilità e determinazione dell'origine geografica dei prodotti agroalimentari in genere e dei vini in particolare (Kelly *et al.*, 2005; Larcher e Nicolini, 2008).

Di seguito vengono presentate per i vari gruppi di elementi minerali e per ciascun elemento in traccia (non nutriente) analizzato nella presente tesi, alcune informazioni sui contenuti e solubilità a livello del suolo e sull'assorbimento e distribuzione nelle piante. Maggiore attenzione è stata data al gruppo delle terre rare. Per quanto riguarda i metalli pesanti, maggiormente studiati per i problemi di tossicità ad essi legati, sono reperibili in letteratura vari dati di concentrazione riscontrati in suoli vitati, foglie e bacche di vite.

### **1.8.1. Metalli alcalini in traccia (Li, Rb, Cs)**

Chimicamente i metalli alcalini sono caratterizzati dalla presenza di un elettrone *s* singolo nel livello energetico più esterno e questo determina la loro elevata reattività. Tendono a formare ioni  $M^{+1}$  grazie alla bassa entalpia di prima ionizzazione (Cotton e Wilkinson, 1984) ma in genere sono legati a chelati o composti organometallici piuttosto che presenti come specie ioniche (Kabata-Pendias, 2001). Il raggio cristallografico aumenta con il peso atomico mentre il raggio idrato cala: conseguentemente, il Cs, con le minori dimensioni dell'atomo idrato, si legherà con maggior forza ai siti carichi negativamente rispetto a Rb e Li (Cotton e Wilkinson, 1984).

#### ***Litio (Li)***

##### *Suolo*

Il Li risulta ampiamente distribuito a livello della crosta terrestre ma è presente principalmente nelle rocce sedimentarie quali alluminosilicati, sedimenti argillosi e scisti e, seppur in concentrazioni minori, nelle rocce ignee acide. Contenuti decisamente più bassi si trovano nelle rocce ultramafiche, mafiche, calcari e dolomie. E' associato a minerali quali la biotite e i pirosseni ed entra nel reticolo dei minerali silicatici. Durante i processi di alterazione delle rocce, il Li rilasciato dai minerali primari soprattutto in condizioni ossidanti e acide, viene facilmente adsorbito o incorporato dai minerali argillosi, fissato dalla sostanza organica, dagli ossidi di Mn o nelle rocce fosfatiche. La concentrazione nella crosta terrestre è compresa tra 25 e 40 mg/kg mentre nei suoli varia da 1.3

mg/kg nei suoli organici a 56 mg/kg nei suoli calcarei. Nel suolo il Li sembra correlato ai contenuti di argilla (Kabata-Pendias, 2001). Inizialmente molto mobile nel suolo, si lega poi fortemente ai minerali argillosi in forme più stabili. Il Li solubile costituisce circa il 5% del Li totale mentre la frazione scambiabile è associato al Ca e Mg (Davey e Wheeler, 1980).

### *Piante*

Il Li è assorbito e trasportato nelle piante attraverso lo stesso carrier del  $K^+$  e accumulato a livello delle radici o, soprattutto in presenza di elevate quantità di Li, nelle foglie. Alti contenuti di Li determinano un calo nei contenuti fogliari di Zn e un incremento nei contenuti di Ca, Fe e Mn (Wallace *et al.*, 1977). L'assorbimento del Li da parte delle piante è inibito dal Ca ed è stato osservato antagonismo con  $K^+$  e  $Na^+$ . Presenta in genere bassi valori di transfer factor (Pais e Jones, 1997).

Il Li non è un elemento essenziale ma può influenzare la crescita e lo sviluppo delle piante, tuttavia i possibili effetti e ruoli fisiologici non sono ancora noti (Szentmihalyi *et al.*, 1985). In elevate concentrazioni il Li può presentare tossicità: normalmente sono considerati tossici livelli fogliari pari a 140-220 mg/kg ma questi valori variano in base alla specie considerata.

Le diverse specie hanno una differente capacità di assorbimento e tolleranza del Li: mediamente le piante con i maggiori contenuti di Li sono le *Rosaceae* ma le specie più tolleranti e in grado di assorbire maggiori quantità di questo elemento da suoli ricchi di metalli alcalini appartengono alla famiglia delle *Solanaceae*. Il Li sembra invece essenziale per il metabolismo delle piante alofile (Kabata-Pendias, 2001).

### ***Rubidio (Rb)***

#### *Suolo*

Il Rb è geochimicamente legato al Li ed è presente in maggiori concentrazioni nelle rocce magmatiche acide e nelle rocce sedimentarie alluminosilicatiche (Kabata-Pendias, 2001). Ha proprietà chimiche simili al K: entrambi presentano raggi idrati simili e si fissano in corrispondenza delle cavità tra gli atomi di ossigeno sugli strati superficiali dei minerali argillosi. Il suo contenuto nel suolo deriva dal contenuto nella roccia madre: i suoli più ricchi di Rb sono i suoli alluvionali e i suoli sviluppatasi su graniti e gneiss (100-120 mg/kg) mentre risultano poveri di Rb i suoli organici e sabbiosi (30-30 mg/kg) come riportato da Shacklette e Boerngen (1984) per i suoli superficiali degli USA.

### *Piante*

Come gli altri cationi monovalenti, anche il Rb è facilmente assorbibile dalle piante. Avendo proprietà chimiche simili al K, può legarsi agli stessi siti a livello della membrana plasmatica (Erdei e Trivedi, 1991) ma non può sostituirsi ad esso dal punto di vista metabolico. I meccanismi di assorbimento e trasporto del Rb nella pianta sono diversi da quelli noti per il K (Souty *et al.*, 1975): il Rb, a differenza del K, risulta infatti maggiormente solubile e biodisponibile all'aumentare dell'acidità del suolo (Tyler, 1983). La concentrazione nelle piante è negativamente correlata al contenuto di K<sup>+</sup> scambiabile del suolo e al pH oltre che al contenuto in argilla (Tyler, 1976). L'assorbimento di Rb sembra maggiormente influenzato dalla presenza di K<sup>+</sup> che dal contenuto stesso di Rb scambiabile del suolo (Tyler, 1997 e 1998).

Il contenuto nelle piante varia in base alla specie e al tessuto vegetale considerato: in genere per le piante superiori sono riportate concentrazioni variabili tra 20 e 70 mg/kg p.s.. In foglie di ortaggi sono stati misurati 12-14 mg di Rb per kg p.s. mentre in frutti (es. mela) fino a 20-50 mg/kg p.s. (Kabata-Pendias, 2001).

### *Cesio (Cs)*

#### *Suolo*

Il Cs presenta caratteristiche geochimiche simili al Rb: si concentra nei sedimenti argillosi e nelle rocce ignee acide con livelli nei suoli variabili tra 0.1 e 26 mg/kg. Il Cs rilasciato nel suolo in seguito all'alterazione dei minerali primari è fortemente adsorbito alle argille e alla sostanza organica (Kabata-Pendias, 2001).

#### *Pianta*

Il Cs sembra facilmente assorbibile dalle piante ma la presenza di calcare o torba ne limitano la disponibilità (Souty *et al.*, 1975). L'assorbimento del Cs è inibito dalla presenza di Rb e K (Marschner, 1986). Nelle piante sono riportati livelli di Cs variabili tra 0.01 a 0.4 mg/kg p.s., in particolare nei frutti sono stati misurati <0.1-2.9 µg/kg p.f. (Kabata-Pendias, 2001).

### **1.8.2. Metalli alcalino terrosi in traccia (Be, Sr, Ba)**

Sono fortemente elettropositivi e reattivi e hanno stato di ossidazione (II), formano in genere composti di coordinazione con l'ossigeno piuttosto che ioni complessi (Cotton and Wilkinson, 1984). Sono caratterizzati da un elevato rapporto carica/raggio dovuto alle piccole dimensioni ioniche. Il Ba e soprattutto lo Sr hanno caratteristiche simili al Ca. Sono tipicamente associati al ciclo del C ed il loro comportamento è regolato dai processi di solubilizzazione dei bicarbonati e precipitazione dei carbonati (Kabata-Pendias, 2001).

#### ***Berillio (Be)***

##### *Suolo*

E' ampiamente distribuito ma in basse concentrazioni: è presente soprattutto nelle rocce magmatiche acide (associato alle miche), nei sedimenti argillosi e negli scisti con concentrazioni inferiori a 10 mg/kg (Kabata-Pendias, 2001). Presenta un comportamento geochimico simile a  $Al^{+3}$ : entrambi hanno un elevato rapporto carica/raggio (Cotton and Wilkinson, 1984).

Nel suolo sono riportate concentrazioni naturali variabili tra 0.04 e 15 mg/kg (Shacklette e Boerngen, 1984; Kabata-Pendias, 2001) superiori nei suoli derivati da micascisti e quarziti (Adriano, 2001) e spesso positivamente correlate al contenuto di argilla. La sua solubilità aumenta in ambiente acido (Tyler e Olsson, 2001a). Il Be può legarsi facilmente alla sostanza organica e si accumula negli orizzonti organici e nel carbone. In vicinanza a fonderie o centrali a carbone i contenuti nel suolo possono raggiungere i 50 mg/kg (Asami, 1988).

E' un elemento tossico e, insieme a V e Tl, è tra i metalli in traccia da monitorare nell'ambiente.

##### *Piante*

I dati di concentrazione di Be nelle piante sono piuttosto scarsi in letteratura: in genere sono riportati livelli superiori nelle radici e nelle foglie rispetto ai rami o frutti con range variabili tra 1 e 400  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s.. Nelle bacche in genere il Be non supera i 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.f. (Kabata-Pendias, 2001). Il meccanismo di assorbimento del Be è simile a quello di Mg e Ca: i 3 elementi presentano un'interazione di tipo antagonistico e in particolari condizioni il Be può sostituirsi al Mg.

Il Be in basse concentrazioni (<1 mg/kg) può stimolare la crescita della pianta (Gough *et al.*, 1979) ma risulta fitotossico se presente in elevate concentrazioni (10-50 mg/kg p.s. nelle foglie) soprattutto in ambiente acido inibendo la germinazione, la crescita, l'assorbimento di Ca, Mg e P e degradando proteine ed enzimi (Kabata-Pendias, 2001).

Nell'uomo il Be risulta molto tossico causando problemi polmonari gravi e risulta cancerogeno.

### **Stronzio (Sr)**

#### *Suolo*

E' un elemento comune nella crosta terrestre e concentrato soprattutto nelle rocce magmatiche intermedie e nei sedimenti carbonatici e dolomitici (Kabata-Pendias, 2001). Lo Sr risulta geochimicamente e biochimicamente molto simile al Ca (e meno al Mg) e nella biosfera il rapporto Ca/Sr risulta piuttosto stabile. Durante i processi di alterazione delle rocce lo Sr è facilmente mobilizzabile e incorporato nei minerali argillosi, fissato dalla sostanza organica o precipitato come carbonato. Il contenuto nel suolo è strettamente influenzato dalla roccia madre e presenta valori medi variabili tra 14.7 (depositi glaciali) e 675 mg/kg (suoli forestali). Nei suoli acidi lo Sr tende ad essere lisciviato in profondità (Kabata-Pendias, 2001).

#### *Piante*

La concentrazione nelle piante è molto variabile, da <1 a 10000 mg/kg p.s. con valori medi di circa 10-1500 mg/kg (Kabata-Pendias, 2001). I contenuti minori sono stati osservati nei frutti, semi e nei tuberi di patata mentre spesso le concentrazioni maggiori sono riportate per le porzioni apicali della pianta (Shacklette *et al.*, 1978). Lo Sr compete con il Ca (e viceversa) ma non può sostituirlo nelle sue funzioni biochimiche.

### **Bario (Ba)**

#### *Suolo*

Nella litosfera le rocce magmatiche acide e intermedie presentano i maggiori contenuti di Ba (400-1200 mg/kg) mentre le rocce ultramafiche e calcaree hanno concentrazioni minori (0.5-200 mg/kg; Kabata-Pendias, 2001). La barite risulta spesso associata a graniti e scisti. Il Ba è caratterizzato da un raggio ionico molto simile al K e conseguentemente è presente nei feldspati alcalini e nella biotite. Nel suolo, in particolare nei suoli acidi, la mobilità del Ba è limitata in quanto tende a precipitare come solfato o carbonato, ad essere adsorbito dalle argille o su ossidi e idrossidi di Mn oppure concentrato in concrezioni di P e Mn. Nei suoli sono riportate concentrazioni variabili tra 10 e 5000 mg/kg con valori più bassi nei suoli organici (Shacklette e Boerngen, 1984; Kabata-Pendias, 2001). Ca, Mg, S, Sr e Ba sono elementi antagonisti (Wallace and Romney, 1971; Adriano, 2001).

### *Piante*

Il contenuto di Ba nelle piante varia tra 1 e 190 mg/kg p.s. con livelli maggiori nelle parti apicali di graminacee e leguminose e minori in semi e frutti in cui sono riportati 0.03-0.17 mg/kg di p.f. (1.4-3.1 mg/kg p.s.). Il Ba risulta maggiormente biodisponibile in suoli acidi. Dal punto di vista fisiologico può competere con Ca e Sr (Kabata-Pendias, 2001).

## **1.8.3. Semimetalli (Ge, As, Sb, Te) e non metalli (Se) in traccia**

### ***Germanio (Ge)***

#### *Suolo*

Geologicamente il Ge è presente nelle rocce con livelli variabili tra 0.3 e 2.4 mg/kg. Similmente al Si, che presenta un raggio atomico molto simile, le minori concentrazioni di Ge sono riscontrabili nelle rocce magmatiche mafiche e soprattutto nei sedimenti calcarei mentre più ricchi risultano scisti e sedimenti argillosi (Kabata-Pendias, 2001). E' considerato un elemento siderofilo ma può essere associato anche a solfuri con Fe e Cu.

Nel suolo sono riportati contenuti medi piuttosto uniformi pari a 0.8-1.6 mg/kg (Shacklette e Boerngen, 1984). E' presente in genere con stato di ossidazione (II). Nel suolo può essere mobilizzato nella forma di idrossido e facilmente fissato a minerali argillosi, ossidi di Fe e sostanza organica.

#### *Piante*

Non è noto un ruolo fisiologico per il Ge; sembra che anche in basse concentrazioni possa inibire la germinazione e la crescita delle piante (Sankla e Sankla, 1967) e risulta tossico quando presente in soluzione in concentrazione superiore a 2.9 mg/L (Pais e Jones, 1997). In semi di graminacee e nei vegetali sono state misurate concentrazioni variabili tra 0.02 e 1.07 mg/kg p.f. (Kabata-Pendias, 2001).

### ***Arsenico (As)***

#### *Suolo*

L'As (come l'Sb) è un elemento calcofilo spesso associato a solfuri minerali (soprattutto di Fe, Cu come la pirite e calcopirite e di Pb) e a Se e Te. Ha un comportamento geochimico simile al P (elemento antagonista) e come esso forma composti insolubili con Al, Fe e Ca. Gli ioni arsenato e



fosfato competono per gli stessi siti di adsorbimento (Reynolds *et al.*, 1999). L'As è distribuito in vari tipi di rocce in quantità variabili tra 0.5 e 2.5 mg/kg con concentrazioni superiori (13 mg/kg) nei sedimenti argillosi e negli scisti (Kabata-Pendias, 2001; Adriano, 2001).

L'As presenta una grande affinità per gli ossidi e idrossidi di Fe e Al, minerali argillosi e calcite. L'adsorbimento è influenzato dallo stato di ossidazione di As e dal pH, potenziale redox, presenza di sostanza organica e altri ioni nel suolo (Chiu e Hering, 2000; Jones *et al.*, 2000). I gruppi OH-Al sulla superficie dei minerali micacei presentano una forte capacità di ritenzione dell'As.

I livelli di As nei suoli non contaminati varia tra <0.1 e 95 mg/kg con medie mondiali in genere inferiori a 10 mg/kg (Adriano, 2001; Kabata-Pendias, 2001). Bassi valori sono stati osservati nei suoli sabbiosi derivati da graniti mentre le concentrazioni maggiori si riscontrano nei suoli alluvionali e nei suoli ricchi di sostanza organica (Kabata-Pendias, 2001). L'As viene emesso nell'ambiente in seguito all'attività industriale, alla combustione di carbone e dalle centrali geotermiche. Tracce di As sono ancora presenti in molti fitofarmaci e defoglianti, principali fonti antropiche di As negli anni '70. Tuttavia, più dell'80% dell'As risulta in genere associato a Fe e Al nei suoli acidi e a Ca nei suoli basici e non risulta quindi biodisponibile. Lo ione As(III) risulta meno facilmente adsorbito e più mobile di As(V) (Chiu e Hering, 2000). Meno del 5% dell'As totale può essere estratto con acetato di ammonio 1N pH 7.

La mobilità di As nei suoli è legata allo stato di ossidazione in cui l'elemento è presente e risulta influenzata dall'attività della microflora che può portare anche alla formazione di composti organici metilati o volatili (Weinberg, 1977; Maeda, 1994). L'As può avere stato di ossidazione -3, 0, +3 e +5: le prime 2 specie dominano in ambiente fortemente riducente, la specie arsenito(III) è principalmente presente in ambiente moderatamente riducente e tendenzialmente a pH basso mentre la specie arsenato(V) ( $\text{AsO}_4^{-3}$ ) è la più stabile in ambiente aerobico (Adriano, 2001). La forma ossidata presenta una maggiore affinità per il suolo e risulta più facilmente adsorbita a ossidi di Fe e Al rispetto alla forma ridotta. L'As(III) risulta più solubile e tossico dell'As(V). Nei suoli ad elevato contenuto di ossidi, l'As(V) adsorbito cala all'aumentare del pH a causa dell'aumento delle cariche negative a livello dei colloidi del suolo con conseguente riduzione dell'adsorbimento di questi ossianioni (Smith *et al.*, 1999; Adriano, 2001). Al contrario, l'adsorbimento di As(III) aumenta con il pH.

### *Piante*

Le informazioni sul ruolo biochimico dell'As nelle piante sono molto scarse. L'esistenza di una relazione lineare tra i contenuti di As nelle piante e nel suolo sembrano indicare un assorbimento passivo dell'elemento. Tuttavia, esistono alcune specie accumulatrici (es. *Pseudotsuga menziesii*,

*Taraxacum officinalis*). Alcune ricerche indicano che basse concentrazioni di As possono stimolare la produzione e la crescita radicale (Liebig *et al.*, 1959): questo effetto è probabilmente legato all'aumento della biodisponibilità di P nel suolo per lo scambio dello ione  $\text{PO}_4^{-3}$  con  $\text{AsO}_4^{-3}$  (Jacobs *et al.*, 1970). Il contenuto naturale nelle piante varia tra 0.009 e 1.5 mg/kg p.s.: gli ortaggi a foglia presentano i contenuti maggiori mentre i livelli più bassi sono stati quantificati nei frutti. L'As in genere si accumula nelle radici e nelle foglie più vecchie dove sono infatti più evidenti i sintomi di tossicità (per livelli superiori a 2 mg/kg p.s.; Kabata-Pendias, 2001).

Nel 1984 l'International Agency for Research on Cancer (IARC) ha classificato l'As come un cancerogeno mentre l'OMS (organizzazione mondiale per la sanità) ha raccomandato la riduzione dei limiti di legge. In Italia i limiti di concentrazione di As nell'acqua potabile è stato abbassato a 10 µg/L (DL 31/01 con entrata in vigore il 25/12/03, per attuazione della direttiva CEE 98/83/CE del 1998) mentre nel vino il limite, suggerito dall'OIV, è di 200 µg/L.

Tuttavia, in genere, le piante coltivate (e soprattutto le parti edibili) non accumulano As in dosi tali da risultare tossiche per l'uomo.

### **Antimonio (Sb)**

#### *Suolo*

Nelle rocce la concentrazione di Sb in genere è inferiore a 1 mg/kg ad eccezione dei sedimenti argillosi in cui può raggiungere i 2 mg/kg (Kabata-Pendias, 2001). Presenta caratteristiche geochimiche simili all'As (che può sostituire in vari minerali) e, in parte, Bi. Ha proprietà calcofile e si trova spesso associato a depositi di solfuri. Nel suolo, quando presente in forma solubile, si riscontra come ione antimonato e viene adsorbito ad argille, ossidi e idrossidi similmente a As e P (Adriano, 2001). Nei suoli di vari Paesi, la concentrazione di Sb varia tra 0.05 e 9.5 mg/kg con valori medi pari a circa 1 mg/kg mentre in suoli cinesi sono stati rilevati anche 60 mg/kg di Sb e addirittura 200-857 mg/kg in suoli contaminati (Jones *et al.*, 1990; Kabata-Pendias, 2001).

#### *Piante*

L'Sb non è considerato un elemento essenziale, non sono noti i suoi effetti sulle piante ma è considerato un elemento moderatamente tossico e risulta facilmente assorbibile dalle piante se presente in forma solubile (Kabata-Pendias, 2001). In genere in varie specie vegetali sono riportati contenuti di Sb variabili tra 0.1 e 200 µg/kg p.s. (Pais e Jones, 1997).

E' un sospetto agente cancerogeno.

## ***Tellurio (Te)***

### *Suolo*

I contenuti nelle rocce variano tra 1 e 5 µg/kg con valori maggiori negli scisti organici (Kabata-Pendias, 2001). Il Te ha un comportamento geochimico simile a quello del Se e risulta spesso associato a S, solfuri e Cu. Durante i processi di alterazione delle rocce l'elemento è ossidato e adsorbito a idrossidi di Fe e alla sostanza organica. Nei suoli il Te presenta concentrazioni variabili tra 0.02 e 4 mg/kg evidenziando l'esistenza di un fenomeno di biomagnificazione negli orizzonti superficiali del suolo rispetto alla crosta terrestre (Govindaraju, 1994; Kabata-Pendias, 2001).

### *Piante*

Per le piante coltivate (ortaggi, frutti) sono riportate concentrazioni di Te variabili tra <0.013 e 0.35 mg/kg p.f. (Kabata-Pendias, 2001).

## ***Selenio (Se)***

### *Suolo*

Il Se ha proprietà simili al S e, data la somiglianza dei loro raggi ionici, può sostituirlo isomorficamente in vari minerali e composti organici (es. seleno-aminoacidi; Frost, 1972). E' spesso associato a solfuri di vari metalli pesanti (Ag, Cu, Fe, Pb, Hg, Ni). E' considerato un elemento con caratteristiche sia calcofile che siderofile e questo spiega il suo comportamento geochimico complesso (Kabata-Pendias, 2001). L'abbondanza del Se nella crosta terrestre varia tra 50 e 90 µg/kg, è quindi piuttosto raro, più raro dell'Ag. Nelle rocce presenta contenuti variabili tra 0.01-0.6 mg/kg con i valori maggiori nei sedimenti argillosi, scisti e nelle rocce fosfatiche e minori nelle rocce vulcaniche e calcaree. Nei minerali contenenti solfuri il Se può essere concentrato fino a 200 mg/kg (Kabata-Pendias, 2001).

I suoli non contaminati contengono 0.1-2 mg/kg di Se (media 0.33 mg/kg) mentre i suoli seleniferi, generalmente localizzati in zone aride o semiaride, possono presentare livelli pari anche a 300 mg/kg (Kabata-Pendias, 2001; Adriano, 2001). Gli anioni selenito e selenato sono comuni nel suolo e, a causa della loro elevata solubilità, possono essere facilmente lisciviati. La concentrazione e la distribuzione di Se lungo il profilo del suolo dipende principalmente dalla concentrazione nella roccia madre, dalla topografia e clima della zona, dall'età, pH, Eh, presenza di sostanza organica e ossidi di Fe del suolo. In particolare, il contenuto di Se è legato alla presenza di sostanza organica

negli orizzonti superiori e di ossidi di Fe negli strati più profondi (Adriano, 2001). E' stato stimato che circa il 15-40% del Se totale del suolo si trovi in forma adsorbita (Kabata-Pendias, 1998).

La mobilità e disponibilità del Se dipendono dalla forma chimica presente: l'elemento esiste in natura in 4 diversi stati di ossidazione: selenato(VI) dominante in condizioni altamente ossidanti, selenito(IV),  $\text{Se}^0$ , selenuro(-II) in condizioni riducenti. In suoli ben areati e alcalini il Se (Se(VI)) è abbastanza mobile e biodisponibile. In suoli acidi o neutri il Se è presente soprattutto come ione selenito, poco mobile e preferibilmente adsorbito su C organico, argilla, ossidi e sesquiossidi di Fe, e conseguentemente meno disponibile della forma ossidata (Peterson *et al.*, 1981; Gissel-Nielsen *et al.*, 1984, Frankenberger e Engberg, 1998). La presenza di solfati e fosfati facilita il desorbimento di selenati e seleniti dal suolo in quanto competono per gli stessi siti di scambio (Neal e Sposito, 1989).

Esistono essenzialmente 3 processi di trasformazione del Se: ossido / riduzione, metilazione / demetilazione e volatilizzazione: tutti sono mediabili dai microrganismi. In seguito a riduzione si ha un'immobilizzazione del Se mentre l'ossidazione porta alla mobilizzazione. Metilazione e volatilizzazione portano ad una perdita del Se dal suolo.

In alcune aree, in particolare nel nord Europa, i contenuti di Se nel suolo risultano piuttosto bassi tanto che sono stati messi in atto piani governativi di fertilizzazione con Se che, in basse concentrazioni, è essenziale per gli animali e per l'uomo. Tuttavia, contenuti eccessivi risultano tossici.

### *Piante*

Il Se non risulta essenziale per le piante, tuttavia alcune specie accumulatrici (*Astragalus*) necessitano di Se per una crescita normale (Combs e Combs, 1986).

Per varie piante di interesse alimentare sono stati misurati livelli di Se variabili tra 2.6 e 980  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s. con media inferiore a 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s. (Kabata-Pendias, 2001).

Il Se può essere assorbito dalle piante come selenato, selenito o in forma organica mentre il  $\text{Se}^0$  non è disponibile per le piante. Lo ione selenato è assorbito per via metabolica e in maggiori quantità per mezzo dello stesso sito di legame dello ione solfato e successivamente metabolizzato attraverso lo stesso percorso enzimatico mentre lo ione selenito è assorbito passivamente, accumulato nelle radici e solo limitatamente traslocato verso gli apici. Il Se organico è poco assorbito (Peterson *et al.*, 1981).

#### 1.8.4. Metalli di transizione del gruppo p in traccia (Al, Ga, Tl, Sn, Pb, Bi)

##### *Alluminio (Al)*

###### *Suolo*

E' uno dei principali costituenti della litosfera (alluminosilicati) essendo presente nelle rocce in quantità pari allo 0.45-10%. Durante i processi di alterazione dei minerali primari, si formano vari tipi di ossidi di Al che costituiranno in seguito i composti strutturali dei minerali argillosi. Gli idrossidi di Al sono poco solubili soprattutto a valori di pH 5-8 (Kabata-Pendias, 2001). Il tipo di ione presente in soluzione dipende dal pH: a pH 4-5 è presente lo ione  $Al^{+3}$ , a pH 5.5-7 domina la specie  $Al(OH)^{+2}$  e  $Al(OH)_2^+$  e a pH 7-8 la specie  $Al(OH)_4^-$ .

Nei suoli acidi (pH <5.5) l'Al risulta molto mobile nel suolo e può creare problemi di fitotossicità influenzando il metabolismo cellulare e l'assorbimento degli elementi nutrienti (Foy *et al.*, 1978).

###### *Piante*

L'Al è presente nelle piante superiori in genere in concentrazioni inferiori allo 0.1%. Per varie specie foraggere, ortaggi e altre piante coltivate sono stati riportati range di concentrazione variabili tra le decine e le centinaia di mg/kg p.s. (Kabata-Pendias, 2001). Il ruolo fisiologico dell'Al non è ben noto: risulta fitotossico se presente in elevata quantità in quanto può interferire con l'assorbimento di altri elementi nutrienti (P, Mg, K, N) o limitare la crescita radicale ma, in basse concentrazioni sembra possa attivare degli enzimi e avere effetti positivi sulla crescita della pianta e sulla permeabilità delle membrane (Foy *et al.*, 1978; Kabata-Pendias, 2001).

##### *Gallio (Ga)*

###### *Suolo*

Nella maggior parte delle rocce presenta una concentrazione di 5-25 mg/kg mentre nelle rocce ultramafiche e calcaree si trovano livelli inferiori (3 mg/kg). Elevati contenuti sono riscontrabili in solfuri, idrossidi, miche, feldspati e anfiboli. Il Ga risulta spesso associato all'Al (bauxite) e alla sostanza organica e la sua presenza è positivamente correlata al contenuto in argille. Nel suolo di varie zone sono riportati valori variabili tra 1 e 70 mg/kg (media 28 mg/kg; Kabata-Pendias, 2001).

###### *Piante*

Il Ga è comunemente presente nelle specie vegetali superiori e per varie erbe sono riportati valori variabili tra 0.02-5.5 mg/kg p.s. ma non sono mai stati evidenziati effetti benefici o di tossicità

dell'elemento per le piante (Kabata-Pendias, 2001). I maggiori valori del rapporto Ga/Al spesso osservati nelle piante rispetto al suolo dimostrano un assorbimento selettivo del Ga. Ha un raggio ionico simile al Fe e, per questo, i 2 elementi hanno un comportamento fisiologico simile. Entrambi sono trasportati per mezzo della transferrina (Pais e Jones, 1997).

### **Tallio (Tl)**

#### *Suolo*

I contenuti di Tl nella crosta terrestre variano tra 0.01 a 2.3 mg/kg con valori minori (0.01-0.14 mg/kg) nelle rocce calcaree e maggiori nelle rocce magmatiche acide (0.5-2.3 mg/kg; Kabata-Pendias, 2001). Ha proprietà calcofile e lo si trova spesso incorporato in solfuri o minerali micacei. Il suo comportamento geochimico è simile a quello di K e Rb e si presenta in genere con stato di ossidazione (I). Durante i processi di alterazione delle rocce il Tl è velocemente mobilizzato (come i metalli alcalini) ma risulta spesso fissato ad argille o ossidi di Fe e Mn. I contenuti naturali nel suolo variano tra 0.02 e 2.8 mg/kg ma in prossimità di miniere di Pb e Zn sono riscontrabili anche decine di mg/kg (Kabata-Pendias, 2001). In genere valori superiori a 1 mg/kg indicano la presenza di contaminazioni: questo valore è stato proposto come livello massimo accettabile di concentrazione nei suoli.

#### *Piante*

I contenuti nelle piante sembrano correlati ai contenuti riscontrati nei rispettivi suoli (Sager, 1998). I livelli riportati da alcuni autori per varie piante superiori di differenti zone variano tra 0.008 e 1 mg/kg p.s. ma alcune specie appartenenti alle famiglie *Crucifere* e *Graminacee* possono accumulare maggiori concentrazioni di Tl (Kabata-Pendias, 2001). Sager (1998) riporta un assorbimento maggiore di Tl da parte delle piante cresciute su suoli a pH <6. In elevate concentrazioni il Tl può risultare tossico sia per le piante che per gli animali, più tossico di altri elementi quali Ni e Cd. In Germania il limite massimo raccomandabile per frutta e verdura è di 0.1 mg/kg p.s. (Sager, 1998).

### **Stagno (Sn)**

#### *Suolo*

Lo stagno risulta più abbondante nei sedimenti argillosi e negli scisti (6-10 mg/kg) rispetto alle rocce magmatiche acide o intermedie (1.3-3.6 mg/kg); contenuti minori sono riportati per le rocce ultramafiche o calcaree (0.3-1.5 mg/kg; Kabata-Pendias, 2001). In natura è presente come Sn<sup>+2</sup> (in

ambiente riducente e acido) e  $\text{Sn}^{+4}$ . Ha proprietà siderofile, risulta spesso associato a idrossidi di Fe e Al ma può formare complessi con la sostanza organica.

Per i suoli in genere sono riportati valori medi di circa 0.6-1.7 mg/kg (Shacklette e Boerngen, 1984). L'elemento risulta maggiormente biodisponibile su suoli acidi.

### *Piante*

Lo Sn risulta tossico per le piante superiori. L'elemento è facilmente assorbibile se presente in soluzione ma è accumulato principalmente nelle radici (Kabata-Pendias, 2001). I livelli comunemente riportati per varie specie vegetali cresciute su suoli non contaminati sono compresi tra <0.04 e 7.9 mg/kg p.s. (Kabata-Pendias, 2001).

## ***Piombo (Pb)***

### *Suolo*

Nell'ambiente terrestre, il Pb può avere un'origine geogenica oppure può derivare dal decadimento radioattivo dell'U e Th: più in dettaglio, gli isotopi 206, 207 e 208 derivano dal decadimento rispettivamente di  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  mentre il  $^{204}\text{Pb}$  non è radiogenico. I rapporti dei diversi isotopi del Pb nelle rocce variano in base all'età e zona di formazione e sono utilizzabili per studi geologici e di tracciabilità geografica.

Il Pb ha proprietà calcofile, presenta caratteristiche simili agli elementi alcalino-terrosi e può sostituirsi a Ba, Sr e Ca nei siti di scambio e nei reticoli cristallini. Nei sedimenti argillosi, negli scisti e nelle rocce magmatiche acide il Pb risulta più abbondante (10-40 mg/kg) rispetto che nelle rocce calcaree e ultramafiche (0.1-10 mg/kg; Kabata-Pendias, 2001).

Nei suoli è possibile osservare un arricchimento di Pb rispetto alla litosfera a causa delle emissioni antropiche, ridotte comunque a partire dagli anni '90 dopo la messa al bando della benzina addizionata con questo elemento. Kabata-Pendias (2001), in base alle ricerche effettuate da numerosi autori, riporta per vari Paesi e tipi di suoli contenuti medi di Pb variabili tra 10 e 67 mg/kg con media generale 25-30 mg/kg. Il Pb presenta una bassa mobilità e solubilità (soprattutto in ambiente basico) ed è in genere adsorbito o complessato a minerali argillosi, ad ossidi di Fe e Mn e alla sostanza organica o concentrato in carbonati o in fosfati poco solubili. Il Pb risulta molto stabile nel suolo: in seguito a lisciviazione si ha un calo della concentrazione del 10% in 100-200 anni (Tyler, 1981).

L'elemento presenta una interazione di tipo antagonistica con lo Zn.

La quantità di Pb disponibile e passivamente assorbita dalla pianta è limitata e questa frazione viene in genere stoccata nelle radici (per deposizione di Pb-pirofosfato a livello della parete cellulare). A causa della formazione di complessi insolubili con la parete cellulare e lo xilema, solo una minima parte viene traslocata verso le parti aeree (Hughes *et al.*, 1980). Tuttavia in numerosi studi è stata evidenziata l'esistenza di una correlazione tra i contenuti di Pb nel suolo e nelle piante ma i risultati sembrano fortemente dipendenti dalla specie vegetale studiata (Adriano, 2001). I microrganismi del suolo possono trasformare il Pb inorganico in Pb organico più facilmente assorbibile e maggiormente tossico (Hoffman *et al.*, 1995).

### *Piante*

Frazioni percentualmente elevate (45-95%) del Pb totale misurabile nei tessuti vegetali sono dovute alla presenza di deposizioni esterne, rimovibili in seguito al lavaggio dei campioni. Una parte del Pb atmosferico posto sulla superficie fogliare può essere assorbito all'interno dei tessuti ma questo passaggio è limitato dalla presenza di cere e cutina (Adriano, 2001). E' stato calcolato che fino al 95% del Pb totale presente nelle piante può essere assorbito per via fogliare e non dal suolo (Dalenberg e van Driel, 1990). La frazione dell'elemento traslocata verso gli apici è in genere piuttosto bassa (meno del 3%; Pais e Jones, 1997) e sia la biodisponibilità del Pb che la sua traslocazione verso gli apici aumentano al calare del pH (Adriano, 2001). Prove di aggiunta di Pb al suolo hanno determinato un aumento dell'elemento nelle radici e nelle foglie di mais ma non nel seme. Il Pb sembra quindi parzialmente traslocato verso gli apici ma non verso il frutto (Baumhardt e Welch, 1972).

Per il Pb non è mai stato evidenziato un ruolo metabolico nelle piante (Broyer *et al.*, 1972) ma può sostituirsi al Ca provocando l'inibizione di vari enzimi e alterando il metabolismo respiratorio e fotosintetico. Il Pb risulta circa 20 volte meno fitotossico del Cd ma è altamente tossico sia per gli animali che per l'uomo.

In piante cresciute su suoli non contaminati sono riportate concentrazioni di Pb variabili tra 0.1 e 10 mg/kg p.s. (0.05-3 mg/kg per le porzioni edibili; Kabata-Pendias, 2001).

In Italia è stato stabilito un limite di 25 µg/L di Pb (DL 31/01 e 98/83/CE) nelle acque destinate al consumo umano mentre per i vini è stato fissato un limite di 200 µg/L (Reg CE 1881/06). L'OIV ha consigliato di abbassare tale limite a 150 µg/L a partire dalla vendemmia 2007 (Risoluzione ENO 13/2006).



***Bismuto (Bi)****Suolo*

Il Bi è raro nella crosta terrestre: sono riportati contenuti medi di 0.2 mg/kg con valori maggiori nelle rocce scistose e nei sedimenti argillosi (0.05-0.5 mg/kg) e minori nelle rocce carbonatiche e soprattutto nelle rocce magmatiche (0.001-0.2 mg/kg; Kabata-Pendias, 2001). Ha proprietà calcofile ma durante i processi di alterazione delle rocce può facilmente ossidarsi. Nel suolo sono stati quantificati contenuti variabili tra 0.03-1.52 mg/kg (Kabata-Pendias, 2001).

*Piante*

Le informazioni sui contenuti nelle piante sono molto scarse: per le porzioni commestibili di vari vegetali sono riportati contenuti medi inferiori a 0.06 mg/kg p.s. (Kabata-Pendias, 2001).

### **1.8.5. Metalli di transizione del gruppo d in traccia (V, Cr, Ni, Zr, Nb, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Ir, Au, Hg)**

***Vanadio (V)****Suolo*

Il contenuto di V nelle rocce è di 10-250 mg/kg con i valori maggiori (100-250 mg/kg) nelle rocce magmatiche mafiche e negli scisti e minori nelle rocce calcaree e magmatiche acide (10-70 mg/kg; Kabata-Pendias, 2001). Può sostituire Fe, Ti e Al nei reticoli cristallini o formare composti sia cationici che anionici. Il V tende ad associarsi a Mn, K, a ossidi di Fe, ai minerali argillosi e alla sostanza organica. Nei suoli e nei materiali biologici il V può trovarsi principalmente come catione vanadile tetravalente ( $VO^{+2}$ ) o anione vanadato pentavalente ( $VO_3^-$  o  $VO_4^{-3}$ ). Il primo può essere mobilizzato come complesso con gli acidi umici, le forme anioniche sono mobili in un ampio range di pH del suolo mentre  $V^{+3}$  forma idrossidi insolubili a pH acido. Nel suolo sono in genere presenti concentrazioni di V variabili tra 10 e 220 mg/kg (Kabata-Pendias, 2001).

*Piante*

Il V è considerato un elemento essenziale per alghe, batteri e animali ma non ci sono corrispondenti evidenze di essenzialità per le piante superiori. Sembra possa sostituire il Mo come catalizzatore nella fissazione dell' $N_2$ . L'assorbimento è funzione del pH e risulta più facile e rapido in suoli a pH acido dove prevale la forma  $VO^{+2}$  rispetto ai suoli neutro-basici in cui dominano le forme  $VO_3^-$  e

$\text{HVO}_4^{-2}$ . Entrambe le forme cationiche e anioniche possono comunque essere assorbite, soprattutto in seguito a chelazione (Welch, 1973).

Nei tessuti vegetali il V è presente principalmente in forma tetravalente mentre la forma ossidata (pentavalente) è riportata essere un inibitore di vari enzimi (Morrell *et al.*, 1986). Nelle piante in genere si trovano contenuti di V variabili tra 0.5-2 mg/kg p.s. con valori medi pari a 1 mg/kg (Kabata-Pendias, 2001; Adriano, 2001).

## **Cromo (Cr)**

### *Suolo*

Il Cr risulta associato principalmente a rocce ignee mafiche e ultramafiche (170-3400 mg/kg) mentre nelle rocce ignee acide e sedimentarie presenta contenuti minori (5-120 mg/kg; Kabata-Pendias, 2001). Può presentare vari stati di ossidazione e formare ioni complessi: in genere le forme più comunemente riscontrabili in natura sono quelle trivalenti  $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{CrO}_2^-$  e le forme esavalenti  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$  e  $\text{CrO}_4^{-2}$ . La forma più ossidata, ione cromato(VI), è meno stabile e 100 volte più tossica della forma trivalente sia per le piante che per gli animali. Il  $\text{Cr}^{+3}$  ha caratteristiche geochimiche simili a  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Al}^{+3}$ . Il Cr risulta abbastanza insolubile nel suolo, anche dopo mineralizzazione della sostanza organica (Ciavatta e Sequi, 1989) e viene solo in minima parte assorbito e traslocato dalle piante (Cary *et al.*, 1977).

Il comportamento del Cr nel suolo è regolato dal pH e dal potenziale redox. La maggior parte del Cr del suolo è presente come  $\text{Cr}^{+3}$  nelle strutture minerali o di ossidi di Fe; risulta poco mobile e solo in condizioni molto acide mentre si trova in forma completamente precipitata a  $\text{pH} > 5.5$ . Al contrario, la forma ossidata è molto instabile e facilmente rimobilizzata sia in suoli acidi ( $\text{pH} < 5.5$ ) che alcalini ( $\text{pH} > 8$ ; Mukherjee, 1998). A pH acido (es. 5), predomina la forma  $\text{Cr}^{+3}$ , tra pH 5 e 7 si forma la specie  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  mentre lo ione cromato  $\text{CrO}_4^{-2}$  è maggiormente presente a  $\text{pH} > 7$ . All'aumentare del pH l'adsorbimento alle argille del Cr(III) aumenta in seguito a reazioni di scambio cationico con i gruppi carichi negativamente delle argille mentre l'adsorbimento del Cr(VI) cala perchè i gruppi ossidrilici dei colloidi sono deprotonati e l'attrazione degli anioni cromato è quindi minore (Griffin *et al.*, 1977; Kabata-Pendias, 2001; Adriano, 2001). Il Cr è adsorbito principalmente ad ossidi di Fe e alla sostanza organica. La presenza di sostanza organica, soprattutto a pH acido, favorisce la riduzione del Cr rendendo questo elemento meno disponibile e assorbibile dalle piante (Wittbrodt e Palmer, 1996). In diversi suoli di vari Paesi sono riportati valori di concentrazione medi variabili tra 12-221 mg/kg (Kabata-Pendias, 2001).

### *Piante*

Il contenuto di Cr nella pianta è regolato dal contenuto di Cr solubile del suolo. In genere nelle piante sono presenti 0.02-0.2 mg/kg p.s. di Cr; i contenuti sono comunque molto variabili nelle diverse specie vegetali (0.014-4.2 mg/kg p.s.; Kabata-Pendias, 2001). Il Cr assorbito viene accumulato a livello delle radici mentre sembra scarsamente traslocato verso le parti aeree (Huffman e Allaway, 1973).

Questo elemento non è considerato un elemento essenziale per la nutrizione della pianta, tuttavia, dopo applicazione di Cr in suoli poveri di Cr solubile, sono stati osservati effetti positivi sulla crescita delle piante (Mertz, 1969). Sono comunque riportati anche effetti tossici legati soprattutto alla sua azione di tipo antagonista sull'assorbimento/traslocazione di vari nutrienti come K, P, Fe, Mg, Mn, Cu, B. Il Cr(III) è un elemento essenziale per gli animali e l'uomo mentre il Cr(VI) risulta tossico e cancerogeno.

### *Nichel (Ni)*

#### *Suolo*

Il Ni ha una distribuzione simile a quella di Co e Fe a livello della crosta terrestre; risulta più abbondante in rocce ignee mafiche e ultramafiche (1400-2000 mg/kg) mentre nelle rocce ignee acide e nelle rocce sedimentarie è presente in quantità pari rispettivamente a 5-15 e 5-90 mg/kg (Kabata-Pendias, 2001). È un elemento con caratteristiche siderofile. In seguito ai processi di alterazione dei minerali primari, il Ni tende a precipitare con gli ossidi di Fe e Mn. Lo ione  $Ni^{+2}$ , la forma più comunemente presente in soluzione, è molto stabile e mobile. È inoltre fortemente adsorbito alla sostanza organica. In genere nel suolo la solubilità del Ni è maggiore a pH minori. La sostanza organica e in particolare gli acidi umici e fulvici possono rimobilizzare il Ni da carbonati e ossidi (Bloomfield, 1981; Kabata-Pendias, 2001).

Nel suolo a livello mondiale sono riportati livelli di concentrazione variabili tra 0.2 e 450 mg/kg (Kabata-Pendias, 2001).

#### *Piante*

Sembra che il Ni possa essere considerato un elemento essenziale per alcune specie: è un componente dell'enzima ureasi (Brown, 1990b). Se presente in eccesso può invece risultare tossico: inibisce l'assorbimento di nutrienti, la traslocazione del Fe, lo sviluppo radicale, la traspirazione e la fotosintesi (Kabata-Pendias, 2001).

Quando presente nella fase solubile del suolo (in particolare in suoli acidi) viene prontamente assorbito e risulta molto mobile nella pianta complessato a composti organici similmente ad altri cationi divalenti ( $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ). Risulta accumulato nelle foglie durante la stagione vegetativa ed in seguito accumulato nei semi, come riportato anche per vari micronutrienti come Zn, Cu, Fe e Mn (Cataldo *et al.*, 1978; Kabata-Pendias, 2001; Adriano, 2001). L'assorbimento di  $\text{Ni}^{+2}$  può essere in parte inibito da vari elementi antagonisti (geochimicamente simili) quali Zn, Co, Cu, Fe.

La concentrazione di Ni nelle piante e in vari cereali varia tra 0.1 e 3.7 mg/kg p.s. (Kabata-Pendias, 2001).

### **Zirconio (Zr)**

A livello della crosta terrestre lo Zr è presente in concentrazioni variabili tra 20 e 500 mg/kg con valori più bassi nelle rocce ignee ultramafiche e calcaree (20-40 mg/kg; Kabata-Pendias, 2001). Ha caratteristiche litofile e ossifile e la forma più stabile è quella con stato di ossidazione +4. I minerali contenenti Zr sono molto resistenti all'alterazione e quindi l'elemento è poco mobile nel suolo (Kabata-Pendias, 2001).

Lo Zr risulta scarsamente disponibile per le piante e viene assorbito con difficoltà (probabilmente in forma anionica,  $\text{Zr}(\text{OH})_n^{4-n}$ ) e limitatamente traslocato verso la parte apicale. In piante di interesse alimentare sono riportati livelli di concentrazione variabili tra 0.005 e 2.6 mg/kg p.s. (Kabata-Pendias, 2001).

### **Niobio (Nb)**

Nelle rocce la concentrazione di Nb varia tra 0.05 e 60 mg/kg con i valori minori per le rocce sedimentarie calcaree e quelli maggiori per le rocce vulcaniche acide. Ha caratteristiche geochimiche simili a Ta ed è associato a Fe, Ti e Zr. E' poco solubile ma può essere mobilizzato da agenti complessanti organici. Nei suoli sono riportate concentrazioni variabili tra <4 e 300 mg/kg (Kabata-Pendias, 2001).

Nelle piante sono riportati livelli di Nb variabili tra 3 e 3000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s. (Pais e Jones, 1997).

***Palladio (Pd)***

È l'elemento più abbondante all'interno del gruppo dei platinoidi ed è spesso associato a Ni, Cu e Mn. Nel suolo si trovano in genere concentrazioni variabili tra 0.5 e 140 µg/kg mentre nelle piante sono riportati livelli pari a 2-400 µg/kg nelle ceneri. Se presente in forma solubile è facilmente assorbibile. Risulta leggermente fitotossico (Kabata-Pendias, 2001).

La concentrazione ambientale di rari elementi come Pd, ma anche Pt, Re, Rh sono destinati ad aumentare nel tempo in quanto rilasciati nell'ambiente in seguito al progressivo deterioramento delle marmitte catalitiche delle auto in cui sono utilizzati come catalizzatori per promuovere le reazioni di trasformazione dei gas nocivi in forme meno dannose.

***Argento (Ag)****Suolo*

Nelle rocce sono presenti 40-250 µg/kg di Ag con i valori maggiori per le rocce sedimentarie calcaree. Ha caratteristiche geochimiche simili al Cu. In seguito ai processi di alterazione dei minerali primari è facilmente rilasciato in soluzione. Può formare molte specie ioniche come cationi semplici o anioni complessi (con S e Cl): risulta immobile nel suolo a pH superiori a 4 essendo adsorbito a ossidi di Mn e alla sostanza organica. Normalmente nel suolo sono presenti 0.01-3.2 mg/kg e la maggior parte sembra legata alla frazione residuale (Kabata-Pendias, 2001).

*Piante*

Nelle piante sono in genere presenti <0.01-5 mg/kg p.s. (Pais e Jones, 1997; Kabata-Pendias, 2001). L'Ag assorbito dalla pianta sembra in gran parte stoccato nelle radici come Ag<sub>2</sub>S o come metallo (Adriano, 2001). L'AgNO<sub>3</sub> è molto tossico per le piante e i microrganismi: può infatti inibire l'assorbimento di altri cationi o legarsi a proteine e acidi nucleici (es. K<sup>+</sup>; Ratte, 1999; Kabata-Pendias, 2001).

***Cadmio (Cd)****Suolo*

L'abbondanza del Cd nelle rocce varia tra 0.03-0.3 mg/kg con i valori più elevati riscontrabili nei sedimenti argillosi e negli scisti (Kabata-Pendias, 2001). Ha caratteristiche geochimiche simili allo Zn ed è un elemento calcofilo. In seguito all'alterazione delle rocce viene rilasciato in soluzione

dove è presente come catione  $\text{Cd}^{+2}$ , ma anche vari ioni complessi e chelati organici. In condizioni fortemente ossidanti si accumula in fosfati e depositi biolitici, risulta abbastanza mobile in ambienti acidi (pH 4.5-5.5) dove la solubilità dell'elemento è controllata dalla presenza di sesquiossidi e sostanza organica ma la solubilità del  $\text{Cd}^{+2}$  cala all'aumentare del pH in seguito a precipitazione di  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$  e  $\text{CdCO}_3$  (Soon, 1981, Adriano, 2001).

Nel suolo sono riportati livelli di Cd variabili tra 0.06 e 4.3 mg/kg con concentrazioni maggiori in suoli argillosi e ricchi di Mn e Fe (Kabata-Pendias, 2001).

### *Piante*

Il Cd è assorbito sia per via radicale che fogliare e accumulato nella pianta. Il tasso di assorbimento è proporzionale alla concentrazione nel suolo ed è influenzato dal pH del suolo risultando maggiore a pH 5.5. In ambiente basico l'assorbimento del  $\text{Cd}^{+2}$  è minore probabilmente per la competizione con  $\text{Ca}^{+2}$ ; tuttavia, il Cd può essere assorbito anche in ambiente basico in seguito alla formazione di complessi o chelati mobili. E' mobile a livello della pianta e viene facilmente trasportato per via xilematica in forma di complesso metallo-organico verso le porzioni aeree: i meccanismi di traslocazione sono probabilmente simili a quelli utilizzati per lo Zn (Kabata-Pendias, 2001). E' considerato un elemento fitotossico in quanto può modificare l'attività di vari enzimi, inibire la formazione di clorofilla e antociani, ritardare la crescita radicale (Baszynski *et al.*, 1980; Kabata-Pendias, 2001).

In varie piante di interesse alimentare sono riportati valori di concentrazione di Cd variabili tra 0.012-0.66 mg/kg p.s. ma su suoli contaminati sono raggiunti livelli molto maggiori (Kabata-Pendias, 2001).

Per l'uomo il Cd risulta molto tossico e probabilmente cancerogeno, viene inoltre facilmente bioaccumulato nella catena alimentare. Per le acqua potabili è stato fissato un limite massimo di concentrazione pari a 5  $\mu\text{g/L}$  (DL 31/01 e Direttiva CE 83/98). Per quanto riguarda il vino, non c'è un limite di legge a livello europeo, tuttavia l'OIV ha indicato un valore di riferimento pari a 10  $\mu\text{g/L}$  (OIV, 2005).

### *Afnio (Hf)*

Ha proprietà cristallografiche simili allo Zr ma è presente in concentrazioni minori. I range di concentrazioni nelle rocce e nel suolo sono rispettivamente pari a 0.1-10 e 1.8-20.8 mg/kg mentre per le piante sono riportati valori variabili tra 0.01 e 0.1 mg/kg e in genere inferiori a 1 mg/kg p.s. (Kabata-Pendias, 2001).

***Tantalio (Ta)***

Ha caratteristiche simili al Nb e presenta proprietà calcofile e litofile. E' presente soprattutto nelle rocce magmatiche acide e nei suoli da esse derivati. E' presente in ossidi in associazione a Nb, Ti e terre rare. E' poco mobile e solubile. Nei suoli sono riportate concentrazioni variabili tra 0.17 e 5.3 mg/kg mentre nelle piante sono in genere presenti meno di 6 µg/kg p.s. di Nb (Kabata-Pendias, 2001).

***Tungsteno (W)***

Presenta maggiori contenuti nelle rocce magmatiche acide e sedimentarie (1-2 mg/kg) che nelle rocce mafiche e calcaree (0.5-1.1 mg/kg; Kabata-Pendias, 2001). Ha un comportamento geochimico simile al Mo. Nei suoli sono normalmente riportati livelli di concentrazione variabili tra 0.5-5 mg/kg. E' stato riportato un assorbimento inferiore da parte delle piante cresciute su suoli acidi e questo indica che probabilmente la forma più facilmente assorbibile è quella anionica ( $WO_4^{-2}$ ; Wilson e Cline, 1966). Nelle piante sono presenti in genere <0.001-100 mg/kg p.s. Può avere un'azione antagonista sul Mo (Kabata-Pendias, 2001).

***Iridio (Ir)***

E' presente al livello della crosta terrestre in concentrazioni pari a 1 µg/kg mentre è concentrato nel nucleo della terra (insieme a Fe e Ni) e nelle meteoriti (Kabata-Pendias, 2001). Bowen (1979) riporta concentrazioni inferiori a 20 µg/kg nelle piante.

***Oro (Au)***

E' un elemento raro il cui contenuto nelle rocce varia tra 0.5 e 7 µg/kg. Nel suolo è presente, soprattutto in forma complessata a composti organici o chelanti, a livelli di concentrazione variabili tra 0.6 e 20 µg/kg (Govindaraju, 1994, Kabata-Pendias, 2001).

Le piante presentano contenuti pari a <1-22 µg/kg (Bowen, 1979; Kabata-Pendias, 2001).

## **Mercurio (Hg)**

### *Suolo*

Le rocce magmatiche risultano contenere basse concentrazioni di Hg (qualche decina di  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) mentre maggiori livelli sono presenti nei sedimenti argillosi e negli scisti (40-400  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , Kabata-Pendias, 2001). Il Hg ha proprietà calcofile e si lega fortemente allo S (il cinabro,  $\text{HgS}$ , è il minerale contenete Hg più comune). Può formare molte specie ioniche ma risulta in genere poco mobile ed è trattenuto dal suolo in forma di complesso organico.  $\text{Hg}^0$  e  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  sono volatili;  $\text{HgCl}_2$  e  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  sono facilmente solubili e la seconda è la specie dominante in soluzione acquosa a pH neutro mentre i complessi organici ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  e  $\text{CH}_3\text{HgS}^-$ ) sono forme poco mobili (Ebinghaus *et al.*, 1999). La presenza di sostanza organica nei suoli acidi e di argille o ossidi di Fe e Mn nei suoli a  $\text{pH} > 5.5$ , influenza fortemente il comportamento dell'Hg nel suolo. L'accumulo di Hg nel suolo è legato principalmente alla formazione di complessi organici e a processi di precipitazione mentre per la sua mobilizzazione sono necessari processi di dissoluzione e degradazione biochimica. A differenza degli altri metalli divalenti,  $\text{Hg}^{+2}$  risulta maggiormente adsorbito a pH acido (Sarkar *et al.*, 1999).

Le forme metilate sono facilmente assorbibili dalle piante e la metilazione è principalmente mediata dalle sostanze umiche. I microrganismi sono invece coinvolti nei processi di riduzione di  $\text{Hg}^{+2}$  con formazione di specie volatili ( $\text{Hg}^0$ ).

Il contenuto medio di Hg in suoli non contaminati è pari a 3.4-500  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Kabata-Pendias, 2001).

### *Piante*

Il Hg presente in soluzione viene facilmente assorbito e traslocato, in genere legato ad amminoacidi solforati, all'interno della pianta (Pais e Jones, 1997; Kabata-Pendias, 2001). Tuttavia, altri autori hanno osservato come la maggior parte del Hg venga accumulata a livello delle radici (Adriano, 2001). La pianta inoltre può assorbire direttamente i vapori di Hg (Browne e Fang, 1978). Il Hg risulta fitotossico: inibisce la fotosintesi, l'assorbimento di  $\text{K}^+$ , limita lo sviluppo radicale (Kabata-Pendias, 2001). In varie porzioni di piante di interesse agroalimentare sono stati misurati contenuti medi di Hg variabili tra 2.6 e 86  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s. ma in zone contaminate possono essere accumulati livelli maggiori fino a 3.5  $\text{mg}/\text{kg}$  (Shacklette *et al.*, 1978; Kabata-Pendias, 2001).

Il Hg è altamente tossico (neurotossico) per l'uomo soprattutto nella forma organica e tende a bioaccumularsi.



### 1.8.6. gruppo delle terre rare (REEs)

Tra gli altri elementi in traccia meno noti quelli appartenenti al gruppo delle terre rare stanno acquistando via via un maggiore interesse sia in campo agronomico-ambientale che per studi di tracciabilità. Questi elementi sono rilasciati nell'ambiente in seguito al loro utilizzo nell'industria elettronica (per la preparazione di fosfori rossi per TV-color, laser a infrarossi, vetri ottici, lampadine ad arco voltaico, produzione di particolari leghe, produzione di leghe piroforiche degli accendini...; Emsley, 2001) e, in particolari zone, come fertilizzanti ma, nonostante siano stati svolti vari studi, non è ancora ben noto il loro comportamento geochimico e biologico nel sistema suolo-pianta. La particolare similarità chimica tra gli elementi appartenenti al gruppo delle terre rare e la caratteristica composizione dei diversi tipi di terreno, riflesso della loro origine geologica, li rende potenzialmente ideali “marcatori di filiera” (Oddone *et al.*, 2006): vari studi sembrano indicare infatti che il loro profilo distributivo si riscontra con poche modificazioni nella crosta terrestre, nel suolo e nei vegetali su di esso cresciuti (Ichihashi *et al.*, 1992; Wang *et al.*, 1997; Liang *et al.*, 2005; Oddone *et al.*, 2006; Fang *et al.*, 2007b) anche se altri autori non hanno osservato l'esistenza di una relazione tra i contenuti nella pianta e nel rispettivo suolo o comunque hanno rilevato l'esistenza di un frazionamento dei vari elementi del gruppo durante l'assorbimento (Wytttenbach *et al.*, 1998; Rossi *et al.*, 2005).

#### ***Definizione e chimica del gruppo***

Per lantanidi o più correttamente lantanoidi si intendono i 14 elementi che seguono il lantanio (La) nella tavola periodica e che derivano dall'aggiunta progressiva degli elettroni 4f alla configurazione del La ( $[Xe]5d6s^2$ ). In genere si include in questo gruppo anche il lantanio stesso, considerato come il “prototipo” o capostipite della serie (Cotton e Wilkinson, 1984). Secondo la definizione della International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), i lantanidi, insieme a ittrio (Y) e scandio (Sc), costituiscono il gruppo delle terre rare, anche se spesso tutti questi termini sono usati come sinonimi. La lista degli elementi del gruppo delle terre rare insieme al loro numero atomico, peso atomico e raggio ionico vengono riportati in Tab. 1.8-1)

**Tab. 1.8-1 Principali caratteristiche chimico-fisiche delle terre rare (REEs), concentrazione media nella crosta terrestre (a: Lide, 1996) e range di concentrazione riscontrate in suoli e piante di diverso tipo e provenienza (b: Tyler e Olsson 2002; c: Kabata-Pendias 2001).**

elemento	sigla	numero atomico	peso atomico	raggio ione $M^{+3}$ (Å)	abbondanza nella crosta terrestre (mg/kg) <sup>a</sup>	range nei suoli (mg/kg) <sup>b</sup>	range nelle piante superiori terrestri ( $\mu\text{g/kg p.s.}$ ) <sup>c</sup>
scandio	Sc	21	45	0.745	22	---	2-630
ittrio	Y	39	89	0.920	33	4.9-17.6	10-3500
lantanio	La	57	139	1.061	39	5.5-33.2	0.4-15000
cerio	Ce	58	140	1.034	66.5	11-68	2-16000
praseodimio	Pr	59	141	1.013	9.2	1.3-7.5	1-300
neodimio	Nd	60	144	0.995	41.5	9.3-53	10-300
promezio	Pm	61	145	0.979	---	---	---
samario	Sm	62	150	0.964	7.05	0.9-4.6	0.2-800
europio	Eu	63	152	0.950	2	0.22-1	0.04-130
gadolinio	Gd	64	157	0.938	6.2	1.0-4.8	<2-500
terbio	Tb	65	159	0.923	1.2	0.15-0.65	0.1-120
disprosio	Dy	66	163	0.908	5.2	0.9-3.7	8.6-600
olmio	Ho	67	165	0.894	1.3	0.20-0.74	0.06-110
erbio	Er	68	167	0.881	3.5	0.63-2.2	0.5-380
tulio	Tm	69	169	0.869	0.52	0.09-0.33	0.2-70
itterbio	Yb	70	173	0.858	3.2	0.6-2.3	0.08-600
lutezio	Lu	71	175	0.848	0.8	0.09-0.34	0.01-60

Tutti questi elementi formano un gruppo molto omogeneo, più di altri gruppi come quello dei metalli alcalini o alcalino terrosi, con proprietà in genere molto simili: per questo sono utilizzati in studi geochimici come traccianti. Lo Sc, in realtà, ha un raggio ionico decisamente minore e un comportamento chimico intermedio tra quello tipico dei lantanidi e quello dell'alluminio. L'affinità delle proprietà chimiche di tali elementi risulta dall'uguaglianza della loro configurazione elettronica esterna, infatti gli elettroni dell'orbitale  $f$  sono più vicini al nucleo di quanto non lo siano quelli degli orbitali  $d$  e  $s$ . Le REEs sono fortemente elettropositive e formano soprattutto ioni  $M^{+3}$  anche se sono noti altri stati di ossidazione in genere però meno stabili. In particolare solo il Ce è stabile nello stato di ossidazione (IV) e solo Eu è stabile in soluzioni acquose allo stato di ossidazione (II) presentando caratteristiche simili agli ioni alcalino-terrosi e specialmente al  $Ba^{+2}$  (Cotton e Wilkinson, 1984).

La serie è caratterizzata dalla cosiddetta "contrazione lantanoidica" cioè da una continua diminuzione delle dimensioni degli atomi e ioni all'aumentare del numero atomico (Tab. 1.8-1) a causa di una non perfetta schermatura tra gli elettroni dello strato  $f$  (Cotton e Wilkinson, 1984). I lantanidi in genere vengono distinti in 2 o 3 gruppi: le terre rare "leggere" (LREEs) date dagli elementi con peso atomico minore (Sc, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu) più basiche e solubili e le terre rare "pesanti" (HREEs) date da Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y. L'Y, pur avendo un numero atomico pari a 89, ha un raggio ionico intermedio tra quelli del Tb e Dy e quindi caratteristiche più

simili alle HREEs. Talvolta viene distinto pure un terzo gruppo: quello delle terre rare “medie” (MREEs) comprendente Sm, Eu, Gd, Tb e Dy (Tyler, 2004a).

I lantanidi, in genere presenti nello stato +3 formano ossidi ( $M_2O_3$ ), simili agli ossidi di Ca, Sr e Ba, e possono formare carbonati, idrossidi, ossalati e fosfati insolubili. Possono dare complessi solubili in acqua con ligandi chelanti quali acido citrico, tartarico e vari amminoacidi.

### ***Distribuzione geologica e nel suolo***

Si chiamano terre rare in quanto si trovano in natura sottoforma di miscele di ossidi (anticamente chiamati “terre”) e in bassa concentrazione. In realtà non sono elementi particolarmente rari in natura, in varie regioni (es. Cina, Canada, Scandinavia, India, USA, Russia) si trovano infatti giacimenti dati da diversi minerali e soprattutto dalla monazite, un ortofosfato di lantanidi (Hu *et al.*, 2004). Sono presenti anche dispersi in più di 250 minerali accessori in tutti i tipi di rocce e soprattutto in graniti, pegmatiti, gneiss e altre rocce ignee e metamorfiche e nei sedimenti argillosi mentre concentrazioni minori sono riportate per le rocce ultramafiche e calcaree (Kabata-Pendias, 2001). Nella litosfera sono piuttosto abbondanti (con un contenuto medio pari allo 0.015%) più di altri elementi non considerati come rari e comunque più noti e studiati quali Sn, Co, Ag, As, Cd, Hg, Se e pari a Cu, Zn, Pb e Mo (Cotton e Wilkinson, 1984; Tyler, 2004a). La loro abbondanza media nella crosta terrestre evidenzia una caratteristica generale: il loro contenuto cala all’aumentare del peso atomico e, in accordo con la regola di Oddo-Harkins, gli elementi con numero atomico pari sono più frequenti del successivo elemento con numero atomico dispari (Oddo, 1914; Harkins 1917; Tab. 1.8-1). In genere, nei minerali, La, Ce, Pr e Nd costituiscono circa il 90% dei lantanidi totali. L’Eu, data la sua presenza come  $Eu^{+2}$ , è spesso abbondante nei minerali del gruppo del Ca. Il Pm non esiste in natura se non in ultratracce nei minerali di U come prodotto della fissione spontanea di  $^{238}U$  (Cotton e Wilinon, 1984).

In Tab.1.8-1 sono riportati i range di concentrazioni riscontrati in suoli di diverso tipo e provenienza, riportati da vari autori. La concentrazione e mobilità delle REEs nei suoli varia in base al materiale geologico parentale, ai processi pedologici, al contenuto in sostanza organica e argille, pH, Eh, presenza di acqua e al loro raggio ionico (Price *et al.*, 1991; Tyler 2004a).

In seguito ad una estrazione sequenziale di varie tipologie di suolo, Rossi *et al.* (2005) hanno quantificato il contenuto di REEs nelle diverse frazioni del suolo: la frazione solubile in acqua rappresenta meno dello 0.1% del contenuto totale. Seguono la frazione estraibile (<2.5%), quella legata alla sostanza organica (2-19%) e agli ossidi di Fe e Mn (con percentuali variabili tra il 5 e il 42%). Infine, la frazione residuale, ottenuta in seguito a digestione con HCl, HNO<sub>3</sub> e HF, contiene

la maggior parte delle REEs: dal 51 al 92% del totale a seconda del tipo di suolo e dell'elemento considerato. Questi risultati sono in linea con quanto riportato anche da Cao *et al.* (2000) e Aubert *et al.* (2004).

Per stabilire i contenuti di REEs biodisponibili del suolo, vari autori hanno utilizzato e confrontato diversi estraenti normalmente impiegati anche per lo studio di altri microelementi. Tra questi si possono ricordare CaCl<sub>2</sub>, DTPA, EDTA, acido acetico, miscele di acidi inorganici concentrati e recentemente miscele di acidi organici (Shan *et al.*, 2003; Feng *et al.*, 2005a e b; Fang *et al.*, 2007a e b; Rao *et al.*, 2008).

### ***Concentrazione e distribuzione nelle piante***

Fino a poco tempo fa le REEs non essendo classificate nè come elementi essenziali alla vita, nè come elementi tossici, non avevano ricevuto grande attenzione. Recentemente, la diffusione di tecniche analitiche adeguate ha facilitato sia l'indagine dei loro livelli di concentrazione nei suoli e nelle piante sia lo studio delle loro funzioni fisiologiche (Kabata-Pendias, 2001; Tyler, 2004a; Hu, 2004).

Le caratteristiche pedologiche e la presenza di agenti chelanti, influenzando il desorbimento delle REEs dal suolo, possono modificare l'assorbimento radicale (Yang *et al.*, 1999). Il tasso di assorbimento dal suolo risulta in genere maggiore del tasso di traslocazione verso gli apici (Hu *et al.*, 2002): nella pianta infatti si osservano quantità maggiori di REEs a livello delle radici e poi via via quantità minori nelle foglie, nei fusti, nei fiori e infine nei frutti (Li *et al.*, 1998; Cao *et al.*, 2000; Hu *et al.*, 2004). Nel grano sono riportati livelli maggiori nelle glume e nella pula rispetto al seme (Sun *et al.*, 1994). La traslocazione di questi cationi ad elevata carica sembra limitata, soprattutto a livello del floema (Ding *et al.*, 2006).

Nel caso di trattamenti fogliari con REEs, l'assunzione attraverso i tessuti delle foglie può risultare importante e anche maggiore e più veloce rispetto all'assorbimento dal suolo. In questo caso, la maggior quantità di lantanidi può essere concentrata a livello delle foglie (Wei, 2001).

I contenuti di REEs variano considerevolmente, anche di alcuni ordini di grandezza (da <1 a 15000 µg/kg p.s., Kabata-Pendias, 2001) nelle diverse specie e i livelli maggiori sono riportati per briofite e licheni ma soprattutto per le felci e le specie del genere *Carya* (*Juglandacee*) indicate come piante accumulatrici (Robinson *et al.*, 1958). In genere comunque, la maggior parte delle piante legnose, le specie erbacee e gli ortaggi di interesse commerciale, soprattutto a livello delle porzioni epigee, presentano livelli piuttosto bassi (Tab. 1.8-1).

Wytttenbach *et al.* (1994) hanno osservato che il contenuto di REEs negli aghi dell'abete rosso aumenta all'aumentare dell'età fogliare, come spesso succede per gli elementi non essenziali.

Nella pianta le REEs possono formare dei chelati con vari composti metabolici come proteine, acidi nucleici, amminoacidi, pigmenti e cellulosa (Hu *et al.*, 2004). La citolocalizzazione risulta importante in quanto legata alla funzione stessa delle REEs. Osservazioni al microscopio elettronico a trasmissione indicano come La e Nd non possano penetrare attraverso la membrana cellulare ma si aggregano sulla superficie esterna (Wei, 2001; Hu *et al.*, 2004). Al contrario, nel salice è stato evidenziato che il Ce può entrare nel citoplasma e risulta concentrato soprattutto a livello del nucleo (Hu *et al.*, 2004) mentre in mais il Gd è stato riscontrato, oltre che nello spazio extracellulare, anche nel citoplasma e nel vacuolo (Quiquampoix *et al.*, 1990).

### ***Aspetti fisiologici nelle piante ed importanza delle REEs in agricoltura***

Nonostante siano note interazioni tra le REEs e i sistemi biologici ci sono evidenze e studi contrastanti sull'importanza, meccanismi di azione eco-fisiologici, ruolo ed effetti biologici delle REEs negli organismi viventi (Tyler, 2004a). Molti studi sono stati effettuati in Cina dove, a causa della presenza di depositi e dell'intensa estrazione mineraria, è sorta la necessità di verificare l'esistenza di effetti ambientali e tossicologici di questi elementi. Questi lavori sono però spesso disponibili solo in lingua originale (cinese) e riportati in alcune reviews (Brown *et al.*, 1990a; Hu *et al.*, 2004; Tyler *et al.*, 2004a). Alcuni studi sembrano indicare che basse concentrazioni di REEs possono promuovere la crescita e la produzione di varie colture (Hu *et al.*, 2004).

Questi risultati hanno portato, in particolare nell'agricoltura cinese, ad un ampio utilizzo di fertilizzanti contenenti anche REEs a partire dagli anni '70 e, sempre in Cina, negli anni '80 è stato prodotto il primo fertilizzante commerciale a base di nitrati di La, Ce, Pr e Nd dal nome CHANGLE-REEs. Nel tempo la superficie, il numero di colture trattate e di prodotti utilizzati sono aumentati significativamente e questa pratica si è diffusa in parte anche in USA e nel Regno Unito (Hu *et al.*, 2004).

Molte altre ricerche non hanno evidenziato nessun particolare effetto sulla produzione dovuto alla presenza di REEs che, d'altra parte, come molti altri elementi pesanti, in alte concentrazioni possono risultare addirittura tossici per il metabolismo cellulare inibendo germinazione e crescita (Zhu, 1999; Tyler *et al.*, 2004a).

Il fatto che i diversi ricercatori abbiano ottenuto risultati anche contraddittori può essere dovuto all'utilizzo di fertilizzanti di vario tipo anche contenenti fonti azotate oltre alle REEs, allo studio di specie e ambienti diversi, all'utilizzo di metodi differenti (Tyler, 2004a): queste ricerche non

sembrano inoltre sempre verificabili e attendibili (White R, 2008, comunicazione personale, Convegno Terroir 2008, Nyon).

Vengono di seguito indicati più in dettaglio i principali ruoli ed effetti fisiologici delle REEs che sono stati riportati in letteratura:

- effetti sulla funzione del Ca. Le terre rare sembrano avere caratteristiche ed effetti simili a quelle del Ca: hanno raggi ionici paragonabili e sono localizzate negli stessi siti a livello della cellula (Hu *et al.*, 2004). Il  $\text{La}^{+3}$  può competere con i canali accettori del Ca a livello della membrana citoplasmatica, può sostituire il  $\text{Ca}^{+2}$  a livello dei siti di legame extracellulari o in molti enzimi che possono così mantenere la stessa attività oppure essere inibiti (Brown *et al.*, 1990a; Squier *et al.*, 1990; Rangel, 1994). In plantule di pisello è stato osservato che L'Eu può sostituire il Ca nella calmodulina che mantiene comunque la sua capacità di attivare la NAD-chinasi (Amann *et al.*, 1992).

- effetti sulla membrana citoplasmatica. Le REEs, similmente al Ca, presentano un effetto sulla stabilità e funzionalità della membrana citoplasmatica in particolare influenzandone la fluidità (Mikkelsen, 1976; Brown *et al.*, 1990a). In *Crotalaria luum* è stato osservato che La e Yb hanno un ruolo nel mantenimento dell'integrità della membrana plasmatica aumentando la resistenza della pianta alle basse temperature (Shen e Yan 2002). In grano è stato evidenziato un aumento della capacità della pianta a far fronte a stress osmotici dopo applicazione di  $\text{La}^{+3}$  (Zeng *et al.*, 1999).

- effetti sull'assorbimento e metabolismo degli altri elementi minerali. Le REEs influenzano in diversi modi l'assorbimento e i flussi di ioni (come  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , K, P) nelle cellule ma vari autori hanno riportato risultati contrastanti probabilmente a causa dei complessi fenomeni coinvolti e dei differenti metodi o specie utilizzate (Hu *et al.*, 2004).

- interazioni ormonali. Brown *et al.* (1990a) riportano che le REEs hanno un'azione sinergica con gli ormoni. Il trattamento con  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  determina un aumento dell'acido indolacetico in giovani plantule di grano. E' stato osservato che il  $\text{NdCl}_3$  applicato su colza favorisce la produzione di isopenteniladenina (una citochinina; Hu *et al.*, 2004).

- effetti sulla fotosintesi. Vari autori sottolineano come il trattamento con nitrati delle REEs favorisca la fotosintesi e la produttività delle piante. In particolare è stato riportato un aumento dell'assimilazione della  $\text{CO}_2$  dal 35.8 al 79.8% nella barbabietola da zucchero ed un aumento della

fotosintesi netta del 11.5-31.2% nella soia e in altre piante. Su riso l'applicazione di REEs porta ad un incremento della traslocazione dei prodotti della fotosintesi anche del 149%. Questi benefici effetti sarebbero dovuti ad un aumento dello sviluppo e del numero dei cloroplasti, del contenuto di clorofilla e dell'attività enzimatica, soprattutto dell' $Mg^{+2}$ -ATPasi. In particolare, in seguito a trattamenti con REEs e a seconda della specie (grano, colza, soia, mais, barbabietola da zucchero) sono riportati incrementi del contenuto di clorofilla variabili dal 5 al 40% (Hu *et al.*, 2004). Molte REEs, e in particolare La e Ce, come riportato per *Dicranopteris dichotoma* da Hong *et al.*, (1999), sarebbero legate alla clorofilla. In tabacco, l'uso di  $LaCl_3$  favorisce l'attivazione della Rubisco (Chen *et al.*, 2000).

- effetti sugli enzimi. Vari studi dimostrano come trattamenti con REEs possano influenzare l'attività enzimatica in diverse specie (Hu *et al.*, 2004). In particolare nella barbabietola da zucchero, dopo trattamento con REEs sono stati evidenziati, rispetto al controllo non trattato, un calo del contenuto del saccarosio e un aumento di glucosio e fruttosio come conseguenza del decremento dell'attività dell'enzima deputato alla sintesi del saccarosio. Applicazioni di REEs sia su semi che durante fioritura o maturazione in soia portano ad un aumento della nitrato deossidasi mentre in cotone è stato osservato un incremento della nitrato riduttasi (Hu *et al.* 2004).

- effetti sull'efficienza dell'utilizzo dell'acqua. L'applicazione di REEs sembra aumentare la resistenza della pianta alla siccità con un incremento della produzione in condizioni di stress idrico. I lantanidi infatti avrebbero la capacità di ridurre i danni alla membrana causati dalla mancanza di acqua (Hu *et al.*, 2004).

- effetti sulla germinazione e crescita. Come precedentemente accennato, in letteratura si trovano risultati discordanti sull'effetto delle REEs sulla crescita delle piante: presumibilmente, le terre rare, come altri microelementi, determinano effetti positivi a basse concentrazioni ma risultano tossiche se presenti in quantità elevate (Hu *et al.*, 2004). Già nel 1970 Pickard evidenziava che  $La^{+3}$  e  $Nd^{+3}$  inibivano l'elongazione del coleottilo in avena. Qualche anno dopo, invece, altri autori riportavano per il  $La^{+3}$  (in concentrazioni pari a 0.02-50 mmoli/L) un effetto stimolante sulla velocità di crescita del coleottilo (Harmet, 1979). La, Ce, Pr e Nd favoriscono la crescita radicale nella palma da cocco solo in basse concentrazioni mentre la inibiscono in concentrazioni elevate a causa di un calo nell'assorbimento di P e Zn da parte della pianta (Wahid *et al.*, 2000). Un gruppo di ricercatori cinesi ha mostrato che peso fresco, volume, lunghezza e area delle radici della colza aumentano in seguito a trattamento con una soluzione di  $Nd(NO_3)_3$  3  $\mu M$  ma calano utilizzando concentrazioni

maggiori, pari a 60  $\mu\text{M}$  (Hu *et al.*, 2004). Basse concentrazioni di Ce (0.088 mg/L) portano ad un aumento di circa 2 volte nella lunghezza radicale in mais; al contrario, a maggiori concentrazioni (1.7 mg/L) è stato osservato un calo (Diatloff *et al.*, 1995).

- effetti su produzione e qualità di alcune piante coltivate. In seguito a trattamenti con REEs sono stati riportati incrementi di produttività variabili dal 5 al 103% per varie colture tra cui barbabietola da zucchero, grano, colza, patata, soia, cotone, riso, mais, orzo, tabacco, cavolo. In particolare per la vite è riportato un aumento dell'8-12% (Hu *et al.*, 2004).

### **Relazione suolo-pianta**

In genere, come sopra descritto, il contenuto di REEs è decisamente superiore nel suolo rispetto alle piante; la frazione di ogni elemento assorbibile dalla pianta può essere indicata calcolando il fattore di trasferimento (transfer factor, TF), dato dal rapporto tra le concentrazioni nella pianta e nel suolo, espresse in peso secco. In vari studi su piante forestali questo rapporto per le REEs risulta pari a 0.04-0.1, con valori tendenzialmente minori all'aumentare del peso atomico (Markert e Li, 1991; Tyler 2004b). In altre specie vegetali sono riportati valori nettamente minori, circa  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  (Wyttenbach *et al.*, 1996; Uchida *et al.*, 2007). Tyler (2004b) ha riscontrato in *Fagus*, un valore di TF per Eu pari a circa 0.3, valore simile a quello dei cationi bivalenti.

La reazione del suolo influenza la biodisponibilità degli elementi: Diatloff *et al.* (1996) hanno misurato nella soluzione del suolo contenuti di REEs maggiori nel caso di suoli acidi che nei suoli ammendati con  $\text{CaCO}_3$  probabilmente perchè a pH acidi aumenta la solubilità di certi composti contenenti REEs quali fosfati, carbonati, ossidi e idrossidi. Tyler e Olsson, (2001b) hanno evidenziato una correlazione negativa tra la concentrazione di REEs nelle radici di *Agrostis capillaris* e il pH.

Vari studi mostrano delle somiglianze nelle proporzioni e nella distribuzione dei vari elementi della serie delle terre rare nelle piante e nei suoli ma altri autori riportano risultati opposti. In genere, piante cresciute su suoli più ricchi di REEs, presentano maggiori contenuti di terre rare come evidenziato da Wen *et al.*, (2001) in grano, riso e vari ortaggi. Wang *et al.* (1997), dopo aver studiato le relazioni tra i contenuti di REEs in 17 diverse specie vegetali e nei rispettivi suoli, affermano che in genere il profilo delle terre rare riscontrabile nelle piante riflette quello presente nel suolo. Tuttavia, ci sono casi di frazionamento con riduzione o arricchimento delle HREEs rispetto alle LREEs e casi di "anomali" assorbimenti di Ce e Eu (vedi sotto). Cao *et al.* (2000) riportano che i contenuti nelle frazioni solubili in acqua, scambiabile, legata ai carbonati e alla



sostanza organica ma non il contenuto totale del suolo sono significativamente correlati con le REEs assorbite da alfa-alfa (*Medicago sativa* L.) mentre i contenuti presenti in *Citrus* sembrano ben correlate al contenuto “pseudototale” misurabile nei rispettivi suoli di crescita della Florida (Wutscher e Perkins, 1993). L'estrazione del suolo rizosferico non seccato con una miscela di acidi organici a basso peso molecolare (acido acetico, formico, citrico e malico con concentrazione totale 10mM) permette di ottenere una soluzione la cui concentrazione di LREEs è ben correlata con il contenuto degli stessi elementi nelle piante di grano (Shan *et al.*, 2003). Alcuni studi mostrano come la frazione di REEs estratta con acido acetico possa essere correlabile al contenuto misurato nelle foglie di mais, riso e grano (Li *et al.*, 1998; Lu *et al.*, 2003). Per quest'ultima specie è stata evidenziata una buona correlazione anche con la concentrazione di REEs estraibili mediante  $\text{CaCl}_2$  (Lu *et al.*, 2003). Al contrario, recentemente Fang *et al.* (2007b) hanno riscontrato una correlazione significativa tra i contenuti di LREEs nelle piante di grano e negli estratti del suolo effettuati con DTPA e EDTA mentre acido acetico e  $\text{CaCl}_2$  non sembrano fornire utili indicazioni sulla frazione di LREEs assorbibili dalla pianta.

Wytenbach *et al.* (1998) non trovano relazioni tra i contenuti di REEs in 6 piante forestali e nel rispettivo suolo ma, mentre la concentrazione riscontrata in piante della stessa specie raccolte in siti differenti è diversa, il profilo di distribuzione dei vari elementi risulta simile.

### ***Anomalie del Ce e Eu***

Spesso, Eu e Ce, presenti non solo con stato di ossidazione +3 ma anche rispettivamente +2 e +4, presentano una diversa mobilità a livello del suolo e vengono quindi assorbiti dalla pianta e traslocati verso l'alto in modo differente rispetto alle altre REEs. Questo comportamento “anomalo” è ben evidenziabile analizzando il profilo dei contenuti delle REEs ordinate secondo numero atomico crescente dopo normalizzazione dei dati di concentrazione di ogni singola REEs rispetto alla concentrazione nota dello stesso elemento in un campione di riferimento. Tra questi materiali, i più utilizzati sono: una particolare classe di antiche meteoriti, le condriti, tradizionalmente usate negli studi geologici come campione “primordiale indifferenziato” (Masuda *et al.*, 1973); un campione di scisti detto Post Archean Australian Shale (PAAS; Taylor e McLennan, 1985) o la crosta terrestre (upper continental crust, UCC, Wytenbach, 1996). E' stato anche suggerito l'utilizzo del suolo del luogo in studio, quando disponibile. La normalizzazione permette di eliminare il tipico andamento “a dente di sega” dovuto all'effetto Oddo-Harkins evidenziando così il profilo (e eventuali anomalie) delle REEs del campione in studio. Se non ci sono frazionamenti tra suolo e pianta, quindi se non si hanno specifici assorbimenti, complessazioni o trasporti selettivi

di particolari elementi, il rapporto tra i dati normalizzati delle varie REEs deve essere pari o prossimo a 1. Valori significativamente maggiori o minori a 1 indicano la presenza di anomalie positive o negative. Molti autori hanno evidenziato l'esistenza di un'anomalia negativa del Ce in vari campioni vegetali indicando una difficoltà nell'assorbimento e traslocazione del Ce rispetto agli altri elementi probabilmente causato da una minor disponibilità e mobilità del  $Ce^{+4}$  (Wen *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 1997).

### **1.8.7. Attinidi (Th, U)**

Tra gli elementi della serie degli attinidi, solo Th e U presentano isotopi stabili e naturali. Attinio, protoattinio, nettunio e plutonio possono formarsi in seguito a reazioni nucleari naturali dell'U ma solo in piccolissima quantità. Th e U sono geochimicamente molto simili e sono quindi discussi nella stessa sezione.

Le rocce magmatiche acide e le rocce sedimentarie argillose o scistose contengono maggiori concentrazioni di Th e U (9.6-23 mg/kg) rispetto alle rocce magmatiche ultramafiche o calcaree (0.004-3.8 mg/kg; Kabata-Pendias, 2001). Presentano stato di ossidazione +4 o +6 e possono sostituire le REEs in vari minerali. Durante i processi di alterazione, il  $Th^{+4}$  è prontamente solubile ma anche facilmente adsorbito o precipitato mentre U tende a formare complessi, soprattutto organici, solubili e mobili. Gli attinidi sono preferenzialmente adsorbiti alla sostanza organica mentre la loro solubilizzazione è legata alla formazione di cationi idrati o alla presenza di acidi organici. Nei suoli sono riportate concentrazioni medie di Th e U pari rispettivamente a 3.4-10.5 mg/kg e 0.79-11 mg/kg.

La frazione solubile di Th e U sembra facilmente assorbibile dalle piante: piante cresciute in aree ricche di U accumulano maggiori concentrazioni di questi elementi nei loro tessuti. In genere le piante presentano <8 – 1300  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s. di Th e 5-60  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s. di U (Bowen, 1979; Kabata-Pendias, 2001).

### 1.8.8. Metalli pesanti nei suoli vitati e nella vite

Per questo gruppo di elementi non esiste una definizione univoca e universalmente accettata; comunemente vengono definiti come metalli pesanti gli elementi metallici caratterizzati da elevata densità ( $> 4\text{-}5 \text{ kg/m}^3$ ), presenza come cationi, bassa solubilità degli ioni idrati, alta tendenza a formare complessi, elevata affinità per i solfuri. Sono in gran parte elementi appartenenti al gruppo dei metalli di transizione (quali Al, Ag, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Hg, Ni, Pb, Cu, Sn, Tl, Ti, V, Zn) a cui sono aggiunti altri metalli come il Ba e spesso anche dei semimetalli o non metalli con proprietà simili come As, Sb, Bi, Se. Sono naturalmente presenti nella crosta terrestre in tracce (contenuti  $<0.1\%$ ), eccetto Fe, Al e Mn (Adriano, 2001).

Alcuni metalli pesanti quali, Zn, Se, Cr, risultano essenziali per gli organismi viventi se presenti in tracce ma, in eccesso, mostrano tossicità.

Il suolo, a differenza di altri compartimenti ambientali quali aria e acqua, è caratterizzato da un'elevata capacità tampone che permette di accumulare le sostanze inquinanti limitandone in parte gli effetti a breve termine; tale capacità è influenzata da vari parametri chimico-fisici del suolo, dalla concentrazione di inquinanti e dall'attività umana. I metalli pesanti nel suolo possono avere 2 origini: naturale (principalmente derivante dal substrato geologico) e antropica (soprattutto attività agricole, distribuzione di compost e attività industriali; Kabata-Pendias, 2001).

Risulta difficile stabilire un livello di concentrazione di sicurezza per i metalli pesanti nel suolo in quanto la loro pericolosità non dipende solo dalla concentrazione totale e dai tempi di esposizione ma varia in relazione alla concentrazione della frazione mobile e alla specie chimica presente: da queste caratteristiche dipendono sia l'assorbimento da parte delle colture sia la percolazione/infiltrazione verso le acque sotterranee (Adriano, 2001). E' stato osservato che gli elementi di origine antropogenica risultano più disponibili rispetto agli elementi di origine litogenica (legati alla geologia) o pedogenetica (Chlopecka, 1993, Kabata-Pendias, 2001). Le concentrazioni di alcuni metalli pesanti nel suolo sono state normate sia dalla comunità europea (Direttiva CE 278/86 e successive modifiche) sia a livello nazionale (DM 471/99 e successive modifiche DL 152/06; Tab. 1.8-2).

**Tab. 1.8-2. Valori limiti di concentrazione (mg/kg p.s.) di elementi nei suoli ad uso verde o residenziale e nei suoli ad uso commerciale/industriale (DM 471/99)**

sito	Sb	As	Be	Cd	Co	Cr	Cr (VI)	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	S	Tl	V	Zn
siti a uso verde pubblico, privato e residenziale	10	20	2	2	20	150	2	1	120	100	120	3	1	1	90	150
siti a uso commerciale e industriale	30	50	10	15	250	800	15	5	500	1000	600	15	350	10	250	1500

Numerose sono le ricerche effettuate sul contenuto dei principali metalli pesanti in suoli, foglie e uve provenienti anche da vigneti situati in zone altamente inquinate. In Tab. 1.8-3 sono riportati i valori indicati in alcune pubblicazioni.

Tra esse, uno studio piuttosto dettagliato è stato effettuato da un gruppo di ricerca bulgaro (Angelova e Ivanov, 1998; Angelova *et al.*, 1999a e b; Angelova *et al.*, 2001) in cui sono presentati i contenuti di Pb, Cd, Zn e Cu in suolo prelevato a diverse profondità, radici di vario diametro, foglie (peluria, lembi e piccioli), tralci, corteccia, bacche (semi, polpa, buccia e rachide) e vino di zone inquinate, altamente industrializzate e non. Gli autori hanno riscontrato un maggior contenuto di metalli pesanti nelle radici più giovani indicando una limitata traslocazione attraverso il sistema di conduzione fino alle porzioni radicali più vecchie. E' stato inoltre evidenziato un aumento del contenuto fogliare di Pb, Cd, e Zn durante la stagione (dalla fioritura alla maturazione tecnologica delle uve) con livelli di concentrazione 2-10 volte minori nei piccioli rispetto ai lembi caratterizzati da una maggiore area superficiale (e quindi maggiore capacità di intercettazione degli aerosol inquinanti).

Nelle zone inquinate i maggiori livelli di metalli pesanti non sembrano influenzare vigore e produzione delle viti ma è stata evidenziata una correlazione positiva tra il carico di gemme e l'accumulo di metalli nella bacca. I vini contengono livelli minori rispetto a quelli presenti nelle uve grazie alla precipitazione di questi elementi nei sedimenti durante la fermentazione, inoltre, il lavaggio delle uve prima della vinificazione porta ad un significativo decremento di Pb, Cd, Zn e Cu nel prodotto finale.

Tesseidre *et al.* (1993) hanno osservato come il contenuto "interno", endogeno di Pb della foglia sia influenzato in parte dalla cultivar in studio ma soprattutto dal tipo di suolo: viti coltivate su suoli uraniferi o acidi, rispetto a suoli calcarei, presentano contenuti fogliari circa doppi (circa 1100 contro 635 µg/kg). Il Pb viene inoltre accumulato più nelle radici e nel legno, che nelle foglie e ancora meno nelle bacche.

Nelle uve sono stati quantificati livelli di Cr pari a 2.4-64.6 µg/kg con valori significativamente maggiori nelle varietà a bacca rossa, come tra l'altro riportato anche per i vini (Cabrera-Vique *et al.*, 1997). Per quanto riguarda Ni, Cd e Pb vari studi hanno trovato una relazione tra i contenuti in foglie e frutti e la distanza del vigneto dalla strada (Pertoldi Marletta *et al.*, 1986; Favretto *et al.*, 1986; Pertoldi Marletta e Procida, 1996). Attualmente, in alcuni Paesi, la messa al bando della benzina addizionata al Pb ha portato ad un decremento dei livelli di questo metallo nell'ambiente. Oltre all'inquinamento industriale osservato in varie ricerche, nei vigneti si ha un continuo accumulo di Cu per il prolungato e intenso utilizzo di fungicidi a base di questo elemento: in alcune

zone viticole sono stati riportati contenuti in Cu nel suolo anche superiori a 1000 mg/kg (Fregoni e Bavaresco, 1984).

**Tab. 1.8-3 Contenuti di alcuni metalli pesanti in suoli, foglie e uve; fonti varie**

elemento	Pb	Zn	Cd	Fe	Cr	Ni	Cu	Co	Mn	V	As	Hg	Sn	Al	Ag
foglie <sup>a</sup> (mg/kg)				170-419					48-631						
foglie <sup>b</sup> (mg/kg)	0.9688														
foglie lavate <sup>b</sup> (mg/kg)	0.6988														
uve <sup>c</sup> (mg/kg)	0.0633														
uve lavate <sup>c</sup> (mg/kg)	0.0582														
uve <sup>d</sup> (mg/kg)	0.19-0.67		0.011-0.038		0.05-0.18	0.15-0.45									
foglie <sup>e</sup> (mg/kg)	2.22	25.9	0.05		0.47	0.99	267								
suolo <sup>f</sup> (mg/kg) 0-40 cm	14.3-74.8	54-249	0.3-2.5				27.1-72.3								
foglie (lambi) <sup>f</sup> (mg/kg)	11-50*	16-152	0.3-1.6*				19.6-806								
foglie (lambi) lavate <sup>f</sup> (mg/kg)	6.1-27.4*	9-89	0.2-0.9*				10-496								
bucchie <sup>f</sup> (mg/kg)	0.6-2.3	2.4-4.2	0.2-0.4*				2.3-4.8								
bucchie lavate <sup>f</sup> (mg/kg)	0.4-1.5	1.6-3.3	<0.2*				1.9-3.1								
semi <sup>f</sup> (mg/kg)	1.4-2.6	4.0-23.8	0.2-0.3*				4.2-16.6								
semi di uve lavate <sup>f</sup> (mg/kg)	1.3-2.6	3.9-23.1	<0.2*				4.1-16.4								
polpa <sup>f</sup> (mg/kg)	0.6-1.1*	0.5-2.3	<0.2*				0.3-2.1								
polpa di uve lavate <sup>f</sup> (mg/kg)	0.4-1.0*	0.5-2.2	<0.2*				0.3-2.2								
suolo <sup>g</sup> (mg/kg)	26.6	116.8		44000	153.4	18.6	56.3		1399	90.1	15.1				
uve <sup>g</sup> (mg/kg)	0.0029	0.0144		0.0199	0.0874	0.0019	0.1336		0.0809	0.0030	0.0005				
suolo contaminato <sup>h</sup> (mg/kg)	104	63.1	3.52	7484	35	308	24.2	15.2	1014						
uve di zone contaminate <sup>h</sup> (mg/kg)	7.09	30.3	0.24	29.7	1.72	2.98	4.24	1.63	6.52						
foglie lavate <sup>i</sup> (mg/kg)	0.86-2.65					9.54-11.82						0.06-0.32			
uve lavate <sup>i</sup> (mg/kg)	1.22-1.81					1.77-2.16						0.13-0.30			
foglie lavate <sup>m</sup> (mg/kg)					0.85		8.43				0.21				
uve lavate <sup>m</sup> (mg/kg)					0.56-0.65		9.91-13.84				0.07				
uve <sup>n</sup> (mg/kg)	0.13-0.31		0.014-0.049							0.020-0.065	0.39-0.73		0.41-1.29	0.22-5.97	<DL - 0.066

<sup>a</sup> Fregoni e Scienza, 1975

<sup>b</sup> Tesseidre et al., 1993, valori medi

<sup>c</sup> Tesseidre et al., 1994, valori medi

<sup>d</sup> Pertoldi Marletta e Procida, 1996, valori medi, zone inquinate e non

<sup>e</sup> Pinamonti et al., 1999

<sup>f</sup> Angelova et al., 2001; min-max dei valori medi in zone industrializzate e non.

<sup>g</sup> Orescanin et al., 2003, valori medi

<sup>h</sup> Tokalioglu et al., 2004

<sup>i</sup> Todic et al., 2006; valori medi di aree inquinate e non

<sup>m</sup> Ko et al., 2007; valori medi

<sup>n</sup> Larcher e Nicolini, 2008, intervallo min-max

\* solo aree inquinate

## **1.9. TECNICHE DI ANALISI DEI METALLI IN TRACCIA**

Attualmente in campo agronomico/ambientale la composizione minerale viene determinata utilizzando principalmente 6 tecniche analitiche:

- Attivazione neutronica (NA)
- Sincrotrone con fluorescenza a raggi X (SXRF)
- Emissione di raggi X indotta da protoni (PIXE)
- Spettrometria di assorbimento atomico (AAS)
- Spettrometria in emissione atomica con sorgente al plasma accoppiata induttivamente (ICP-AES)
- Spettrometria di massa con sorgente al plasma accoppiata induttivamente (ICP-MS)

Le prime 3 tecniche in elenco sono dette tecniche dirette e permettono di analizzare il campione nel loro stato naturale in contrapposizione agli altri metodi che richiedono una preventiva mineralizzazione e dissoluzione del campione. La scelta tra esse dipende da costi, tempi di analisi, tipo di campioni analizzati, sensibilità ed elementi richiesti (Ayrault, 2005).

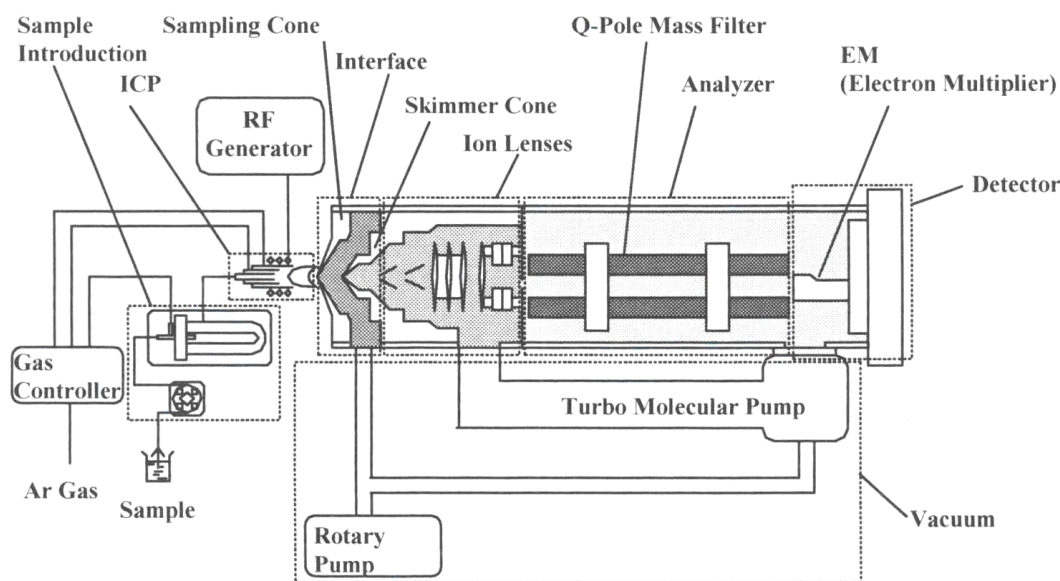
La spettrometria di massa con sorgente al plasma accoppiato induttivamente è una soluzione tecnica innovativa e versatile dalle elevate prestazioni caratterizzata da una grande sensibilità necessaria all'analisi di elementi in ultratraccia anche in matrici vegetali (sono quantificabili livelli pari a qualche ng/L in matrici semplici) e buona velocità di analisi.

### **1.9.1. Tecnica ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)**

Le tecniche ICP si basano sulla presenza di una sorgente al plasma accoppiata induttivamente in cui il campione viene atomizzato ad una temperatura che può arrivare a 10000 K. La sorgente al plasma offre una serie di vantaggi rispetto ai metodi a fiamma ed a fornello tra i quali un'atomizzazione più completa e meno soggetta ad interferenze chimiche, dovuta all'elevata temperatura raggiunta dal plasma, ed intervalli operativi di linearità di concentrazione di parecchi ordini di grandezza (nominalmente anche fino a 9).

In Fig.1.9-1 vengono schematizzati i principali componenti di uno spettrometro ICP-MS.

Fig. 1.9-1 diagramma schematico di un ICP-MS



In breve, il campione viene aspirato da un opportuno sistema di pompe peristaltiche e reso allo stato di aerosol a livello del nebulizzatore. Successivamente il nebulizzato trasportato dal gas carrier (Ar), passa all'interno della torcia dove grazie alla presenza di un gas argon allo stato di plasma, viene atomizzato e ionizzato. Il fascio di ioni così ottenuto viene focalizzato tramite un sistema di lenti elettrostatiche e portato a livello del quadrupolo (o separatore di masse) dove avviene la separazione degli ioni in analisi in funzione del rapporto massa/carica ( $m/z$ ). Il separatore di masse opera in condizioni di vuoto abbastanza spinte (circa  $10^{-5}$  torr) per evitare che il percorso degli ioni venga alterato da urti con molecole di aria. Infine il rivelatore converte il flusso di ioni in un segnale elettrico che può essere elaborato (Agilent, 2005).

Lo strumento utilizzato è provvisto di una cella di reazione/collisione (ORS, octopole reaction system) per la rimozione delle principali specie interferenti.

Si tratta di una cella a livello della quale può essere fatto fluire del gas  $H_2$  o  $He$  che, rispettivamente in seguito a reazione o collisione, permette di eliminare specie interferenti come  $Ar^+$ , ioni poliatomici, ossidi o ioni dotati di doppia carica. Questi interferenti, quando dotati di un valore del rapporto  $m/z$  pari a quello della specie in analisi, potrebbero impedirne la quantificazione o comunque portare ad un peggioramento del limite di rilevamento.

## **1.10. TRACCIABILITÀ GEOGRAFICA DEI PRODOTTI AGRO-ALIMENTARI E DEL VINO**

Per tracciabilità geografica di un prodotto si intende l'individuazione della zona di origine del prodotto stesso grazie allo studio delle sue caratteristiche chimico-fisiche. Questo studio si basa sul presupposto che la composizione (es. isotopi stabili leggeri, elementi minerali, composti organici) di un alimento derivi almeno in parte dalle caratteristiche della zona di origine (es. posizione geografica, contenuto di elementi del suolo) a loro volta influenzate dalla geologia e/o dalle condizioni climatiche.

La possibilità di determinare oggettivamente l'origine geografica di un prodotto è molto importante dal punto di vista commerciale per la caratterizzazione e la protezione di prodotti certificati quali i prodotti DOP, DOC, DOCG, il cui valore aggiunto è in parte dovuto proprio alla specifica zona di origine/produzione. Lo scopo finale è sia quello di difendere gli interessi dei produttori sia quello di garantire i consumatori.

Varie determinazioni analitiche, singolarmente ma soprattutto in combinazione tra loro, permettono di caratterizzare geograficamente i prodotti agro-alimentari (Dennis e Ashurst, 1996). Tra queste, l'analisi dei rapporti degli isotopi stabili di bioelementi leggeri (H, C, O, N, S) è la più efficace e utilizzata (Kelly *et al.*, 2005) ma anche le analisi dei minerali in traccia e dei rapporti degli isotopi pesanti (Sr e Pb) sembrano molto promettenti (Day *et al.*, 1994; Almeida e Vasconcelos, 2003; Larcher e Nicolini, 2008). Sono utili anche le caratterizzazioni di composti organici che permettono di ottenere informazioni sul profilo aromatico, amminoacidico, polifenolico (Medina e Van Zeller, 1984; Garcia-Jares *et al.*, 1995). In letteratura si trovano vari studi di tracciabilità su diversi prodotti alimentari ma soprattutto sul vino in quanto merce di grandissimo impatto commerciale (Medina, 1996).

In genere si assume che il contenuto degli elementi minerali in traccia dei prodotti agro-alimentari derivi in gran parte dal contenuto presente nel suolo di coltivazione oltre che dall'abilità di assorbimento delle singole specie vegetali. Nel caso di prodotti lavorati esiste poi un significativo contributo dovuto ai sistemi di produzione, all'aggiunta di additivi, all'utilizzo di particolari attrezzature, allo stoccaggio.... Per quanto riguarda in particolare il vino, vari studi indicano come il contenuto originale (o primario) di alcuni microelementi ed elementi in traccia possa essere modificato in seguito all'utilizzo di vari processi enologici, quali ad esempio la filtrazione, l'impiego di bentoniti, l'utilizzo di scorze di lievito, interferendo nella possibilità di utilizzare questi parametri ai fini della determinazione della zona di origine (Eschnauer *et al.*, 1989; Jakubowski *et*



*al.*, 1999; Castineira Gomez *et al.*, 2004; Nicolini *et al.*, 2004; Mihucz *et al.*, 2006; Tatár *et al.*, 2007; Larcher e Nicolini, 2008).

Purtroppo, non sembra possibile determinare un certo numero di elementi universalmente utilizzabili ai fini della tracciabilità: nei diversi specifici casi, i modelli statistici individuano come discriminanti parametri diversi.

Tra gli elementi minerali in traccia, il gruppo delle terre rare, avendo un comportamento chimico molto omogeneo, è considerato come un gruppo di elementi ideale ai fini della tracciabilità in quanto non si dovrebbero presentare problemi di frazionamenti. In realtà, vari autori, pur riconoscendo in genere che il profilo delle REEs presente nelle piante riflette quello riscontrabile nel rispettivo suolo, evidenziano fenomeni di arricchimento o impoverimento di alcuni elementi. Alcune ricerche hanno evidenziato come il profilo delle REEs permetta di distinguere vini prodotti in regioni diverse (McCurdy *et al.*, 1992; Augagneur *et al.*, 1996). Tuttavia, le REEs, più di altri elementi, sembrano soffrire di contaminazioni in seguito all'utilizzo di varie tecniche enologiche. Diversi autori, studiando l'influenza dei processi di chiarificazione, filtrazione e stoccaggio su vini hanno osservato variazioni nel pattern delle REEs: vini provenienti dalla stessa regione possono mostrare profili di distribuzione diversi in relazione alle diverse pratiche enologiche utilizzate (Rossano *et al.*, 2007). Anche i diversi tipi di bentonite portano a variazioni di concentrazione e di profilo compositivo, peraltro di diversa – talvolta trascurabile - intensità in relazione al tipo di prodotto e alle dosi di utilizzo (Nicolini *et al.*, 2004; Mihucz *et al.*, 2006).

In letteratura si trovano vari esempi in cui l'analisi degli elementi minerali, ed anche delle terre rare, seguita da una adeguata elaborazione statistica multivariata, permette di discriminare vini (spesso con denominazione di origine) prodotti in zone distinte (Siegmond e Bächmann, 1978; Latorre *et al.*, 1994; Augagneur *et al.*, 1996; Baxter *et al.*, 1997; Frias *et al.*, 2001; Barbaste *et al.*, 2002; Jos *et al.*, 2004; Larcher e Nicolini, 2008).

Poche sono invece le ricerche volte allo studio dell'intera filiera di produzione, dal suolo alla pianta, uva e fino al vino che permettano di verificare il presupposto iniziale della tracciabilità cioè l'esistenza di una relazione tra la composizione minerale del suolo e quella dell'uva.

Greenough *et al.*, (1997) hanno mostrato come vini canadesi prodotti a partire da uve raccolte in diversi vigneti possano essere raggruppati, grazie all'analisi del contenuto minerale, sia in base alla colore della bacca (rossa o bianca) sia in base al vigneto di provenienza che all'azienda vinicola ma non in base alla varietà di uva. Gli autori evidenziano come vini prodotti da aziende diverse a partire da uve raccolte in zone vicine siano più simili che non vini prodotti nella stessa azienda a partire da uve raccolte in vigneti diversi. In genere la composizione minerale (contenuto totale) dei

suoli raccolti nella stessa zona è simile ma gli autori non hanno potuto trovare una relazione diretta tra la concentrazione nel suolo e nel vino.

L'analisi di 47 elementi minerali in campioni di suolo, uva, mosto prelevato in vari stadi del processo di fermentazione e vino finito ha permesso ad Almeida e Vasconcelos (2003) di descrivere la variazione della composizione multielementare durante tutto il processo produttivo del vino. Gli autori riportano l'esistenza di una buona correlazione tra il profilo compositivo del succo d'uva e del vino mentre è possibile evidenziare una correlazione significativa tra la composizione del vino (o dell'uva) e del suolo solo escludendo dall'elaborazione statistica alcuni elementi (Fe, Ca, Al). I contenuti di Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn del suolo estratto con EDTA sono correlati ai rispettivi contenuti nel vino o nel succo d'uva (Almeida e Vasconcelos, 2003).

Orescanin *et al.* (2003) hanno riscontrato l'esistenza di una buona correlazione tra la concentrazione di V, Mn, Fe, Cu, Zn e Pb nelle uve e nei rispettivi suoli. Al contrario, Taylor *et al.* (2003), pur potendo discriminare vini prodotti in 2 diverse regioni canadesi in base al contenuto di U, V, Al, Sb, Co, Zn, Sr, Rb, Mo e Mn, non hanno osservato una correlazione significativa tra i contenuti del suolo totale misurato mediante raggi X e dei vini.

Kment *et al.* (2005) hanno analizzato il contenuto di 27 elementi minerali nei vini e nei suoli di 6 aree viticole della Repubblica Ceca: la successiva elaborazione statistica mediante cluster analysis permette di raggruppare i suoli o i vini prodotti all'interno di ogni area ma i raggruppamenti individuati nel caso dei vini non seguono i gruppi distinti in base alla composizione dei suoli indicando che il profilo minerale del prodotto finale è influenzato non solo dal contenuto del suolo ma anche dalle pratiche enologiche.

Recentemente, Oddone *et al.* (2007) hanno evidenziato come il profilo compositivo delle REEs si mantenga inalterato nel terreno, nell'uva e nel mosto. Lo stesso profilo può essere riscontrato anche nel vino per quanto riguarda le terre rare a minor peso atomico ma non per gli elementi più pesanti.

Industrialmente, le logiche della tracciabilità geografica sono state peraltro applicate solo marginalmente o per nulla all'uva come tale, ai succhi o ai mosti probabilmente anche per il minor interesse commerciale di tali produzioni.

## 2. OBBIETTIVI

Per la maggior parte dei 90 elementi naturali presenti nel sistema suolo-pianta risultano ancora attualmente poco noti sia il ruolo biologico che i livelli di concentrazione nelle piante. In particolare in *Vitis vinifera* L. risultano ben conosciuti i contenuti e il significato fisiologico dei macroelementi e dei principali microelementi con valore nutrizionale (P, K, Mg, Ca, Fe, Mn, Zn, Cu, B, Mo, Na, Co). Sono pure stati studiati i livelli e gli effetti fisiologici dei metalli pesanti (tra cui Ni, Pb, Cr, Cd). Gli altri elementi, generalmente presenti in basse concentrazioni (elementi in traccia e ultratraccia), sono invece stati analizzati quasi esclusivamente nei vini. L'analisi del profilo degli elementi minerali è una tecnica promettente per la determinazione dell'origine geografica di vari prodotti agro-alimentari. Gli studi di tracciabilità si basano sul presupposto che il contenuto minerale delle piante rifletta il contenuto riscontrabile nel rispettivo suolo di crescita e che questo possa essere trasferito con poche variazioni al prodotto finito (vino). Tuttavia, raramente questo presupposto è stato verificato studiando l'intera filiera suolo-vino. In particolare, risultano scarse le informazioni circa i contenuti della maggior parte degli elementi minerali nella pianta e soprattutto nelle uve, conoscenze di base per successive ricerche fisiologiche ed enologiche.

Recentemente sono state rese disponibili tecniche analitiche sofisticate quali la spettrometria di massa (ICP-MS) per l'analisi di numerosi elementi minerali presenti anche in bassissime concentrazioni (frazioni di  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ).

Questa ricerca si propone di:

- ottimizzare i metodi di preparazione e analisi mediante spettrometria di massa per le diverse tipologie di campioni considerati
- descrivere i contenuti di più di 50 elementi minerali in diverse porzioni della vite (foglie, essudato xilematico, bacche) e nei rispettivi suoli di coltivazione, ponendo maggiore attenzione al contenuto degli elementi in traccia e ultratraccia e in particolare agli elementi del gruppo delle terre rare per i quali sono molto scarsi o assenti i dati bibliografici.
- studiare la cinetica di accumulo dei vari elementi minerali durante lo sviluppo e la maturazione della bacca e analizzare la loro localizzazione nelle diverse porzioni dell'acino a maturazione.

- verificare l'esistenza di una correlazione tra il contenuto degli elementi nel suolo (estratto con diversi metodi chimici messi tra loro a confronto) e nella bacca al fine di verificare la possibilità della tracciabilità geografica del prodotto uva.

In dettaglio, lo studio si articola nelle seguenti parti principali:

- messa a punto e verifica dei metodi utilizzati nella preparazione e analisi degli elementi in traccia dei campioni
- descrizione dei contenuti degli elementi in traccia nel suolo, nell'acqua circolante del suolo, nelle foglie, nell'essudato xilematico e nelle bacche
- descrizione della variazione dei contenuti degli elementi minerali nelle foglie durante la stagione vegetativa
- studio della ripartizione degli elementi minerali nelle diverse parti della bacca a maturazione tecnologica
- studio e modellizzazione delle cinetiche di accumulo degli elementi minerali nelle bacche durante lo sviluppo e la maturazione
- studio del trasferimento degli elementi minerali dal suolo alle foglie e alle bacche mediante il calcolo del fattore di trasferimento (TF)
- valutazione dell'incidenza della variabilità annuale sulla composizione delle foglie e delle bacche
- verifica delle correlazioni tra i contenuti degli elementi minerali nelle bacche e nei suoli estratti utilizzando diversi metodi chimici
- sviluppo di un modello di regressione per la tracciabilità geografica dell'uva.

### 3. MATERIALI E METODI

La preparazione dei campioni e le analisi sono state effettuate presso i laboratori della Fondazione E. Mach - Istituto Agrario di San Michele all'Adige (IASMA) ad eccezione delle analisi quantitative e qualitative delle sostanze umiche sui campioni di suolo raccolti nei vigneti SM e MT e delle analisi, mediante ICP-OES degli ioni di scambio negli estratti con  $\text{BaCl}_2$  dei suoli a pH acido che sono state realizzate presso il laboratorio di pedologia dell'Università di Padova rispettivamente dalla dott.ssa Arianna Bozzolo e dal dott. Massimo Cagnin.

Per le analisi chimico-fisiche del suolo sono stati in gran parte utilizzati i metodi ufficiali riportati nel DM 185/99 e successive modifiche (Decreto 25 marzo 2002), eventualmente con qualche variazione come specificato nei successivi paragrafi. Per le estrazioni del suolo sono stati impiegati i metodi ufficiali ISO, SSIR o riportati nel DM185/99. Per l'estrazione mediante acido citrico si è fatto riferimento al metodo pubblicato da Shan *et al.* (2003) parzialmente modificato in base alle prove effettuate nel presente studio.

Tutti i materiali (vias, puntali, matracci, beute....) utilizzati nella preparazione dei campioni da sottoporre all'analisi degli elementi minerali in traccia sono stati preventivamente lavati con una soluzione di  $\text{HNO}_3$  al 5% e risciacquati con acqua ultrapura. La lista dei materiali e reagenti utilizzati è riportata in allegato 1.

#### 3.1. MESSA A PUNTO E VERIFICA DEI METODI UTILIZZATI

##### *Raccolta dei campioni*

Nel corso del primo anno (2006), prima dell'analisi dei campioni sperimentali, sono stati raccolti dei campioni di suolo, foglie e uva da utilizzare nella messa a punto e verifica dei metodi di preparazione (lavaggio, omogenizzazione e mineralizzazione) dei campioni vegetali e di estrazione del suolo con acidi organici. I metodi abitualmente utilizzati presso il laboratorio di IASMA per la preparazione e analisi di elementi minerali in alimenti e vegetali sono stati adattati alle matrici considerate in questo studio come di seguito dettagliato.

### 3.1.1. Verifica dell'efficienza del lavaggio dei campioni vegetali

#### *Bacche*

Per verificare l'efficacia del lavaggio sono state effettuate 2 prove:

-prova 1: lavaggio sequenziale "automatico" (metodo 1)

3 campioni (ognuno dato da 50 bacche) raccolti in 3 diversi vigneti caratterizzati da un differente grado di contaminazione dovuto a trattamenti antiparassitari e polveri, sono stati lavati con 50 ml di soluzione di HNO<sub>3</sub> all'1% per 3 volte consecutive. In dettaglio, le bacche sono state poste in un barattolo, aggiunte della soluzione di lavaggio e sistemate su un agitatore a capovolgimento per 5 minuti. Le 3 frazioni delle soluzioni di lavaggio sono state separatamente raccolte e analizzate mediante spettrometria di massa con sorgente al plasma accoppiata induttivamente (ICP-MS, come specificato nel cap. 3.5) per determinare il contenuto degli elementi minerali.

Con la formula sotto riportata è possibile calcolare quanto il residuo eventualmente lasciato sulla bacca dopo il lavaggio (e quindi quantificato erroneamente come contenuto endogeno) possa influire percentualmente sull'analisi dei campioni vegetali:

$$(C_{est} / 100 \times (100 - a)) / C_{int} \times 100$$

dove  $C_{est}$  è il contenuto esterno o esogeno (dato dalla somma dei contenuti quantificati nelle 3 soluzioni di lavaggio)

$a$  è la percentuale di inquinante rimossa dal lavaggio (o dal primo lavaggio)

$C_{int}$  è il contenuto interno o endogeno totale della bacca o della buccia

-prova 2: lavaggio manuale (metodo 2)

2 campioni di 50 bacche sono stati raccolti in 2 diversi vigneti, uno su substrato acido e l'altro basico. Le bacche (3 repliche per ogni campione) sono state poste in una vaschetta in plastica, aggiunte di circa 500 ml di soluzione di HNO<sub>3</sub> all'1% e delicatamente strofinate manualmente per circa 5 minuti facendo attenzione a non ledere la buccia per evitare la fuoriuscita del succo e infine sciacquate con abbondante acqua ultrapura. Non essendo possibile quantificare il contenuto di elementi minerali su questa soluzione di lavaggio che risulta troppo diluita, per poter confrontare i 2 sistemi di lavaggio si è operato come di seguito descritto. Il campione di bacche, dopo il lavaggio manuale, è stato posto in un barattolo, aggiunto di 50 ml di soluzione di HNO<sub>3</sub> 1% e lavato come descritto nel primo step della prova 1. Questa soluzione è stata infine analizzata mediante ICP-MS e il contenuto in essa rilevato è stato confrontato con quello presente nella 3° soluzione di lavaggio ottenuta con il lavaggio sequenziale (metodo 1).

La presenza di eventuali differenze statisticamente significative tra le 2 soluzioni è stata analizzata mediante il test t di Student.

### ***Foglie***

Presso il laboratorio di analisi IASMA, prima dell'analisi degli elementi minerali, i campioni vegetali sono solitamente lavati con una soluzione di acido citrico allo 0.2%. E' stata quindi verificata l'efficacia di questo metodo di lavaggio nella rimozione dei contaminanti.

Similmente a quanto fatto nel caso delle bacche, anche per le foglie sono stati prelevati dei campioni ognuno dato da 5 foglie che sono state lavate per 3 volte consecutive con 100 ml di soluzione di acido citrico 0.2%. L'efficienza di questo lavaggio sequenziale è stata confrontata con un lavaggio manuale in cui il campione, posto in una vaschetta contenente acido citrico 0.2%, è stato delicatamente strofinato e infine sciacquato con acqua ultrapura.

Il contenuto degli elementi minerali presente nelle soluzioni di lavaggio è stato analizzato mediante ICP-MS come specificato nel cap. 3.5.

### **3.1.2. Verifica della cessione di elementi contaminanti in seguito all'utilizzo dell'ultra-turrax e di filtri**

#### ***Ultra-turrax***

Tre campioni rispettivamente da 20, 40 e 60 ml di acqua mQ sono stati sottoposti all'azione dell'ultra-turrax per 5 minuti. La testa dello strumento era stata preventivamente lavata con acido citrico allo 0.2% e risciacquata con acqua mQ. Le 3 soluzioni sono state analizzate mediante ICP-MS per quantificare il contenuto di elementi minerali rilasciati dalla testa in acciaio.

#### ***Filtri***

Per verificare l'eventuale cessione di elementi in tracce durante le operazioni di filtrazione dei campioni prima dell'analisi, sono stati testati 5 tipi di filtri: 2 filtri di carta in genere utilizzati per la filtrazione degli estratti di suolo (filtri di carta a pieghe, filtri di carta whatman 40) e 3 filtri-cartuccia per siringa utilizzabili anche per la filtrazione dei campioni vegetali mineralizzati (filtri in acetato di cellulosa (AC) 0.45 µm, filtri in PVDF 0.45 µm e filtri in PTFE 0.45 µm).

Sono stati filtrati dei “bianchi campione” dati da una soluzione di HNO<sub>3</sub> all’1%. Il campione (10 ml), scartate le prime gocce di filtrato, è stato raccolto in vials di polipropilene per la successiva analisi con ICP-MS (cap. 3.5). La preparazione e l’analisi sono state ripetute in triplo.

### 3.1.3. Ottimizzazione del metodo di mineralizzazione dei campioni vegetali

Per le successive prove di mineralizzazione, un campione di 200 bacche, lavate con una soluzione di HNO<sub>3</sub> all’1%, è stato suddiviso in 2 sub-campioni: 100 bacche sono state omogeneizzate per 5 minuti utilizzando un ultra-turrax preventivamente lavato con acido citrico allo 0.2% e sciacquato con acqua mQ mentre le altre 100 bacche sono state frazionate per ottenere separatamente le bucce e i semi in seguito indipendentemente trattati. I semi sono stati omogeneizzati dopo aggiunta di una equivalente (in peso) quantità di acqua mQ.

Per l’ottimizzazione del metodo di mineralizzazione sono state testate diverse quantità di campione, di miscele di HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e differenti tempi e temperature di digestione (Tab. 3.1-1).

In particolare, sono stati confrontati i risultati ottenuti utilizzando diverse proporzioni campione/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, secondo quanto specificato nella tabella 3.1-1. Tutte le prove sono state ripetute in triplo.

I campioni, dopo l’aggiunta della miscela acida, sono stati lasciati reagire a temperatura ambiente per 2 ore prima di essere digeriti in forno a microonde ad alta temperatura e pressione. Nel caso della prova con 2.5 g di bacca aggiunti di 4 ml di HNO<sub>3</sub> concentrato e 7 ml di H<sub>2</sub>O è stato testato l’effetto di una pre-digestione in vaso chiuso a 50 o a 95°C per 10 minuti prima della mineralizzazione in microonde

**Tab. 3.1-1 Volumi di campione e reattivi testati nelle prove di mineralizzazione acida dei campioni di bacche, buccia e semi**

<b>bacca (g)</b>	<b>HNO<sub>3</sub> (ml)</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ml)</b>	<b>H<sub>2</sub>O (ml)</b>	<b>T° pre-digestione</b>	<b>buccia (g)</b>	<b>HNO<sub>3</sub> (ml)</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ml)</b>	<b>H<sub>2</sub>O (ml)</b>
1	4	0	7	T° ambiente	1	4	0	7
1	4	2	5	T° ambiente	1	4	2	5
1	4	4	3	T° ambiente	1.5	4	0	7
2	4	0	7	T° ambiente	1.5	4	2	5
2	4	2	5	T° ambiente				
2	4	4	3	T° ambiente				
2.5	4	0	7	T° ambiente	<b>semi (g)</b>	<b>HNO<sub>3</sub> (ml)</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ml)</b>	<b>H<sub>2</sub>O (ml)</b>
2.5	4	2	5	T° ambiente	1	4	2	5
2.5	4	4	3	T° ambiente	1	4	0	7
2.5	6	0	5	T° ambiente	1.5	4	2	5
2.5	4	0	7	50	1.5	4	0	7
2.5	4	0	7	95				



La digestione acida è stata effettuata per mezzo di un forno a microonde provvisto di un carosello con 40 tubi da 75 ml in PTFE seguendo il programma riportato nel cap. 3.4.1 (Tab. 3.4-1). Per ogni diversa miscela acido/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizzata è stato preparato anche un “bianco campione” seguendo le stesse modalità, sostituendo il campione con acqua.

Dopo mineralizzazione, i campioni sono stati esaminati per verificare la presenza di residui non mineralizzati o di frazioni mucillaginose e, in caso, filtrati con filtri in PVDF prima dell’analisi mediante ICP-MS per la quantificazione degli elementi portati in soluzione.

### 3.1.4. Prove di estrazione delle terre rare dal suolo mediante acidi organici

Le prove condotte sono state effettuate secondo il metodo proposto da Shan *et al.* (2003) per l’analisi delle terre rare a basso peso molecolare (LREEs) apportando alcune modifiche. Per la validazione del metodo sono stati confrontati:

- 9 diverse soluzioni di acidi organici, singoli o in miscela, tutte alla stessa concentrazione di 100 µM. Il campione di terra fine (6 g), setacciato a 2mm, è stato aggiunto di 100 ml di una soluzione 100µM di ognuno dei seguenti acidi organici: acido citrico, acido malico, acido acetico, acido tartarico, acido succinico (come sale bisodico), acido fumarico (come sale bisodico), acido malonico (come sale sodico esaidrato), acido ossalico (come sale sodico). E’ stata testata anche una soluzione mista di acido citrico, malico e acetico, ognuno ad una concentrazione pari a 33 µM.

- 6 diverse concentrazioni della soluzione di acido citrico. Il campione di terra fine (6 g) è stato aggiunto di 100 ml di una soluzione di acido citrico in concentrazione pari a 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10 mM rispettivamente.

- la variazione della capacità estrattiva delle soluzioni di acido citrico confrontate dopo correzione del pH aggiustato ad un valore pari a 5.5. Il campione di terra fine (6 g) è stato aggiunto di 100 ml di una soluzione di acido citrico in concentrazione pari a 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10 mM e portato a pH 5.5 mediante aggiunta di HNO<sub>3</sub> ultrapuro diluito.

I campioni, preparati in 3 repliche, sono stati mantenuti in agitazione (130 rpm) per 16 ore, centrifugati a 4100 rpm per 15 minuti, filtrati con filtri 0.45 µm in PVDF e analizzati.

La normalizzazione (UCC-normalizzazione) dei contenuti di ogni elemento, per una migliore visualizzazione del profilo delle REEs nel campione, è stata effettuata dividendo il valore quantificato (µg/kg p.s.) per il corrispondente valore di concentrazione nella crosta terrestre (riportati da Lide, 1996). Questi dati vengono poi graficati ordinando gli elementi per numero atomico crescente.

### **3.1.5. Validazione del metodo ICP-MS per l'analisi degli elementi minerali**

#### ***Scelta degli isotopi per l'analisi***

Gli isotopi da utilizzare per la quantificazione di ogni elemento sono normalmente suggeriti dalla ditta fornitrice dello strumento. Tuttavia, la presenza di interferenti risulta strettamente collegata al tipo di matrice indagato. Per ogni tipologia di campione, preparato con le modalità descritte nel cap. 3.4, ogni elemento è stato quantificato analizzando tutti gli isotopi possibili in modo da evidenziare la presenza di eventuali interferenze dovute alla formazione di specie poliatomiche o a doppia carica. Il software ICP-MS Chemstation, in base ai conteggi ottenuti e all'abbondanza relativa nota per ogni isotopo quantificato, permette di rilevare anomalie dovute alla presenza di interferenti.

#### ***Definizione delle prestazioni del metodo utilizzato***

Per la validazione del metodo ICP-MS sono stati definiti per ogni elemento:

- il limite di rilevamento strumentale con il metodo di Hubaux-Vos (1970), che prevede l'analisi di soluzioni di standard preparate a 5 bassi livelli di concentrazione, prossimi al limite di rilevamento presunto. I livelli di concentrazione delle soluzioni utilizzate sono riportate nella Tab. 3.1-2. Ogni soluzione di standard, acidificata all'1% con HNO<sub>3</sub> e allo 0.2% con HCl, è stata preparata e analizzata in 10 repliche.

- il limite di rilevamento in matrice è stato calcolato per ognuna delle tipologie di campione indagate (suolo, bacca, semi, buccia, foglia, linfa, acqua del suolo) come 3 volte la deviazione standard ottenuta analizzando 10 "bianchi campione" in serie preparati seguendo le stesse procedure utilizzate per l'estrazione o mineralizzazione dei campioni (descritte nel cap. 3.4) ma omettendo il campione di suolo o materiale vegetale.

- il range di linearità di risposta strumentale. A tal fine, sono state preparate e analizzate delle soluzioni di standard multielementi a diversi livelli di concentrazione. I livelli di concentrazione, scelti in base ai contenuti degli elementi minerali generalmente riscontrati in suoli e piante, sono indicati in Tab. 3.1-2. L'esistenza della linearità di risposta strumentale è stata stimata per mezzo di una analisi statistica di regressione tra la concentrazione (µg/L) e il numero di conteggi (cps) rilevati dallo strumento per ogni elemento e livello di standard analizzato. Ogni soluzione di standard è stata preparata e analizzata in 10 repliche.

**Tab. 3.1-2 Livelli di concentrazione delle soluzioni standard in HNO<sub>3</sub> 1% e HCl 0.2% utilizzate per la verifica del metodo ICP-MS**

isotopo	livelli di concentrazione adottati per stimare il range di linearità (µg/L se non diversamente specificato)	livelli di concentrazione adottati per stimare il limite di rilevamento (DL; µg/L)
<sup>109</sup> Ag	0.01-1-20-100-250-500	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>27</sup> Al	0.00001-0.00125-0.125-1.25-10-25 mg/L	0.001-0.01-0.1-1-10
<sup>75</sup> As	0.01-0.1-10-200-1000	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>197</sup> Au	0.01-1-20-100-250-500	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>11</sup> B	0.11-11-220-1100	0.0011-0.011-0.11-1.1-11
<sup>137</sup> Ba	0.01-1-20-100-250-500	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>9</sup> Be	0.01-0.1-10-200	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>209</sup> Bi	0.01-0.1-10-200-1000-2500-5000	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>40</sup> Ca	0.00001-0.00125-0.125-1.25-25-125 mg/L	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>111</sup> Cd	0.01-1-20-100-250-500	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>140</sup> Ce	0.01-0.1-1-10-50-100	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>59</sup> Co	0.01-1-20-100-250-500	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>52</sup> Cr	0.01-1-20-250-500	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>133</sup> Cs	0.001-0.01-1-20-100	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>63</sup> Cu	0.1-10-200-1000	0.001-0.01-0.1-1-10
<sup>163</sup> Dy	0.01-0.1-1-10-50-100	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>166</sup> Er	0.01-0.1-1-10-50-100	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>151</sup> Eu	0.001-0.01-0.1-1-10-50-100	0.00001-0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>56</sup> Fe	0.00125-0.125-1.25-25-125 mg/L	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>71</sup> Ga	0.01-1-20-100-250-500	0.00001-0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>157</sup> Gd	0.01-0.1-1-10-50-100	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>72</sup> Ge	0.01-1-20-100-250-500	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>178</sup> Hf	0.01-1-20-100-250-500	0.0001-0.001-0.01-0.1
<sup>202</sup> Hg	0.01-0.1-1-10-50	0.0001-0.001-0.01-0.1
<sup>165</sup> Ho	0.001-0.01-0.1-1-10-50-100	0.000001-0.0001-0.001-0.01-0.1
<sup>193</sup> Ir	0.01-1-20-100-250-500	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>39</sup> K	0.00125-0.125-1.25-25-125 mg/L	0.01-0.1-1-20
<sup>139</sup> La	0.001-0.01-0.1-1-10-50-100	0.000001-0.0001-0.001-0.01-0.1
<sup>7</sup> Li	0.01-1-20-100-250	0.0001-0.001-0.01-0.1
<sup>175</sup> Lu	0.1-1-10-50-100	0.001-0.01-0.1-1
<sup>26</sup> Mg	0.00001-0.0005-0.05-0.5-10-50 mg/L	0.001-0.01-0.1-1-20
<sup>55</sup> Mn	0.01-1-20-100-250-500	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>98</sup> Mo	0.02-2-40-200-500-1000	0.0002-0.002-0.02-0.2-2
<sup>23</sup> Na	0.0005-0.05-0.5-10-50 mg/L	0.001-0.01-0.1-1-20
<sup>93</sup> Nb	0.01-1-20-100-250-500	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>146</sup> Nd	0.01-0.1-1-10-50-100	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>60</sup> Ni	0.01-1-20-100	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>31</sup> P	0.1-10-200-1000	0.01-0.1-1-10
<sup>206+207+208</sup> Pb	0.01-1-20-100-250-500	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>108</sup> Pd	0.01-1-20-100-250-500	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>141</sup> Pr	0.001-0.01-0.1-1-10-50-100	0.000001-0.0001-0.001-0.01-0.1
<sup>85</sup> Rb	0.01-0.1-10-200-1000-2500-5000	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>187</sup> Re	0.01-1-20-100-250-500	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>121</sup> Sb	0.001-0.01-1-20-100-250-500	0.00001-0.0001-0.001-0.01-0.1
<sup>78</sup> Se	0.01-0.1-10-200	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>147</sup> Sm	0.01-0.1-1-10-50-100	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>118</sup> Sn	0.01-1-20-100-250-500	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>88</sup> Sr	0.01-0.1-10-200-1000-2500-5000	0.0001-0.001-0.01-0.1-1
<sup>181</sup> Ta	0.01-1-20-100-250	0.0001-0.001-0.01-0.1
<sup>126</sup> Te	0.02-2-40-200-500-1000	0.0002-0.002-0.02-0.2-2
<sup>232</sup> Th	0.01-0.1-1-10-50-100	0.0001-0.001-0.01-0.1
<sup>205</sup> Tl	0.01-1-20-100-250-500	0.0001-0.001-0.01-0.1
<sup>169</sup> Tm	0.001-0.01-0.1-1-10-50-100	0.00001-0.0001-0.001-0.01-0.1
<sup>238</sup> U	0.01-1-20-100-250-500	0.0001-0.001-0.01-0.1
<sup>51</sup> V	0.01-1-20-100	0.0001-0.001-0.01-0.1
<sup>184</sup> W	0.01-1-20-100-250	0.001-0.01-0.1-1
<sup>89</sup> Y	0.001-0.01-0.1-1-10-50-100	0.000001-0.0001-0.001-0.01-0.1
<sup>171</sup> Yb	0.001-0.01-0.1-1-10-50-100	0.000001-0.0001-0.001-0.01-0.1
<sup>66</sup> Zn	0.1-10-200-1000	0.001-0.01-0.1-1-10
<sup>90</sup> Zr	0.01-1-20-100-250-500	0.0001-0.001-0.01-0.1

- la ripetibilità è stata valutata in seguito all'analisi delle 10 repliche per ogni livello di concentrazione delle soluzioni standard preparate come appena dettagliato ed è stata espressa come deviazione standard relativa (RSD%).

- l'accuratezza è stimata in base ai risultati ottenuti dall'analisi di campioni di riferimento certificati che venivano preparati parallelamente ai campioni analitici e seguendo la stessa procedura. In particolare, in abbinamento alle varie matrici analizzate, sono stati utilizzati i materiali di riferimento NIST (National Institute of Standard and Technologies, USA) 1640 "Natural Water", 1548a "Typical diet" e 1547 "Peach leaves" in associazione rispettivamente ai campioni di acqua circolante nel suolo ed essudato xilematico, bacche e foglie.

Per i campioni di suolo sono stati utilizzati dei campioni di riferimento analizzati da vari laboratori europei e in particolare un campione dell'International Soil-analytical Exchange fornito tramite il "Wageningen evaluating programs for analytical laboratories" (estrazione con acqua regia) e un campione già utilizzato nel progetto di ricerca finanziato dalla Commissione Europea ("Trace"-Tracing the origin of Food; VI° programma quadro) per il controllo qualità delle analisi effettuate su suoli estratti con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1M.

Il recupero percentuale ottenuto in seguito all'analisi per i vari elementi è calcolato con la formula:

$$R\% = C_x / C_{\text{rif}} \times 100$$

Dove  $C_x$  è la concentrazione misurata e  $C_{\text{rif}}$  è la concentrazione di riferimento o certificata nota.

Per quanto riguarda il campione di suolo estratto con l'acqua regia, il "Wageningen evaluating programs for analytical laboratories" è solito stimare l'accuratezza in base al calcolo degli Z-Score con la formula di seguito riportata:

$$Z\text{-score} = (C_x - C_{\text{rif}}) / ds$$

dove  $C_x$  è la concentrazione misurata,  $C_{\text{rif}}$  è la concentrazione di riferimento e  $ds$  è la deviazione standard. Sono accettabili valori di Z-Score compresi tra  $\pm 2$ .

Su un campione di bacche è stata effettuata anche una prova di recupero dopo aggiunta di una concentrazione nota di standard. A tal fine, un'aliquota del campione di bacche è stata mineralizzata dopo l'aggiunta di 1 ml di una soluzione contenente 57 elementi alla concentrazione riportata in Tab. 3.1-3.

Il recupero percentuale ottenuto è calcolato con la formula:

$$R\% = (C_a - C_x) / C_{\text{rif}} \times 100$$

Dove  $C_a$  è la concentrazione misurata nel campione aggiunto,  $C_x$  è la concentrazione del campione di bacche non aggiunto e  $C_{\text{rif}}$  è la concentrazione della soluzione standard aggiunta.

**Tab. 3.1-3 Concentrazione della soluzione di standard aggiunta ad un campione di bacche prima della preparazione e analisi**

elemento	aggiunta nota (µg/L)	elemento	aggiunta nota (µg/L)	elemento	aggiunta nota (µg/L)	elemento	aggiunta nota (µg/L)	elemento	aggiunta nota (µg/L)
Ag	4.55	Cs	90.91	Ir	1.14	Pd	1.14	Th	2.27
Al	2270	Cu	4550	La	2.27	Pr	2.27	Ti	96.59
As	45.45	Dy	2.27	Li	4.55	Rb	4550	Tl	4.55
Au	1.14	Er	2.27	Lu	2.27	Re	5.68	Tm	2.27
B	1415	Eu	2.27	Mn	13641	Sb	1.14	U	4.55
Ba	4550	Fe	13682	Mo	101	Se	45.45	V	4.55
Be	45.45	Ga	4.55	Na	4550	Sm	2.27	W	5.68
Bi	45.45	Gd	2.27	Nb	5.68	Sn	92.05	Y	2.27
Cd	4.55	Ge	5.68	Nd	2.27	Sr	4550	Yb	2.27
Ce	2.27	Hf	2.27	Ni	118	Ta	1.14	Zn	4591
Co	4.55	Hg	4.55	Pb	4.55	Te	5.68	Zr	5.68
Cr	95.45	Ho	2.27						

## 3.2. PIANO SPERIMENTALE (I° PARTE)

### 3.2.1. Descrizione dei vigneti in studio SM e MT

Nel 2006 sono stati scelti 2 vigneti condotti dall'azienda agricola IASMA diversi, almeno in parte, per caratteristiche climatiche e pedologiche ma simili per età di impianto, sistema di allevamento, pratiche di concimazione e irrigazione, gestione della chioma e interventi fitosanitari.

In entrambe le zone considerate, le viti studiate appartenevano alla cultivar Chardonnay, clone 95, innestata su portinnesto 3309 (*V. riparia* x *V. rupestris*) e allevate a Guyot a doppio archetto. La messa a dimora delle piante è stato effettuato nel 1987 con un sesto d'impianto pari a 1.6 x 1 m.

I 2 vigneti sono situati in provincia di Trento rispettivamente nel comune di S. Michele all'Adige (SM, località "Molini", 289 m s.l.m.; Lat. Nord 46°11'34''; Long. Est 11°08'19''; esposizione ovest-sud-ovest) e nel comune di Faedo (MT, località "Maso Togn", 723 m s.l.m.; Lat. Nord 46°11'49''; Long. Est 11°10'14''esposizione ovest-sud-ovest).

In ogni vigneto sono state definite 4 parcelle (considerate come repliche) ognuna formata da 54 o da 21 piante rispettivamente nella zona SM e MT.

Nelle immagini sottostanti sono riportate sia la localizzazione geografica dei 2 vigneti sia le mappe degli appezzamenti e parcelle considerate (Fig. 3.2-1 e Fig. 3.2-2).

In Tab. 3.2-1 e Tab. 3.2-2a e b sono indicate le principali operazioni agricole e fitosanitarie effettuate nei 2 vigneti.

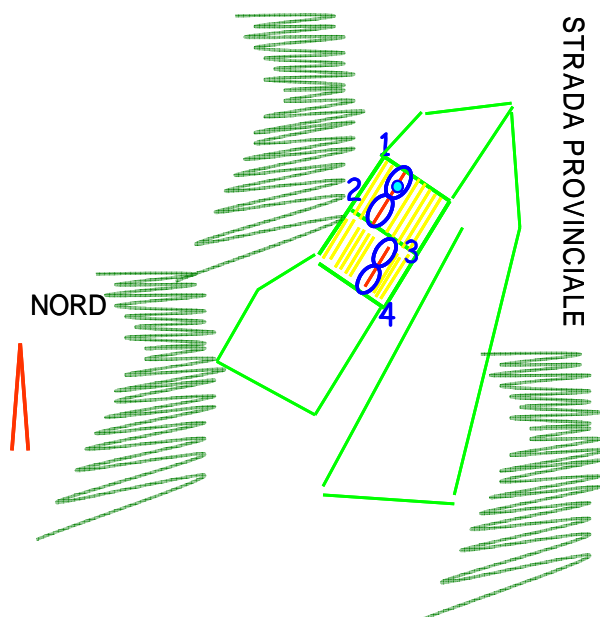
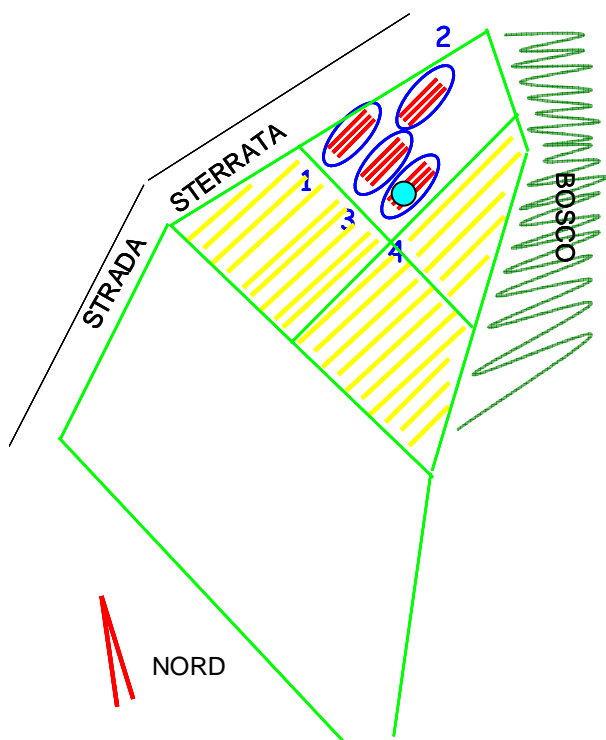
**Fig. 3.2-1** Immagine da satellite con la posizione dei 2 vigneti in prossimità dei centri abitati di S. Michele all'Adige e Faedo (tratto da GoogleMaps©).



**Fig. 3.2-2** Mappe dei 2 vigneti: SM a sinistra e MT a destra, con indicazione del nord geografico e della posizione delle principali strade presenti. In rosso sono indicati i filari considerati, in blu le 4 parcelle, in azzurro la posizione dei lisimetri.

S. Michele all'Adige (SM)

Faedo (MT)



**Tab. 3.2-1 Calendario delle operazioni agricole effettuate nei vigneti SM e MT.**

	SM	MT
legatura	06-mar	30-mar
confusione sessuale	10-apr	24-apr
diserbo chimico	10-apr	02-mag
scacchiatura manuale	02-mag	05-giu
sfalcio interfila	15-mag	22-mag
scacchiatura manuale	16-mag	19-giu
legatura meccanica	26-mag	21-giu
cimatura meccanica	29-mag	25-giu
sfogliatura meccanica	01-giu	26-giu
sfogliatura manuale	12-giu	04-lug
sfalcio interfila	19-giu	24-giu
diserbo chimico	26-giu	12-lug
irrigazione	26-giu	
sfalcio interfila	17-lug	26-lug
diserbo chimico	25-lug	
cimatura meccanica	28-lug	
cimatura manuale		10-ago
sfalcio interfila	04-set	21-ago
vendemmia	12-set	21-set

**Tab. 3.2-2a Calendario dei trattamenti fitosanitari effettuati nel vigneto SM.**

data	fitopatia	principio attivo	prodotto commerciale	ditta	dose g/hl
02-mag	peronospora oidio	mancozeb 80%	Penncozeb	Cerexagri Italia srl	200
		zolfo micronizzato 80% (esente da Se)	Microthiol	Cerexagri Italia srl	500
08-mag	peronospora oidio	mancozeb 80%	Penncozeb	Cerexagri Italia srl	200
		zolfo micronizzato 80% (esente da Se)	Microthiol	Cerexagri Italia srl	500
16-mag	peronospora oidio oidio	mancozeb 80%	Penncozeb	Cerexagri Italia srl	200
		quinoxifen	Arius	Dow AgroSciences	130
		fosetil alluminio 80%	Optix	Cerexagri Italia srl	180
25-mag	peronospora oidio oidio	mancozeb 80%	Penncozeb	Cerexagri Italia srl	200
		fosetil alluminio 80%	tutor		180
		spiroxamina 30.9%	prosper	Bayer CropScience	100 ml/hl
01-giu	peronospora oidio cicalina	dimethomorph 9% / mancozeb 60%	Forum MZ	BASF Agro spa	220
		penconazolo	Topas	Syngenta Crop protection	30
		flufenoxuron 4.7%	Cascade	BASF Agro spa	50
12-giu	peronospora oidio	dimethomorph 9% / mancozeb 60%	Forum MZ	BASF Agro spa	220
		penconazolo	Topas	Syngenta Crop protection	30
20-giu	peronospora oidio cicalina	dimethomorph 9% / mancozeb 60%	Forum MZ	BASF Agro spa	220
		spiroxamina 30.9%	prosper	Bayer CropScience	100 ml/hl
		pirymethanil 37.4%	Scala	BASF Agro spa	150
30-giu	peronospora oidio oidio	Ossicloruro di rame 35.6%+ Iprovalicarb 4.2%	Melody compact	Bayer CropScience	300
		spiroxamina 30.9%	prosper	Bayer CropScience	100 ml/hl
		zolfo micronizzato 80% (esente da Se)	Microthiol	Cerexagri Italia srl	200
11-lug	peronospora oidio	Ossicloruro di rame 35.6%+ Iprovalicarb 4.2%	Melody compact	Bayer CropScience	300
		trifloxystrobin 50%	Flint	Bayer CropScience	12
21-lug	peronospora oidio	Ossicloruro di rame 35.6%+ Iprovalicarb 4.2%	Melody compact	Bayer CropScience	300
		trifloxystrobin 50%	Flint	Bayer CropScience	12
01-ago	peronospora	dimethomorph 50%	Forum 50 wp	BASF Agro spa	40
	peronospora	solfo di rame 20%	poliglia disperss	Cerexagri Italia srl	300
	oidio	trifloxystrobin 50%	Flint	Bayer CropScience	12
	botrite	ciprodinil 37.5%+ fludioxonil 25%	switch	Syngenta Crop protection	70

**Tab. 3.2-2b Calendario dei trattamenti fitosanitari effettuati nel vigneto MT**

data	fitopatia	principio attivo	prodotto commerciale	ditta	dose g/ha
18-mag	peronospora oidio	mancozeb 80%	Penncozeb	Cerexagri Italia srl	200
		zolfo micronizzato 80% (esente da Se)	Microthiol	Cerexagri Italia srl	400
25-mag	peronospora oidio	mancozeb 80% quinoxifen	Penncozeb Arius	Cerexagri Italia srl Dow AgroSciences	200 30
01-giu	peronospora oidio	mancozeb 80% quinoxifen	Pencozeb Arius	Cerexagri Italia srl Dow AgroSciences	200 30
09-giu	peronospora oidio	mancozeb 80% quinoxifen	Penncozeb Arius	Cerexagri Italia srl Dow AgroSciences	200 30
19-giu	peronospora oidio	mancozeb 80% quinoxifen	Penncozeb Arius	Cerexagri Italia srl Dow AgroSciences	200 30
28-giu	peronospora oidio	dimethomorph 9% / mancozeb 60% penconazolo	Forum MZ Topas	BASF Agro spa Syngenta Crop protection	220 30
06-lug	peronospora oidio cicalina	dimethomorph 9% / mancozeb 60% penconazolo	Forum MZ Topas	BASF Agro spa Syngenta Crop protection	220 30
		flufenoxuron 4.7%	Cascade	BASF Agro spa	50
14-lug	peronospora oidio botrite	dimethomorph 9% / mancozeb 60% penconazolo	Forum MZ Topas	BASF Agro spa Syngenta Crop protection	220 30
		pirymethanil 37.4%	Scala	BASF Agro spa	150
24-lug	peronospora oidio	Ossicloruro di rame 35.6%+ Iprovalicarb 4.2% penconazolo	Melody compact Topas	Bayer CropScience Syngenta Crop protection	300 30
02-ago	peronospora oidio	Ossicloruro di rame 35.6%+ Iprovalicarb 4.2% trifloxystrobin	Melody compact Flint	Bayer CropScience Bayer CropScience	300 12
11-ago	peronospora oidio	Ossicloruro di rame 35.6%+ Iprovalicarb 4.2% penconazolo	Melody compact Topas	Bayer CropScience Syngenta Crop protection	300 30
22-ago	peronospora oidio	Ossicloruro di rame 35.6%+ Iprovalicarb 4.2% penconazolo	Melody compact Topas	Bayer CropScience Syngenta Crop protection	300 30
01-set	peronospora oidio	Ossicloruro di rame 35.6%+ Iprovalicarb 4.2% quinoxifen	Melody compact Arius	Bayer CropScience Dow AgroSciences	300 30
04-set	botrite	fenexamide 50%	Teldor	Syngenta Crop protection	120

Il diserbo è stato effettuato utilizzando una soluzione di glifosate (nome commerciale: Roundup, Bayer CropScience, 400g/ha) per il primo intervento, e di glufosinato di ammonio 11.3% (Basta, Bayer CropScience 600g/ha) nei successivi. Un manto erboso, regolarmente sfalcato, è mantenuto tra i filari. Sono state effettuate 2 cimature: alla fioritura e prima dell'invaiaitura. Nel vigneto SM non è stata fatta nessuna concimazione mentre nel vigneto MT è stata effettuata una concimazione fogliare con P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 30% e K<sub>2</sub>O 20% (Gerfos-K; L.Gobbi s.r.l., 200 g/ha) in occasione dei primi 5 trattamenti fitosanitari. Data la scarsità di precipitazioni nella prima parte dell'estate si è resa necessaria un'irrigazione nel vigneto SM, a quota minore, a fine giugno. Durante la stagione vegetativa sono stati effettuati i normali trattamenti fitosanitari preventivi antioidici, antiperonosporici e antibotritici. Le piante non hanno mostrato particolari fitopatie e le uve si presentavano sane eccetto qualche caso di marciume nella fase avanzata di maturazione.



### 3.2.2. Campionamento

#### *Raccolta, lavaggio, conservazione*

Nei 2 vigneti considerati (SM e MT) sono state raccolte, durante tutta la stagione vegetativa, le seguenti tipologie di campioni: suolo; soluzione circolante nel suolo; essudato xilematico al momento del pianto e, solo nel vigneto SM, alla piena invaiatura; lembi fogliari; bacche, successivamente frazionate in semi e buccia per un totale di 304 campioni (Tab. 3.2-3).

Il prelievo è stato effettuato con opportuni accorgimenti e attrezzature in modo da evitare contaminazioni. Per ogni tipo di campione, vengono di seguito descritti in dettaglio le modalità e i momenti di raccolta.

**Tab. 3.2-3 Numero di prelievi effettuati e numero di campioni raccolti per ogni tipologia di campioni considerata nei vigneti SM e MT nella stagione 2006**

<b>campioni</b>	<b>momenti di prelievo</b>	<b>totale</b>
suolo	1	32
acqua circolante nel suolo	6	36
foglie	6	48
essudato xilematico	2	16
bacca	11-12	92
buccia	5	40
semi	5	40

#### *Suolo*

Nell'aprile del 2006, per ognuna delle 4 parcelle considerate, sono stati effettuati 2 punti di prelievo del suolo (Tab. 3.2-4). In ognuno di essi, dopo l'eliminazione dello strato erboso, sono state raccolte 2 porzioni (strati) di suolo (circa 3 kg): il top-soil (TS), da 0 a 30 cm di profondità, ed il sub-soil (SS) da 30 a 60 cm di profondità, come in genere previsto nel caso di colture arboree (SISS, 1985). Il campionamento è stato effettuato utilizzando una pala in acciaio inox lavata con acqua distillata ed il terreno raccolto è stato conservato in sacchetti di polietilene. In laboratorio, i campioni, dopo l'eliminazione dei residui vegetali e dell'eventuale microfauna, sono stati seccati ad una temperatura di 35°C, setacciati utilizzando un setaccio in acciaio inox in modo da rimuovere la frazione superiore a 2 mm e conservati in barattoli di plastica chiusi.

#### *Acqua circolante nel suolo*

In primavera sono stati posizionati in una delle 4 parcelle dei 2 vigneti, 3 lisimetri di diversa lunghezza in modo da poter raccogliere la soluzione circolante nel suolo a 3 differenti profondità

pari a 30, 60 e 90 cm. I lisimetri sono costituiti da un tubo in PVC (diametro 5 cm) terminante alla base con una porzione porosa costituita da caolino, talco, allumina e altri materiali feldspatici in diverse proporzioni. Prima di essere posizionati, i lisimetri sono stati lavati con acido citrico 0.2% e acqua. Dei campioni (15 ml) di acqua ultrapura lasciati all'interno di ogni lisimetro per 1 ora sono stati poi prelevati e analizzati per valutare l'eventuale cessione di elementi in traccia.

Per il prelievo dei campioni, per mezzo di una pompa, è possibile creare nel tubo una pressione negativa (di suzione, 50-85 cbar) che, se è maggiore della tensione capillare presente a livello del suolo, permetterà all'acqua di passare nel lisimetro attraverso la membrana porosa. La forza da applicare e i tempi necessari per la raccolta del campione variano in relazione al tipo e all'umidità del suolo (tessitura, dimensione dei capillari occupati dall'acqua e quantità di acqua presente). L'acqua raccolta nel tubo è stata quindi trasferita in un vial e, dopo misura del pH, è stata acidificata all'1% con acido nitrico suprapuro e conservata a 4°C fino al momento dell'analisi. La raccolta dell'acqua circolante nel suolo è stata fissata con cadenza mensile da una fase di pre-fioritura ad una fase di pre-caduta delle foglie per un totale di 6 prelievi (Tab. 3.2-4).

#### ***Essudato xilematico raccolto al momento del pianto e all'invasatura***

Il prelievo è stato effettuato al momento del pianto da tutte le viti presenti in ognuna delle 4 parcelle. L'estremità del tralcio (già accorciato con la potatura invernale) è stata tagliata al fine di favorire la fuoriuscita dell'essudato che, scartate le prime gocce, è stato raccolto in vial di polipropilene. Le frazioni prelevate dalle singole piante sono poi state unite in modo da ottenere un campione per ogni parcella. Il tralcio era stato preventivamente lavato con una soluzione di acido citrico allo 0.2% e sciacquato con acqua distillata in modo da eliminare polvere ed elementi inquinanti. Dopo la misura del pH, il liquido è stato filtrato con filtri in PVDF 0.45 µm, acidificato all'1% con HNO<sub>3</sub> ultrapuro e conservato a 4°C fino al momento dell'analisi degli elementi minerali. Il pianto è stato raccolto in entrambe le zone in una fase avanzata (10-15 giorni prima del germogliamento, stadio C secondo Baggiolini, indicato come tempo T1) e, nel solo caso del vigneto MT, anche in una fase più precoce del fenomeno (25 giorni prima del germogliamento, stadio B, tempo T0). Il campionamento del pianto è stato effettuato in entrambi i casi in condizioni di flusso abbondante, pari a 0.3-0.4 ml/min (Tab. 3.2-4).

Alla piena invasatura, nel vigneto SM, da 25-30 tralci fruttiferi per ogni parcella, è stata campionata la 4° foglia dopo il 2° grappolo dalla quale, applicando una pressione pari al potenziale idrico fogliare mediante una camera di Scholander, è stato prelevato l'essudato fuoriuscito dal picciolo. Le

frazioni raccolte dalle singole piante sono poi state unite in modo da ottenere un campione per ogni parcella.

### ***Foglie***

Dalla fase di pre-fioritura alla fase di pre-caduta delle foglie (circa un mese dopo la vendemmia), sono stati raccolti mensilmente e da ogni parcella, 30 lembi fogliari nel vigneto SM e 25 nel vigneto MT (Tab. 3.2-4). In particolare, si è deciso di prelevare le foglie poste al 4° nodo dopo il 2° grappolo. In laboratorio, i lembi fogliari sono stati pesati ed è stata stimata l'area fogliare, in seguito sono state effettuate le analisi fisiologiche (indice di colore SPAD, misura dell'efficienza fotochimica del PSII mediante fluorimetro, vedi cap. 3.6). Infine, il campione è stato lavato con una soluzione di acido citrico allo 0.2%, risciacquato con acqua distillata, seccato in stufa a 35°C fino a peso costante, macinato con un mulino a coltelli e conservato in barattoli di plastica.

### ***Bacche***

Le bacche sono state campionate in 11 (vigneto SM) e 12 (vigneto MT) momenti dalla fine allegagione alla sur-maturazione, circa ogni 15 giorni fino al 50% invaiatura e poi settimanalmente. Data la differenza di quota, le fasi fenologiche risultano sfasate di circa 2 settimane nei 2 vigneti considerati. In seguito al calo di temperatura e alle abbondanti piogge verificatesi nel mese di agosto, la maturazione nel vigneto MT ha subito un ulteriore ritardo di circa una settimana: per questo motivo in questo secondo vigneto è stato effettuato un ulteriore punto di prelievo a fine agosto (Tab. 3.2-4).

In ogni parcella, da varie piante e in diverse posizione del grappolo, sono stati raccolti 20 racimoli da 5 acini per un totale di 100 bacche. Gli acini sono poi stati immediatamente lavati con una soluzione di acido nitrico superpuro all'1% e sciacquati con acqua mQ, asciugati con carta, pesati e conservati a -20°C.

Negli ultimi 5 punti di campionamento sono state raccolte 200 bacche (40 racimoli): 100 sono state trattate e conservate come sopra, le altre 100, dopo il lavaggio, sono state frazionate per ottenere i campioni di buccia e semi. In dettaglio, ogni bacca è stata sbucciata con l'aiuto di pinzette in acciaio inox e la buccia è stata raschiata per eliminare la polpa residua ed infine tamponata con carta mentre i semi sono stati separati dalla polpa, contati, lavati da eventuali residui e asciugati con carta. Le 2 frazioni sono state pesate e conservate a -20°C. La frazione della polpa risulta

difficilmente recuperabile integralmente: i dati relativi a questa porzione sono stati quindi calcolati per differenza sottraendo al contenuto della bacca totale quelli misurati nei semi e nella buccia.

Cento ulteriori acini sono stati raccolti per le analisi della composizione dei mosti di base effettuate a partire dalla piena invaiatura. La preparazione del campione e le modalità di analisi sono descritte nel cap. 3.4.

**Tab. 3.2-4 Calendario di raccolta dei campioni. Sono specificate le date delle principali fasi fenologiche o eventi in cui sono stati effettuati i campionamenti. L= essudato xilematico, F= foglie, A= acqua circolante nel suolo, B= bacca.**

VIGNETO SM (San Michele all'Adige, 289 m s.l.m )				VIGNETO MT (Faedo, 723 m s.l.m)					
data	gg dall'inizio invaiatura	campione		fase/evento	data	gg dall'inizio invaiatura	campione		fase/evento
30-mar	-125	L		pianto	4-apr	-139	L		pianto
23-mag	-70	F	A	pre-fioritura	19-apr	-124	L		pianto
26-mag	-67			inizio fioritura					
9-giu	-53	F	A	inizio allegagione					
27-giu	-35			fine allegagione	13-giu	-69	F	A	pre-fioritura
11-lug	-21	F	A	B	22-giu	-60			inizio fioritura
25-lug	-7			chiusura grappolo	27-giu	-55	F	A	inizio allegagione
1-ago	0			inizio invaiatura (25%)	11-lug	-41			fine allegagione
8-ago	7	F	A	B	26-lug	-26	F	A	B
16-ago	15	L	B	piena invaiatura	8-ago	-13			B
22-ago	21				21-ago	0			inizio invaiatura (25%)
29-ago	28				23-ago	2	F	A	B
5-set	35				29-ago	8			B
11-set	41	F	A	B	5-set	15			B
19-set	49			vendemmia	12-set	22			B
26-set	56				20-set	30			B
9-ott	68	F	A	pre-caduta foglie	26-set	36	F	A	B
					4-ott	44			B
					11-ott	51			B
					18-ott	58			B
					23-ott	63	F	A	pre-caduta foglie

### 3.3. PIANO SPERIMENTALE (II° PARTE)

In varie zone della provincia di Trento, oltre ai 2 vigneti già descritti, sono stati selezionati 9 ulteriori vigneti omogenei per età (anno d'impianto 1988), sesto d'impianto (2.8 x 0.8 m) e sistema di allevamento (pergola semplice) ma posizionati in aree geologicamente/pedologicamente diverse. Anche in questo caso la cultivar studiata è lo Chardonnay (clone 95), innestata però su portainnesto SO4 (Tab. 3.3-1, Fig. 3.3-1 ).

**Tab. 3.3-1 Localizzazione geografica e giacitura degli ulteriori 9 vigneti trentini**

azienda	comune	esposizione	pendenza	quota	latitudine Nord	longitudine Est	litologia prevalente
Flessati	Villazzano	O	leggera	340	46° 03' 05"	11° 08' 46"	calcari e depositi alluvionali
Brugnara	Verla, fz. di Giovo	S	alta	418	46° 09' 12"	11° 08' 38"	calcari e vulcaniti
Miori	Lon, fz. di Vezzano	S-E	leggera	601	46° 05' 04"	10° 59' 35"	calcari grigi
Zanetti	Darzo	S-E	alta	464	45° 50' 21"	10° 32' 42"	areniti, scisti e vulcaniti
Beltrami	Darzo	S-E	media	470	45° 50' 29"	10° 33' 01"	areniti, scisti e vulcaniti
Folgheraiter	Valsorda	O	media	637	46° 00' 32"	11° 09' 37"	calcari e dolomie
Baldessari	Novaledo	E-S-E	media	554	46° 01' 38"	11° 21' 47"	scisti e quarziti
Gianordoli	Cavedine	O	leggera	543	46° 00' 36"	10° 59' 06"	calcari e vulcaniti
Merli	Sclemo, fz. di Stenico	S-S-E	alta	753	46° 03' 05"	10° 53' 03"	calcari e dolomie

**Fig. 3.3-1 Localizzazione di tutti gli 11 vigneti in studio**

Nel 2006, in 5 di questi vigneti (Tab. 3.3-2) - oltre alle 2 aree (SM e MT) studiate più in dettaglio nel corso dell'intera stagione vegetativa - sono stati prelevati pochi giorni prima della maturazione tecnologica, dei campioni di foglie e bacche. Per ogni vigneto è stato effettuato un solo campione, tuttavia le modalità di raccolta seguite assicurano il prelievo di un campione rappresentativo dell'intera area studiata.

Nel 2007, il campionamento di foglie e bacche è stato effettuato in prossimità della vendemmia in tutte e 11 le zone in studio (Tab. 3.3-2). Una parte delle bacche raccolte è stata frazionata per ottenere le porzioni di buccia e semi con le stesse modalità sopra illustrate (cap. 3.2.2). Nei vigneti SM e MT, il campionamento 2007 è stato realizzato in data 20 agosto e 11 settembre rispettivamente.

Nel giorno stesso della raccolta, sulle foglie è stato determinato l'indice di colore SPAD mentre sul succo ricavato dalla spremitura delle bacche sono state effettuate le analisi enologiche di base mediante FT-IR (cap. 3.7.2).

Il prelievo del suolo è stato effettuato in autunno, nel 2006 presso i vigneti Miori, Zanetti, Beltrami, Gianordoli, Merli e nel 2007 presso gli altri 4 vigneti. In ogni zona sono stati raccolti 3 subcampioni, in seguito uniti per formare un unico campione. Come descritto precedentemente (cap. 3.2.2) lo strato più superficiale (top-soil, 0/-30 cm) e quello più profondo (sub-soil, -30/-60cm) sono stati campionati separatamente. Su tutti i campioni, preparati in 3 repliche con i metodi riportati nei successivi capitoli, è stata effettuata l'analisi ICP-MS degli elementi minerali.

**Tab. 3.3-2 Descrizione del piano di campionamento nei 2 anni negli ulteriori 9 vigneti in studio**

proprietario del vigneto	campionamento 2006				campionamento 2007			
	data	foglie	bacche	semi/buccia	data	foglie	bacche	semi/buccia
Flessati	---	no	no	no	08-ago	si	si	si
Brugnara	---	no	no	no	14-ago	si	si	si
Miori	12-set	si	si	no	21-ago	si	si	si
Zanetti	12-set	si	si	no	23-ago	si	si	si
Beltrami	12-set	si	si	no	03-set	si	si	si
Folgheraiter	---	no	no	no	24-ago	si	si	si
Baldessari	---	no	no	no	28-ago	si	si	si
Gianordoli	12-set	si	si	no	31-ago	si	si	si
Merli	12-set	si	si	no	06-set	si	si	si

### 3.4. PREPARAZIONE DEI CAMPIONI PER L'ANALISI DEGLI ELEMENTI MINERALI

I campioni vegetali sono stati sottoposti ad una digestione acida in vaso chiuso mentre sui campioni di terreno è stata effettuata sia una digestione acida in vaso chiuso per la determinazione del contenuto "pseudototale" sia vari tipi di estrazione per ottenere una stima della frazione minerale in traccia più facilmente biodisponibile per la pianta. A tal fine sono stati confrontati diversi metodi di estrazione proposti in letteratura o riportati nel DM 185/99 e/o indicati come metodi ufficiali di analisi SSIR o ISO. Di seguito sono descritti in dettaglio i metodi utilizzati.

Tutti i materiali utilizzati sono stati preventivamente lavati con HNO<sub>3</sub> al 5% e sciacquati con acqua milliQ.

#### 3.4.1. Mineralizzazione dei campioni vegetali

Le bacche, le bucce e, dopo aggiunta di una quantità di acqua pari al peso del campione, i semi sono stati omogeneizzati utilizzando un ultra-turrax preventivamente lavato con una soluzione di acido citrico 0.2% e sciacquato con acqua mQ. Una quantità di omogenato così ottenuto pari a 2.5 g di

bacche o 1.5 g di bucce o semi, è stata pesata direttamente all'interno dei vessel in PTFE utilizzati per la mineralizzazione e aggiunta di 4 ml di HNO<sub>3</sub> ultrapuro, 6 ml di acqua e 1 ml di soluzione di standard interno (soluzione di Re, 800 µg/L).

Cinquecento mg di foglie macinate sono stati pesati direttamente all'interno del vessel in PTFE e aggiunti di 4 ml di HNO<sub>3</sub> ultrapuro, 2 ml di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 5 ml di acqua e 1 ml di soluzione di standard interno.

Per ogni serie analitica, parallelamente ai campioni, sono stati preparati anche un campione di riferimento (vedi cap. 3.1.5) e un "bianco campione" seguendo la stessa procedura ma sostituendo il campione vegetale con acqua.

I campioni sono stati lasciati reagire a temperatura ambiente per 1 ora prima della mineralizzazione effettuata utilizzando un forno a microonde provvisto di un carosello con 40 tubi da 75 ml in PTFE. Le sequenze dei tempi e delle temperature di mineralizzazione adottate rispettivamente nel caso di bacche/bucce/semi o delle foglie sono specificate nella Tab. 3.4-1.

I campioni mineralizzati sono stati trasferiti in vials per l'analisi ICP-MS del contenuto minerale totale nel caso dei campioni di bacca, buccia e semi e del contenuto minerale estraibile in acido concentrato per i campioni di foglie.

**Tab. 3.4-1 Temperature e tempi utilizzati per la mineralizzazione dei campioni vegetali mediante forno a microonde**

campioni di bacche / bucce e semi			campioni di foglie		
temperatura (°C)	rampa (min)	mantenimento (min)	temperatura (°C)	rampa (min)	mantenimento (min)
100	8	5	140	20	2
150	10	5	210	15	5
210	12	10			

### 3.4.2. Mineralizzazione dei campioni di suolo

Per l'estrazione del contenuto "pseudototale" degli elementi minerali del suolo è stata utilizzata una mineralizzazione con acqua regia (HCl:HNO<sub>3</sub> 3:1) come indicato nel metodo ISO 11466 (1995) con le modifiche di seguito specificate.

I campioni di suolo preparati come indicato nel cap. 3.2.2 sono stati macinati < 0.5 mm in un mulino a biglie di agata. Circa 0.5 g di campione sono stati pesati direttamente all'interno del vessel

in PTFE utilizzato per la successiva digestione e lentamente aggiunti di 1.5 ml di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 4.5 ml di HCl e 1.5 ml di HNO<sub>3</sub> suprapuri.

Per ogni serie analitica, parallelamente ai campioni, sono stati preparati anche un “bianco campione” e un campione di riferimento.

I campioni sono stati lasciati reagire a temperatura ambiente per 1 ora prima della digestione effettuata utilizzando un mineralizzatore a microonde provvisto di un carosello con 12 tubi da 100 ml in PTFE. In Tab. 3.4-2 sono specificate le sequenze delle potenze, dei tempi, pressioni e delle temperature di mineralizzazione adottate.

I campioni mineralizzati sono stati trasferiti in vials, portati ad un volume di 13 ml con acqua mQ e diluiti 50 volte prima dell’analisi ICP-MS.

**Tab. 3.4-2 Temperatura, pressione, potenza e tempi utilizzati per la mineralizzazione dei campioni di suolo mediante forno a microonde**

<b>potenza (W)</b>	<b>pressione (psi)</b>	<b>temperatura (°C)</b>	<b>rampa (min)</b>	<b>mantenimento (min)</b>
800	150	105	10	3
800	250	135	10	3
800	350	175	10	12
800	200	105	0	5

### **3.4.3. Estrazione con acetato di ammonio (SSIR 42 method 5A8, riportato anche nel DM185/99, met.XIII.5)**

5 g di terreno sono stati aggiunti di 100 ml di una soluzione di acetato di ammonio 1M a pH 7 e posti in agitazione (180 rpm) per un ora. I campioni sono poi centrifugati (4100 rpm per 5 minuti), filtrati con filtri in PVDF in vials di polipropilene, diluiti 3 volte con acqua ultrapura e analizzati.

### **3.4.4. Estrazione con DTPA, CaCl<sub>2</sub> e trietanolamina (Lindsay and Norwell, 1978, riportato anche nel DM185/99, met. XII.1)**

25 g di terreno sono stati aggiunti di 50 ml di una soluzione di acido dietilentriaminopentacetico (DTPA) 0.005 M, CaCl<sub>2</sub> 0.01 M e trietanolamina (TEA) 0.1 M aggiustata a pH 7.3 e posti in agitazione (180 rpm) per 2 ore. I campioni sono poi centrifugati (4100 rpm per 5 minuti), filtrati con filtri in PVDF in vials di polipropilene, diluiti 10 volte con acqua ultrapura e analizzati.



### **3.4.5. Estrazione con EDTA per campioni acidi (Lakanen e Ervio, 1971, riportato nel DM 185/99 met. XII.2)**

10 g di terreno sono stati aggiunti di 50 ml di una soluzione di acido etilendiamminotetracetico (EDTA) 0.02 M e acetato di ammonio 0.5M aggiustata a pH 4.65 con acido acetico e posti in agitazione (180 rpm) per 30 minuti. I campioni sono poi centrifugati (4100 rpm per 5 minuti), filtrati con filtri in PVDF in vials di polipropilene, diluiti 4 volte con acqua ultrapura e analizzati.

### **3.4.6. Estrazione con ammonio nitrato (ISO/DIS 19730)**

20 g di terreno sono stati aggiunti di 50 ml di una soluzione di ammonio nitrato 1M e posti in agitazione (180 rpm) per 2 ore. I campioni sono poi centrifugati (4100 rpm per 5 minuti), filtrati con filtri in PVDF in vials di polipropilene, diluiti 10 volte con acqua ultrapura e analizzati.

### **3.4.7. Estrazione con acidi organici a basso peso molecolare (Shan *et al.*, 2003 modificato)**

Il metodo proposto da Shan *et al.* (2003) è stato modificato in base alle prove effettuate nella presente ricerca (vedi cap. 3.1.4 e risultati cap. 4.1.4)

6 g di terreno sono aggiunti di 100 ml di una soluzione di acido citrico 100  $\mu$ M e posti in agitazione (120 rpm) per 16 ore. I campioni sono poi centrifugati (4100 rpm per 15 minuti), filtrati con filtri in PVDF in vials di polipropilene e analizzati.

## **3.5. ANALISI DEGLI ELEMENTI MINERALI CON ICP-MS**

Tutti i campioni e gli standard esterni sono acidificati, prima dell'analisi, rispettivamente all'1% con HNO<sub>3</sub> e all'1% con HNO<sub>3</sub> + 0.2% con HCl in modo da aumentare la solubilizzazione e stabilizzazione dei vari elementi.

La quantificazione di tutti gli elementi minerali considerati è effettuata mediante spettrometria di massa con sorgente al plasma accoppiata induttivamente (ICP-MS). In particolare è utilizzato un ICP-MS Agilent 7500ce (Agilent Technologies, Giappone) equipaggiato con:

- nebulizzatore concentrico MicroMist in quarzo
- spray chamber di tipo Scott in quarzo

- torcia in quarzo (2.5mm) provvista di shield torch e posizionabile automaticamente ad ogni accensione
- generatore in RF a 27MHz
- coni in Ni
- 2 lenti di estrazione in asse e lenti omega fuori asse
- analizzatore di masse quadrupolo (RF 3MHz, range di masse 2-260 AMU)
- cella di reazione (con H<sub>2</sub>) /collisione (con He) (ORS, Octopole reaction system) per la rimozione di interferenti poliatomici
- detector analogico-digitale
- pompa peristaltica a 3 canali per l'introduzione di campione, standard interni e per il drenaggio della spray-chamber.
- sistema ISIS (integrated sample introduction system) per l'eventuale diluizione automatica in linea del campione e il lavaggio rapido di tutto il sistema
- pompa turbomolecolare per creare il vuoto (10<sup>-5</sup> Pa)
- ICP-MS Chemstation software

Lo strumento è dotato di una cella di reazione/collisione che permette un'efficace rimozione delle principali specie poliatomiche interferenti rendendo possibile la quantificazione di bassi contenuti anche di elementi quali K, Ca, Fe, Zn, Se, As.

I principali parametri strumentali di seguito elencati sono ottimizzati prima di ogni serie di analisi monitorando sensibilità e risoluzione di 3 masse analitiche (Li, Y e Tl) distribuite su tutto il range di interesse:

- Potenza delle RF: 1500W
- Temperatura Spray chamber: 2°C
- Carrier gas: 0.8-0.9 L/min
- Make up gas: 0.2-0.3 L/min
- Potenziali delle lenti:
  - extraction lens 1: 0-1.4 V
  - extraction lens 2 : -160 / -120 V
  - omega bias : -20 / -30V
  - omega lens : -0.6 / -0.2 V
- Cell entrance 30 / -34V (-30 / -40V per la cella di reazione/collisione)
- Cell exit: -30 / -34V (-44 / - 54V per la cella di reazione/collisione)
- QC Focus: 3V (-11V per la cella di reazione/collisione)
- Octopolo bias: -7V (-18 V per la cella di reazione/collisione)

- QP bias: -3.5V (-14.5V per la cella di reazione/collisione)

- Cell gas flow: 3-4 mL/min H<sub>2</sub> o 4-4.5 mL/min He

Tre diversi isotopi: <sup>45</sup>Sc, <sup>103</sup>Rh e <sup>159</sup>Tb (3 mg/L) introdotti automaticamente nel sistema grazie ad una pompa peristaltica sono utilizzati come standard interni per la correzione di eventuali drift strumentali e di variazioni di matrice e densità della soluzione in analisi. L'aggiunta di una soluzione di <sup>185</sup>Re a titolo noto ad ogni campione (standard interno di preparazione) durante la preparazione permette di verificare che la mineralizzazione del campione avvenga regolarmente e di correggere variazioni volumetriche.

**Tab. 3.5-1 Parametri di acquisizione strumentale per l'analisi ICP-MS. IS = standard interno. E' indicata la modalità di analisi utilizzata, senza (normale) o con gas di reazione/collisione**

massa	elemento	modalità di analisi	IS	tempo di integrazione per punto (sec)	tempo di integrazione per massa (sec)	velocità pompa peristaltica					
						fase	azione	peristaltica (rpm)	durata (s)		
						pre-acquisizione	avvinamento del sistema	0.6	22		
							stabilizzazione	0.3	40		
						acquisizione		0.3	150.95		
						post-acquisizione	lavaggio HNO <sub>3</sub> 5%	1	2		
							lavaggio HNO <sub>3</sub> 1%	0.6	60		
massa	elemento	modalità di analisi	IS	tempo di integrazione per punto (sec)	tempo di integrazione per massa (sec)	massa	elemento	modalità di analisi	IS	tempo di integrazione per punto (sec)	tempo di integrazione per massa (sec)
7	Li	normale	Sc	0.1	0.3	108	Pd	normale	Tb	0.1	0.3
9	Be	normale	Sc	0.2	0.6	109	Ag	normale	Tb	0.1	0.3
11	B	normale	Sc	0.1	0.3	111	Cd	normale	Tb	0.1	0.3
23	Na	con He	Sc	0.1	0.3	118	Sn	normale	Tb	0.1	0.3
26	Mg	con He	Sc	0.1	0.3	121	Sb	normale	Tb	0.1	0.3
27	Al	normale	Sc	0.1	0.3	126	Te	normale	Tb	0.1	0.3
31	P	normale	Sc	0.1	0.3	133	Cs	normale	Tb	0.1	0.3
39	K	con He	Sc	0.1	0.3	137	Ba	normale	Tb	0.1	0.3
40	Ca	con H <sub>2</sub>	Sc	0.1	0.3	139	La	normale	Rh	0.1	0.3
45	Sc	con H <sub>2</sub>		0.1	0.3	140	Ce	normale	Rh	0.1	0.3
45	Sc	normale		0.1	0.3	141	Pr	normale	Rh	0.1	0.3
45	Sc	con He		0.1	0.3	146	Nd	normale	Rh	0.1	0.3
51	V	con He	Sc	0.2	0.6	147	Sm	normale	Rh	0.1	0.3
52	Cr	con He	Sc	0.2	0.6	151	Eu	con He	Rh	0.1	0.3
55	Mn	normale	Sc	0.15	0.45	157	Gd	normale	Rh	0.1	0.3
56	Fe	con He	Sc	0.2	0.6	159	Tb	normale		0.1	0.3
59	Co	normale	Sc	0.15	0.45	163	Dy	normale	Rh	0.1	0.3
60	Ni	con He	Sc	0.2	0.6	165	Ho	normale	Rh	0.1	0.3
63	Cu	con He	Sc	0.2	0.6	167	Er	normale	Rh	0.1	0.3
66	Zn	con He	Sc	0.2	0.6	169	Tm	normale	Rh	0.1	0.3
71	Ga	con H <sub>2</sub>	Sc	0.1	0.3	171	Yb	normale	Rh	0.1	0.3
74	Ge	normale	Sc	0.1	0.3	175	Lu	normale	Rh	0.1	0.3
75	As	con He	Sc	0.5	1.5	178	Hf	normale	Tb	0.1	0.3
78	Se	con H <sub>2</sub>	Sc	0.8	2.4	181	Ta	normale	Tb	0.1	0.3
85	Rb	normale	Tb	0.1	0.3	184	W	normale	Tb	0.1	0.3
88	Sr	normale	Tb	0.1	0.3	185	Re	normale	Tb	0.1	0.3
89	Y	normale	Rh	0.1	0.3	193	Ir	normale	Tb	0.1	0.3
90	Zr	normale	Tb	0.1	0.3	197	Au	normale	Tb	0.1	0.3
93	Nb	normale	Tb	0.1	0.3	202	Hg	normale	Rh	0.6	1.8
98	Mo	normale	Tb	0.1	0.3	205	Tl	normale	Tb	0.1	0.3
103	Rh	con H <sub>2</sub>		0.1	0.3	206+207+208	Pb	normale	Tb	0.1	0.3
103	Rh	normale		0.1	0.3	209	Bi	normale	Tb	0.1	0.3
103	Rh	con He		0.2	0.6	232	Th	normale	Rh	0.1	0.3
						238	U	normale	Tb	0.1	0.3

La Tab. 3.5-1 indica i parametri di acquisizione strumentale utilizzati: per ogni elemento vengono specificati l'isotopo quantificato, la modalità di analisi (con o senza cella di reazione/collisione), lo standard interno in linea, il tempo di integrazione per punto e per massa impiegati. Per ogni massa vengono considerati 3 punti e ogni acquisizione è ripetuta 3 volte per un tempo totale di analisi, stabilizzazione e lavaggio pari a circa 275 sec per ogni campione.

La scelta degli isotopi utilizzati è stata effettuata in base alle indicazioni della ditta fornitrice dello strumento e a dati bibliografici e sperimentali (vedi risultati cap. 4.1.5). Per gli elementi maggiormente affetti da interferenze è stata utilizzata la cella di reazione/collisione.

La quantificazione dei campioni è effettuata in seguito alla costruzione di una curva di calibrazione (4-6 livelli di concentrazione) per ogni elemento. In particolare sono utilizzate 4 soluzioni di standard multielemento e varie soluzioni standard monoelemento a concentrazione nota e certificata opportunamente diluite (Tab. 3.5-2).

**Tab. 3.5-2 Livelli di concentrazione delle soluzioni di standard utilizzate per la calibrazione dello strumento**

elemento	livelli di concentrazione delle soluzioni di calibrazione	elemento	livelli di concentrazione delle soluzioni di calibrazione
Ag	0.05, 0.5, 5, 50 ppb	Mg	0.1, 0.5, 5, 50 ppm
Al	1, 5, 50, 500, 5000, 25000 ppb	Mn	0.05, 0.5, 5, 50 ppb
As	0.05, 0.5, 5, 50 ppb	Mo	0.15, 1.5, 15, 150 ppb
Au	0.005, 0.05, 0.5, 5 ppb	Na	0.1, 0.5, 5, 50 ppm
B	0.6, 6, 60, 600, 1000 ppb	Nb	0.1, 1, 10, 100 ppb
Ba	0.05, 0.5, 5, 50, 500 ppb	Nd	0.002, 0.02, 0.2, 2, 5, 20 ppb
Be	0.05, 0.5, 5, 50 ppb	Ni	0.05, 0.5, 5, 50 ppb
Bi	0.05, 0.5, 5, 50 ppb	P	0.5, 5, 50, 500, 1000 ppb
Ca	0.1, 1, 5, 50, 500 ppm	Pb	0.05, 0.5, 5, 50 ppb
Cd	0.05, 0.5, 5, 50 ppb	Pd	0.005, 0.05, 0.5, 5 ppb
Ce	0.002, 0.02, 0.2, 2, 5, 20 ppb	Pr	0.002, 0.02, 0.2, 2, 5, 20 ppb
Co	0.05, 0.5, 5, 50 ppb	Rb	0.5, 5, 50, 500, 5000 ppb
Cr	0.05, 0.5, 5, 50 ppb	Re	0.1, 1, 10, 100 ppb
Cs	0.05, 0.5, 5, 50 ppb	Sb	0.005, 0.05, 0.5, 5 ppb
Cu	0.5, 5, 50, 500, 1000 ppb	Se	0.05, 0.5, 5, 50 ppb
Dy	0.002, 0.02, 0.2, 2, 5, 20 ppb	Sm	0.002, 0.02, 0.2, 2, 5, 20 ppb
Er	0.002, 0.02, 0.2, 2, 5, 20 ppb	Sn	0.005, 0.05, 0.5, 5 ppb
Eu	0.002, 0.02, 0.2, 2, 5, 20 ppb	Sr	0.5, 5, 50, 500, 5000 ppb
Fe	1, 5, 50, 500, 5000, 25000 ppb	Ta	0.1, 1, 10, 100 ppb
Ga	0.05, 0.5, 5, 50 ppb	Te	0.005, 0.05, 0.5, 5 ppb
Gd	0.002, 0.02, 0.2, 2, 5, 20 ppb	Th	0.002, 0.02, 0.2, 2, 5, 20 ppb
Ge	0.05, 0.5, 5, 50 ppb	Tl	0.05, 0.5, 5, 50 ppb
Hf	0.005, 0.05, 0.5, 5 ppb	Tm	0.002, 0.02, 0.2, 2, 5, 20 ppb
Hg	0.004, 0.04, 0.4, 1, 4 ppb	U	0.05, 0.5, 5, 50 ppb
Ho	0.002, 0.02, 0.2, 2, 5, 20 ppb	V	0.05, 0.5, 5, 50 ppb
Ir	0.005, 0.05, 0.5, 5 ppb	W	0.1, 1, 10, 100 ppb
K	0.1, 1, 5, 50, 500 ppm	Y	0.002, 0.02, 0.2, 2, 5, 20 ppb
La	0.002, 0.02, 0.2, 2, 5, 20 ppb	Yb	0.002, 0.02, 0.2, 2, 5, 20 ppb
Li	0.05, 0.5, 5, 50 ppb	Zn	0.5, 5, 50, 500, 1000 ppb
Lu	0.002, 0.02, 0.2, 2, 5, 20 ppb	Zr	0.1, 1, 10, 100 ppb

### **3.6. ALTRE ANALISI EFFETTUATE SULLE FOGLIE**

Le analisi sotto specificate sono state effettuate sul campione fresco.

In studi ecofisiologici sono spesso misurati degli indici che permettono di stabilire lo “stato di salute” della pianta e delle foglie o la presenza di stress che possono compromettere il metabolismo fogliare: tra essi l’indice di colore SPAD e la stima dell’efficienza fotosintetica del fotosistema II valutata mediante fluorimetro sono ben noti e velocemente misurabili anche in campo.

#### **3.6.1. Analisi dell’indice di colore SPAD**

L’indice di colore SPAD misurato sulla lamina fogliare è influenzato dall’assorbimento della luce dovuto alla presenza della clorofilla e può essere utilizzato per una stima indiretta del contenuto di clorofilla stessa. In pratica, il campione è investito da 2 fasci luminosi con lunghezza d’onda pari a 650 nm (picco di assorbimento della clorofilla) e 940 nm (assorbimento della clorofilla nulla) mentre un fotodiode raccoglie l’energia trasmessa misurando la trasmittanza della lamina fogliare in queste due bande spettrali.

Il rapporto dell’energia trasmessa nelle 2 zone dello spettro è linearmente proporzionale al contenuto di clorofilla totale presente nella foglia. Data l’esistenza di una relazione lineare tra il contenuto di clorofilla e quello di elementi nutrizionalmente importanti (in particolare N), l’indice SPAD è anche utilizzato per avere una stima dello stato nutrizionale della pianta (Porro *et al.*, 2001).

L’analisi dell’indice di colore SPAD è stata effettuata in 2 punti sulla pagina superiore della lamina fogliare (lobo terminale) su 10 foglie per ogni parcella e per ogni data di campionamento mediante un misuratore della clorofilla SPAD.

Come per le altre analisi è stata raccolta la 4° foglia dopo il secondo grappolo.

#### **3.6.2. Analisi dell’efficienza della conversione dell’energia luminosa (efficienza fotosintetica) al PSII**

L’analisi della fluorescenza originata dalla clorofilla permette di ottenere indicazioni sulla quantità di energia luminosa effettivamente utilizzata dal fotosistema PSII o dissipata e quindi di stimare l’efficienza fotosintetica della foglia.

Il metodo impiegato si basa sulla misura della resa quantica del PSII (“Yield”) per mezzo di un fluorimetro modulare. In pratica, dopo adattamento al buio e quindi completa riduzione dei centri di reazione dei fotosistemi, viene applicato un forte impulso luminoso che satura il fotosistema causando una completa dissipazione dell’energia incidente che viene emessa come fluorescenza o sottoforma di calore mentre l’energia utilizzabile per le reazioni di fotosintesi risulta nulla. Per la legge della conservazione dell’energia si ha:

$$E = F + P + D = 1 \text{ con}$$

E = energia luminosa;

F = fluorescenza;

P = fotosintesi;

D = dissipazione.

Utilizzando un impulso saturante  $P = 0$ , F e D sono massimi e pari a  $F_m$  e  $D_m$ . Dall’equazione risulta che  $D_m = 1 - F_m$

Assumendo che il rapporto  $D/F$  non cambia durante un breve impulso saturante, l’equazione diventa:

$$D/F = D_m/F_m \text{ e } D = F (D_m/F_m)$$

$$P = 1 - F - D = (F_m - F)/F_m$$

Nel caso di campioni adattati al buio, F è detto  $F_0$  e  $F_m - F_0 = F_v$  per cui il carico fotosintetico massimo potenziale (P) è calcolato mediante il rapporto  $F_v/F_m$ .

In condizioni normali il rapporto  $F_v/F_m$  risulta pari a circa 0.75-0.85 ma periodi prolungati di stress o di luce troppo intensa tale da eccedere la capacità fotosintetica della foglia, possono causare una fotoinibizione con un calo del rapporto  $F_v/F_m$ . In questo caso l’energia luminosa non è convertita in energia fotochimica ma è dissipata principalmente come calore.

E’ possibile stimare l’efficienza fotosintetica della foglia verificando a quale intensità la luce incidente risulta eccessiva e quindi non totalmente utilizzabile dalla pianta ma in gran parte dissipata. A questo scopo, sottoponendo le foglie ad una intensità della radiazione luminosa fotosinteticamente attiva (PAR,  $\mu\text{moli fotoni}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ) via via crescente, viene misurata la fluorescenza emessa ( $F_t$ ) da cui si ricava la quantità di energia fotochimica convertita al PSII (“yield”, Y). All’aumentare dell’intensità della PAR, Y cala a causa dell’aumento di energia disponibile e del conseguente eccesso di eccitazione del PSII per mancanza di accettori liberi (ridotti). Il tasso di trasporto elettronico (ETR) può essere calcolato mediante la formula:

$$\text{ETR} = Y \cdot \text{PAR} \cdot 0.42 \text{ con } Y = (F_m - F_t)/F_m$$

Il valore 0.42 è una costante calcolata moltiplicando la quantità di luce incidente assorbita dalla foglia (84%) per 0.5 (in quanto solo il 50% dell’energia assorbita è distribuita al PSII).

In condizioni luminose ottimali ETR cresce fino a raggiungere un plateau che indica il raggiungimento di un livello di saturazione. Valori di ETR bassi indicano bassa efficienza fotosintetica. Valori in genere osservati variano tra 5 e 180 (Schreiber, 1997).

Il protocollo di misura prevedeva di raccogliere le foglie (10) al mattino e di porle al buio per almeno 30 minuti prima dell'irradiazione con un fascio di luce saturante. L'analisi dell'efficienza massima potenziale del PSII su foglie adattate al buio è stata stimata misurando mediante un fluorimetro modulare il rapporto  $F_v/F_m$  dove:

- $F_m$  è la fluorescenza massima misurata in seguito all'illuminazione della foglia con un fascio luminoso saturante ( $PAR = 6000 \mu\text{moli fotoni}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ )
- $F_v$  è la differenza tra  $F_m$  e  $F_0$  in cui  $F_0$  è la fluorescenza minima, inizialmente misurata sul campione adattato al buio.

La variazione del tasso di trasporto elettronico all'aumentare della luce fotosinteticamente attiva utilizzata, è stata misurata su 5 foglie (adattate al buio) irradiate con luce ad intensità crescente. In particolare la PAR aumentava ogni 20 secondi da un minimo di 5 ad un massimo di circa 2000  $\mu\text{moli fotoni}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$  in 10 step.

### **3.6.3. Analisi dell'area fogliare**

L'area fogliare è stata determinata su 10 foglie per ogni parcella. L'immagine di ogni foglia è stata rilevata mediante scanner insieme ad un foglio quadrato di area nota. Il confronto del numero di pixel della foglia e del quadrato, permette di calcolare l'area fogliare.

## **3.7. ALTRE ANALISI EFFETTUATE SULLE BACCHE**

### **3.7.1. Determinazione del peso secco su campioni vegetali**

5-10 grammi di campione (bacca, buccia o semi) sono pesati in una capsula in alluminio e posti in stufa ( $105^\circ\text{C}$ ) fino al raggiungimento di un peso costante. Il peso secco (%) è ricavato con la formula seguente:

$$\text{peso secco \%} = 100 - (((m1 - m2)/m1) \times 100)$$

con  $m1$  = peso di campione fresco utilizzato (g) e  $m2$  = peso del campione seccato (g)

### **3.7.2. Analisi dei parametri enologici di base**

Le analisi enologiche di base, condotte a partire dalla piena invaiatura, sono state effettuate mediante spettrometria all'infrarosso in trasformata di Fourier (FT-IR). Il succo necessario per l'analisi (circa 30 ml di succo limpido filtrato su cotone idrofilo) è stato ottenuto pressando 100 acini prelevati da ogni parcella. Lo strumento permette di ricavare in pochi minuti i seguenti parametri: solidi solubili totali (°Brix), acidità titolabile (g/L acido tartarico), acido tartarico (g/L), acido malico (g/L), pH, densità g/cm<sup>3</sup> a 20°C, azoto prontamente assimilabile (APA, mg/L di N). La quantificazione è effettuata grazie alla creazione di curve di taratura ricavate dallo studio statistico di migliaia di spettri ottenuti in seguito all'analisi di campioni i cui parametri considerati erano stati precedentemente quantificati per mezzo dei metodi ufficiali di analisi.

## **3.8. ALTRE ANALISI EFFETTUATE SUI SUOLI**

Le principali analisi fisico-chimiche sono state eseguite seguendo i metodi indicati dal Decreto Ministeriale 185 del 13 settembre 1999 "Approvazione dei metodi ufficiali di analisi chimica del suolo" riportati sulla Gazzetta Ufficiale n° 248 del 21 ottobre 1999 e successive modifiche (Decreto 25 marzo 2002). In alcuni casi sono state apportate delle variazioni come sotto indicato. Il terreno è stato preparato come specificato nel cap. 3.2.2; solo per l'analisi del C ed N totali, il campione di terra fine è stato ulteriormente macinato in modo da poter passare attraverso un setaccio da 0.5 mm. Tutte le misure ottenute sono state corrette per il fattore di umidità del suolo calcolato come sotto indicato.

### **3.8.1. Umidità del suolo**

Una aliquota di terra fine pari a 10 g è stata seccata in stufa a 105°C in una capsula. L'umidità (g/kg) è stata calcolata con la seguente formula:

$$((m1 - m2)/m1) \times 1000$$

Dove:

m1 = peso iniziale del campione (g)

m2 = peso del campione seccato (g)



### 3.8.2. Reazione del suolo

La misura della reazione del terreno è stata effettuata per via potenziometrica su una sospensione di suolo in acqua in rapporto 1:2.5. In dettaglio, 20 g di terreno sono stati aggiunti di 50ml di soluzione, agitati e lasciati a riposo per 16 ore prima di effettuare la misura mediante pH-metro. Nel caso di suoli con pH in acqua inferiore a 6.5 la misura è stata ripetuta con le stesse modalità anche su una sospensione di terreno in KCl 1M.

### 3.8.3. Calcare totale

La determinazione del calcare totale è stata effettuata con il metodo gasvolumetrico utilizzando un calcimetro di Dietrich-Frühling in cui il tubo graduato e il vaso di espansione contengono  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1N.

Un g di suolo è stato fatto reagire con 6 ml di HCl (1:1 v/v) in un vaso di vetro collegato con un tubo a tenuta stagna al calcimetro. La reazione prevede che 1 mole di  $\text{CaCO}_3$  reagisca con 2 moli di HCl per dare 1 mole di  $\text{CaCl}_2$ , 1 mole di  $\text{H}_2\text{O}$  e 1 mole di  $\text{CO}_2$ . Il volume della  $\text{CO}_2$  sviluppata è quindi proporzionale al  $\text{CaCO}_3$  presente.

Il dato registrato è stato poi corretto in base ai valori di temperatura ambiente e pressione atmosferica (che influenzano il volume di  $\text{CO}_2$  formatasi), diviso per il peso del campione utilizzato ed espresso come g/kg di  $\text{CaCO}_3$  alle condizioni standard di  $0^\circ\text{C}$  e 101,325 KPa.

### 3.8.4. Calcare attivo

Per la valutazione del calcare attivo, 5g di terreno sono stati aggiunti di 100 ml di ossalato di ammonio 0.2 N (=0.1M), agitati per 2 ore e filtrati su carta. Per la quantificazione dell'ossalato di ammonio in eccesso, 20 ml dell'estratto ottenuto sono stati aggiunti di 10 ml di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  96% 1:4 (v/v) e 70 ml di acqua distillata e titolati a caldo ( $70-80^\circ\text{C}$ ) con una soluzione di permanganato di potassio 0.2 N (=0.04M). Parallelamente è stata preparata una prova in bianco utilizzando 20 ml di acqua distillata al posto dell'estratto con ossalato di ammonio.

La quantità di calcare attivo è espressa come  $\text{CaCO}_3$  (g/kg) ed è stata calcolata utilizzando la formula sotto riportata:

$$\text{calcare attivo (g/kg)} = (A-B) \cdot M \cdot (2.5 / 1000) \cdot 100 \cdot (V1/V2) (1000/m)$$

dove:

A = volume della soluzione di  $\text{KMnO}_4$  utilizzato per titolare la prova in bianco (ml)

B = volume della soluzione di  $\text{KMnO}_4$  utilizzato per titolare il campione (ml)

M = molarità della soluzione di  $\text{KMnO}_4$  (0.04 M)

2.5 è il fattore di conversione tra la molarità della soluzione di ossalato e di permanganato

100 è il peso molecolare di  $\text{CaCO}_3$

V1 = volume iniziale della soluzione di ammonio ossalato

V2 = volume di estratto utilizzato per la titolazione

m = massa del campione utilizzata (g)

La concentrazione della soluzione di permanganato di potassio è stata corretta titolando 20 ml di una soluzione di acido ossalico 0.2N.

### 3.8.5. Tessitura apparente

A 50 g di terreno sono stati aggiunti 200 ml di una soluzione di sodio esametafosfato (20 g/L) e carbonato di sodio (5 g/L). Il campione è stato quindi agitato per 2 ore mediante un miscelatore a capovolgimento, versato in un cilindro per granulometria, portato a volume con acqua distillata, agitato e lasciato sedimentare per 24 ore. Successivamente, per stimare la quantità di argilla presente, è stata effettuata la misura della massa volumica della sospensione suolo-acqua ( $L_{24}$ ) per mezzo di un idrometro. La sospensione è stata poi fatta passare attraverso un setaccio con maglie pari a 50  $\mu\text{m}$  (preventivamente pesato, tara A) e lavata con acqua distillata in modo da eliminare la frazione argillosa e limosa. Il setaccio, contenente la frazione sabbiosa, è stato seccato in stufa a 50°C e nuovamente pesato (peso B). Parallelamente è stata preparata una prova in bianco tralasciando il campione di terreno. Le quantità (g/kg) delle 3 frazioni si ottengono mediante i seguenti calcoli:

$$\text{sabbia (grossa + fine)} = (\text{tara A} - \text{peso B}) \cdot 1000 / 50$$

$$\text{argilla} = (L_{24} - \text{valore di densità della prova in bianco}) \cdot 1000 / 50$$

$$\text{limo} = 1000 - (\text{sabbia} + \text{argilla})$$

### 3.8.6. Carbonio organico, carbonio e azoto totale e sostanza organica

L'analisi è stata effettuata mediante l'utilizzo di un analizzatore elementare CN (Vario Macro, Elementar) il cui funzionamento si basa sul metodo Dumas (1831). In breve, 200 mg di terreno macinato e setacciato 0.5 mm sono pesati in piccole capsule di stagno chiuse e introdotte automaticamente nello strumento dopo eliminazione dell'aria presente grazie ad un particolare dispositivo che permette di insufflare azoto. A livello del tubo di combustione (contenente CuO) le alte temperature (960°C) e la presenza di O<sub>2</sub> (30 ml/min per 30 s e 100 ml/min per 120 s) portano all'incenerimento del campione. Grazie anche al successivo passaggio su catalizzatore nel tubo di post-combustione (contenente CuO e Pt come catalizzatore) si ha una completa ossidazione del campione con la trasformazione di tutte le sostanze organiche e inorganiche in prodotti gassosi (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>). Questi sono trasportati da un flusso di He, utilizzato come gas carrier, a livello di una colonna di riduzione (contenente W) per ridurre gli ossidi di azoto ad N<sub>2</sub>. Gli altri gas presenti, diversi da N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, vengono quindi eliminati per condensazione o adsorbimento. La separazione di CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, resa necessaria dall'utilizzo di un detector a conducibilità termica, non specifico, è effettuata "bloccando" la CO<sub>2</sub> per adsorbimento a livello della colonna riscaldabile, mentre l'N<sub>2</sub> viene rilevato dal detector (1° picco). In seguito, la colonna della CO<sub>2</sub> è riscaldata provocando la liberazione del composto che può essere quindi rilevato dal detector (2° picco). Il software collegato allo strumento permette di controllare il flusso di gas O<sub>2</sub> e la temperatura applicata alla colonna della CO<sub>2</sub>. La quantificazione è effettuata grazie alla creazione di una apposita retta di calibrazione.

Il valore di C ottenuto rappresenta il C totale al quale va sottratto il C inorganico (misurato mediante calcimetro) per la stima del C organico. La sostanza organica (SO) è stata calcolata moltiplicando il contenuto di C organico x 1.724.

### 3.8.7. Capacità di scambio cationica (CSC; per suoli basici o neutri)

A 2 g di terreno pesati in un vial (peso A), sono stati aggiunti 25 ml di una soluzione di BaCl<sub>2</sub> (100 g BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O /L) e trietanolamina (TEA, 22.5 ml/L) tamponata a pH 8.2. Il campione è stato agitato per 2 ore mediante un agitatore orizzontale e centrifugato a 4100 rpm per 5 minuti. Il sopranatante è stato raccolto mentre il residuo è stato lavato con lo stesso procedimento sopra descritto per altre 2 volte (per ulteriori 2 ore totali). Le 3 aliquote del soprinatante, portate ad un volume finale di 100 ml con la stessa soluzione di BaCl<sub>2</sub>, è utilizzata per l'analisi dell'acidità totale per campioni di suolo con pH<7.5 (vedi cap. 3.8.10). All'ultimo residuo ottenuto sono stati aggiunti

25 ml di acqua distillata, il campione è quindi mescolato manualmente e centrifugato. Dopo aver scartato il soprannatante il vial (con il residuo) è stato pesato (peso B). Infine sono stati aggiunti 25 ml di una soluzione di  $MgSO_4$  0.05M (0.1N). I campioni sono agitati per 2 ore e centrifugati.

Dieci ml dell'estratto aggiunti di 100 ml di acqua distillata e 10 ml di tampone di ammonio cloruro a pH 10 sono stati titolati con una soluzione di EDTA 0.025M (0.05N) con indicatore nero eriocromo T fino a colorazione azzurra.

Parallelamente è stato preparato un bianco campione utilizzando acqua distillata al posto dell'estratto.

Per il calcolo è utilizzata la seguente formula:

$$CSC \text{ (cmoli(+)/kg)} = ((V_b - V_c) \times 0.25 \times (25 + \text{peso B} - \text{peso A}) \times 2) / m$$

$V_b$  = ml di EDTA utilizzati per la titolazione della prova in bianco

$V_c$  = ml di EDTA utilizzati per la titolazione del campione

Peso A = peso iniziale del vial con il terreno

Peso B = peso del vial con il terreno residuo dopo i lavaggi con  $BaCl_2$  e  $H_2O$  e lo scarto dei rispettivi soprannatanti.

0.25 = concentrazione della soluzione di EDTA espressa in cmoli/L

m = peso di suolo utilizzato (g)

### **3.8.8. Capacità di scambio cationica (per suoli acidi, metodo DIN ISO 11260, 1997)**

Il procedimento è simile a quello utilizzato per l'analisi dei suoli neutri o basici ma con alcune modifiche di seguito indicate. 2.5 g di terreno sono stati aggiunti di 25 ml di soluzione di  $BaCl_2$  0.1M non tamponata. Il campione è stato agitato per 1 ora e centrifugato (4100 rpm per 10 minuti) e il soprannatante ottenuto è stato recuperato per l'analisi degli ioni di scambio (cap. 3.8.9). Questo lavaggio è stato ripetuto 3 volte. Il residuo è stato aggiunto di 25 ml di una soluzione di  $BaCl_2$  0.0025M, agitato per 16 ore e centrifugato. Infine, dopo aver scartato il soprannatante, sono stati aggiunti 25 ml di  $MgSO_4$  0.05M. La titolazione ed i calcoli sono effettuati come specificato sopra nel caso dei suoli neutri o basici.

### 3.8.9. Ioni di scambio

Nel caso dei suoli basici, le basi di scambio sono calcolate sommando le quantità di K, Mg, Na, e Ca (espresse in cmoli(+)/kg) estratte dal campione di suolo mediante una soluzione 1M di acetato di ammonio (come descritto nel cap. 3.4.3). Su suoli calcarei, con pH maggiori di 7 in cui la saturazione in basi è sempre pari al 100%, questo metodo, a causa della dissoluzione del CaCO<sub>3</sub> da parte dell'acetato di ammonio, porta ad una sovrastima del Ca. Il contenuto esatto del Ca è quindi stato calcolato per differenza sottraendo al valore (cmoli(+)/kg) della capacità di scambio cationica (CSC), pari in questo caso alla somma delle basi di scambio, i contenuti (cmoli(+)/kg) di Na, Mg e K. Per quanto riguarda i suoli acidi, gli ioni di scambio (K, Mg, Na, Ca, Al, Fe, Mn) sono stati analizzati sull'estratto del suolo in BaCl<sub>2</sub> non tamponato (cap. 3.8.8) mediante spettrometria di emissione atomica (ICP-OES). Sulla stessa soluzione è stata misurata mediante pH-metro la concentrazione di ioni H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

### 3.8.10. Acidità totale (AT)

L'analisi è stata effettuata sugli estratti con BaCl<sub>2</sub> tamponato ottenuti durante l'analisi della CSC (cap. 3.8.7). Le 3 frazioni raccolte e unite (circa 75 ml totali) sono state portate a 100 ml finali con BaCl<sub>2</sub> tamponato.

Venticinque ml di questa soluzione, dopo aggiunta di 100 ml di acqua distillata e qualche goccia di indicatore acido base (verde di bromo-cresolo / rosso di metilene), sono stati titolati con HCl 0.05M.

Parallelamente è stata preparata una prova in bianco. L'acidità totale è espressa in cmoli(+)/kg di suolo ed è stata calcolata utilizzando la formula sotto riportata:

$$AT = ((V_b - V_c) \times M \times 100) / (m \times 25)$$

V<sub>b</sub> = ml di HCl necessari per titolare la prova in bianco

V<sub>c</sub> = ml di HCl necessari per titolare il campione

M = concentrazione (cmoli) della soluzione titolante di HCl

m = peso di suolo utilizzato (g)

### 3.8.11. Acidità di scambio (AS)

A 5g di terreno sono stati aggiunti 20 ml di una soluzione di KCl 1M. Il campione è agitato per 5 minuti e centrifugato altri 5 minuti a 4100 rpm. Questo lavaggio è stato ripetuto per 3 volte e la somma dei 3 estratti è stata titolata con NaOH 0.05M dopo aggiunta di qualche goccia di indicatore fenolftaleina. L'acidità di scambio, espressa in cmoli(+)/kg, è stata calcolata moltiplicando il volume (ml) di soluzione di NaOH utilizzato nella titolazione per la concentrazione della soluzione titolante stessa (cmoli) e dividendo per il peso di suolo utilizzato (g).

### 3.8.12. Frazionamento del C organico (DM 185/99, met. VIII.I)

Il C estraibile totale (TEC) è stato estratto aggiungendo a 10 g di terreno 100 ml di una soluzione di NaOH e pirofosfato 0.1N. I campioni sono stati posti in agitazione a 65°C per 16 ore e successivamente centrifugati (2700 rpm per 20 minuti) e filtrati con filtri in fibra di vetro (0.8µm).

Le frazioni umiche e fulviche sono state estratte da 25 ml della soluzione così ottenuta per centrifugazione (20 minuti) dopo aggiunta di 2 ml di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50%. La centrifugazione permette infatti di separare gli acidi umici (nel precipitato) dagli acidi fulvici (nell'estratto). La frazione degli acidi fulvici è stata purificata su resina di PVPP per mezzo di un lavaggio con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5mM ed eluizione con NaOH 0.5N. Le 2 frazioni purificate degli acidi fulvici e umici sono state raccolte per formare un unico campione.

Il TEC e il contenuto in C umico e fulvico sono stati quantificati sui 2 campioni per via ossidimetrica. A tal fine 10 ml di campione sono stati aggiunti di 10 ml di bicromato di potassio 1N, 26 ml di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 96% e cristalli di argento solfato. La soluzione è lasciata reagire per 10 minuti, raffreddata, portata ad un volume finale di 100 ml. La quantificazione è stata effettuata mediante una misura spettrofotometrica (600nm) dopo taratura dello spettrofotometro con soluzioni di glucosio a diversa concentrazione preparate con la stessa procedura utilizzata per i campioni.

La percentuale di C umico e fulvico è stata calcolata con la formula seguente:

$$(((c/v) \times v_e)/1000/p) \times 1000$$

Dove c sono i mg di C quantificati per via spettrofotometrica

v è il volume di campione utilizzato (10 ml)

v<sub>e</sub> è il volume di estratto totale dato dalle frazioni di acido umico e fulvico recuperati

p è la massa di campione di suolo utilizzato (2.5 g)

### **3.8.13. Valutazione qualitativa delle sostanze umiche (Dell'Agnola e Ferrari, 1971)**

La valutazione qualitative delle sostanze umiche è stata effettuata per mezzo della tecnica della gel-filtrazione utilizzando una colonna (50 x 2.7 cm) tipo Sephadex G-100. L'estrazione del C estraibile totale è stata effettuata come specificato nel cap. 3.8.12. Successivamente, 2 mg di estratto sono stati posti in colonna e gli acidi umici sono stati eluiti mediante sodio tetraborato ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  0.02M). Le sostanze umiche estratte sono state così frazionate in 3 classi con diversa dimensione molecolare: >66000 dalton, compresi tra 66000 e 25000 dalton e < 25000 dalton.

## **3.9. RACCOLTA DEI DATI METEO**

Presso i 2 vigneti SM e MT, sono presenti a partire rispettivamente dal 1983 e dal 1998 delle stazioni meteorologiche per la raccolta di numerosi dati meteo gestite dall'unità operativa di Meteorologia di IASMA. In questo studio sono stati utilizzati i dati giornalieri relativi a: temperatura dell'aria a 2 m di altezza (non ventilato, °C), precipitazioni (mm), radiazione totale ( $\text{MJ/m}^2$ ), insolazione (s) raccolti nel 2006 e nel 2007 in confronto ai dati "storici" relativi al periodo 1999-2005.

Per quanto riguarda gli altri vigneti considerati nel presente studio, non essendo presenti delle stazioni meteo in loco, sono stati utilizzati i dati raccolti presso i comuni trentini più prossimi: Borgo Valsugana per il vigneto "Baldessari" situato a Novaldo, Cembra per il vigneto "Brugnara" situato a Giovo, Sarche per i vigneti "Gianordoli" situato a Cavedine e "Miori" situato a Vezzano, Vigolo Vattaro per i vigneti "Folgheraiter" situato a Valsorda e "Flessati" situato a Villazzano, Lomaso per il vigneto "Merli" situato a Stenico e Storo per i vigneti "Beltrami" e "Zanetti" situati a Darzo.

### 3.10. ELABORAZIONE DEI DATI E ANALISI STATISTICA

#### 3.10.1. Modello matematico utilizzato per descrivere le curve di accumulo degli elementi nella bacca

Il trend di accumulo nel tempo dei vari elementi nella bacca è stato descritto matematicamente utilizzando la funzione logistica o a sigmoide sotto riportata

$$k / (1 + e^{-\alpha(\Delta t - \beta)})$$

Dove k è il valore massimo al quale tende la curva ( $\mu\text{g}/\text{bacca}$ )

$\alpha$  è la pendenza della curva all'origine

$\Delta t$  è un intervallo di tempo (giorni)

$\beta$  è il punto di flesso (espresso in giorni)

I parametri k,  $\alpha$  e  $\beta$  sono ottimizzati in modo da rendere minima la somma dei quadrati degli scarti tra i valori osservati e quelli predetti dal modello.

L'accumulo percentuale realizzato prima dell'invasatura è calcolato con la seguente formula:

$$100 - ((C_f - C_i) / C_f) \times 100 \text{ dove:}$$

$C_f$  = contenuto finale (quantificato nell'ultimo punto di campionamento) espresso in  $\mu\text{g}/100$  bacche

$C_i$  = contenuto all'invasatura espresso in  $\mu\text{g}/100$  bacche.

#### 3.10.2. Analisi statistica

L'elaborazione statistica è stata effettuata mediante l'utilizzo del software STATISTICA 8 (StatSoft, Padova).

I test parametrici applicati per la valutazione dell'esistenza di differenze significative tra medie sono stati l'ANOVA a una via o fattoriale, il test t di Student e il test per confronti multipli HSD di Tukey come di volta in volta specificato nel capitolo risultati.

Per la valutazione dell'esistenza di correlazioni e regressioni lineari significative è stata impiegata l'analisi della correlazione di Pearson e l'analisi della regressione lineare mentre per la valutazione



dell'esistenza di un trend di andamento è stato utilizzato il test non parametrico di Mann-Kendall (Soliani, 2008).

L'analisi multivariata è stata effettuata utilizzando l'Analisi delle Componenti Principali e Analisi di Classificazione (PCCA) e le tecniche della Cluster Analysis. In questo caso, per la misura della distanza tra gruppi è stata impiegata la distanza euclidea mentre come regola di unione è stato considerato il legame completo.

Gli elementi minerali quantificati presentano spesso valori di concentrazione diversi anche di numerosi ordini di grandezza. Nella tabella dati si trovano inoltre valori inferiori al limite di rilevamento. Prima dell'analisi statistica, per poter applicare un approccio parametrico che richiede una distribuzione dei dati di tipo normale e soprattutto la presenza di varianze omogenee, i dati sono stati, quando necessario, trattati. In particolare, i valori inferiori al limite di rilevamento sono stati posti uguali a metà del limite di rilevamento stesso. La normalità della distribuzione dei dati e l'omogeneità delle varianze sono state verificate rispettivamente mediante il test di Kolmogorov-Smirnov e il test di Levene. Nel caso di una distribuzione dei dati di tipo log-normale è stata effettuata una trasformazione mediante logaritmo naturale (Soliani, 2008).

Sono stati applicati anche dei test non parametrici (test U di Mann-Whitney, ANOVA per ranghi di Kruskal-Wallis, confronti multipli per ranghi e test di correlazione di Spearman) che hanno portato a risultati in genere del tutto confrontabili a quelli presentati nei successivi capitoli e quindi non sono stati riportati.



## 4. RISULTATI

### 4.1. MESSA A PUNTO DEI METODI

L'analisi degli elementi minerali e in traccia mediante spettrometria di massa con sorgente al plasma accoppiata induttivamente (ICP-MS) richiede prima di tutto che il campione sia in fase liquida e che gli elementi siano in esso completamente disciolti. Nel caso di campioni solidi, come suoli o tessuti vegetali, è quindi necessario operare un'estrazione o una mineralizzazione (alias digestione) acida al fine di portare in soluzione tutti gli elementi.

Tutte le operazioni, dal campionamento alla preparazione e fino all'analisi strumentale, devono essere effettuate con particolare cura in modo da evitare possibili contaminazioni soprattutto per quel che riguarda i metalli pesanti. Per la corretta quantificazione della frazione minerale endogena, presente nei tessuti vegetali in quanto in gran parte assorbita dal suolo (al netto della frazione esogena, depositatasi sulla superficie esterna del campione) è inoltre necessario un preventivo lavaggio dei campioni al fine di rimuovere possibili residui di fitofarmaci e polveri.

E' possibile schematizzare l'approccio operativo seguito nel modo seguente (Fig. 4.1-1):

- campionamento
- lavaggio del campione
- omogeneizzazione del campione
- solubilizzazione del campione mediante estrazione o mineralizzazione acida
- filtrazione del campione, necessaria solo nel caso siano presenti dei depositi solidi
- analisi ICP-MS

Per avere dei risultati accurati è stato necessario verificare tutti i passaggi sopra elencati:

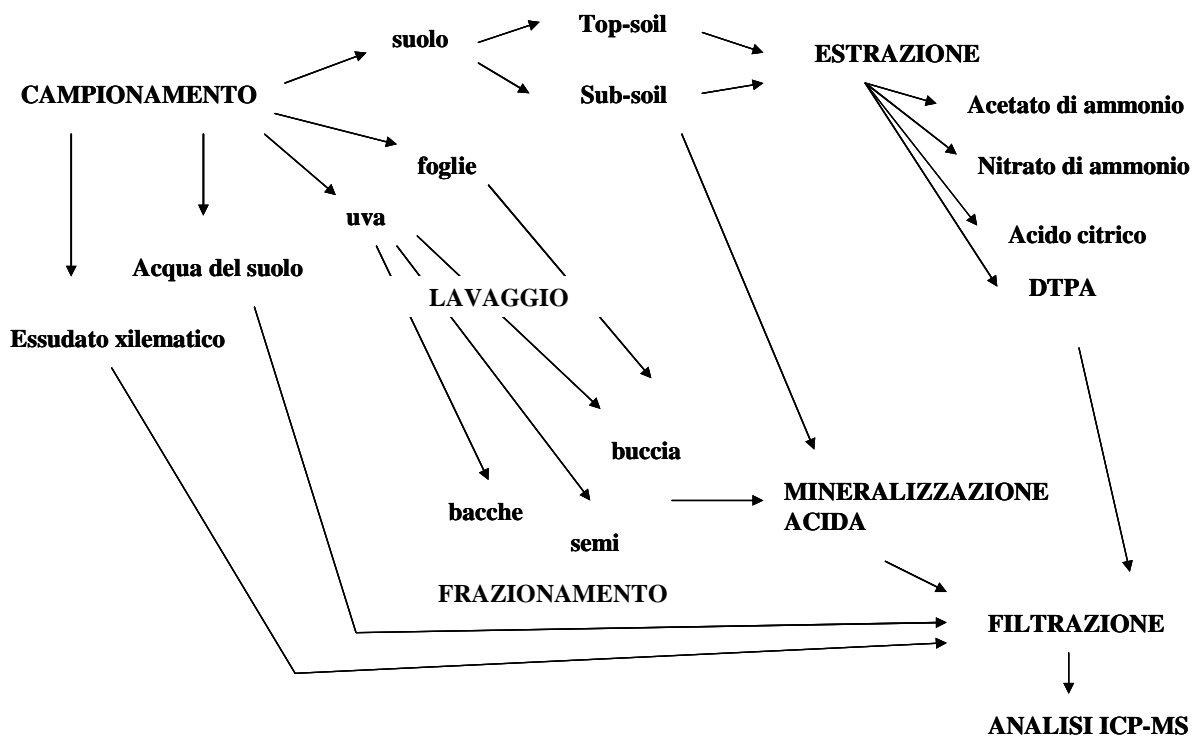
- i campioni che non possono essere successivamente lavati vanno prelevati evitando che possano entrare in contatto con possibili fonti di metalli; in particolare vanno preferiti utensili e contenitori in polietilene o acciaio inox preventivamente lavati con acido nitrico diluito e sciacquati con acqua ultrapura piuttosto che vetro o ferro zincato.
- il lavaggio effettuato deve effettivamente rimuovere in modo efficace gli elementi minerali presenti in superficie. Tutti gli elementi sono presenti nei suoli in concentrazioni notevolmente

superiori rispetto ai campioni vegetali: è quindi sufficiente una piccola quantità (qualche mg) di suolo per alterare i reali contenuti degli elementi in traccia di foglie ma soprattutto frutti.

- l'estrazione e la mineralizzazione devono permettere la massima solubilizzazione del campione e non devono portare ad una eccessiva diluizione per non compromettere la successiva quantificazione a bassi livelli di concentrazione.
- i filtri utilizzati devono rimuovere efficacemente la frazione non disciolta ma senza rilasciare o adsorbire particolari elementi in tracce.
- l'analisi ICP-MS deve essere ripetibile, sensibile e accurata.

Nei successivi capitoli sono presentati i risultati ottenuti nelle prove di messa a punto dei metodi di lavaggio, omogeneizzazione, filtrazione, mineralizzazione, estrazione e analisi dei campioni.

**Fig. 4.1-1 Schema del processo di preparazione dei campioni**



#### 4.1.1. Valutazione dell'efficienza del lavaggio di foglie e bacche

In letteratura sono riportati frequentemente lavaggi effettuati semplicemente con acqua distillata (Angelova *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2002). In alternativa, vari manuali sull'analisi di campioni vegetali consigliano l'utilizzo di acqua leggermente acidificata (es. 0.1M HCl) o aggiunta di detergente all'1% (Temminghoff e Houba, 2004). Teissedre *et al.* (1993) utilizzano una soluzione di acido acetico al 4% mentre Wytenbach e collaboratori (1996) consigliano per aghi di conifere una

soluzione di toluene e tetraidrofurano. Limitatamente al Fe, Zohlen (2000) ha osservato che il lavaggio di foglie mediante acqua, HCl 0.1M o o-fenantrolina (un composto eterociclico che si combina facilmente a ioni Fe), non porta a risultati statisticamente diversi.

Nel presente studio per il lavaggio delle bacche è stata utilizzata una soluzione acquosa leggermente acidificata (1%) con HNO<sub>3</sub> superpuro mentre per le foglie è stata impiegata una soluzione di acido citrico 0.2% come normalmente d'uso presso il laboratorio IASMA. Per questi ultimi campioni l'utilizzo di HNO<sub>3</sub> 1% come soluzione di lavaggio non è indicata in quanto, pur rimuovendo in modo efficace i contaminanti esterni, rovina il tessuto vegetale determinando in qualche caso una macerazione e la fuoriuscita del succo fogliare.

### ***Bacche***

La quantità dei contaminanti rimossi per mezzo di cicli consecutivi di lavaggio “sequenziale” (apporto esogeno, µg/kg di bacche; vedi cap. 3.1.1 per i dettagli del procedimento utilizzato) e la loro incidenza percentuale sui livelli medi quantificati nella bacca o nella buccia (contenuto endogeno, µg/kg) calcolata per ogni elemento è riportata in Tab. 4.1-1. I contenuti di Cr, Co, Ni e Mo non sono stati quantificati nelle bacche in quanto contaminati durante la preparazione del campione (come spiegato nel cap. 4.1.2) e per essi non è stato quindi possibile calcolare l'incidenza del contenuto esterno rispetto a quello endogeno.

Le quantità di Au, Be, Ga, Hf, Hg, Ir, Lu, Nb, Re, Ta, Te, Tl, Th, W, Yb e Zr contaminanti non superavano il limite di rilevamento strumentale nelle soluzioni di lavaggio. L'apporto esogeno appare invece molto rilevante per la maggior parte degli altri elementi e in particolare risulta superiore al 50% del contenuto endogeno della buccia per Al, As, Bi, Cd, Cu, Mn, Pb, Pd, REEs, Sn, Sb, U, V, Y e Zn. Tali contaminazioni sono probabilmente da ricondurre all'utilizzo di prodotti fitosanitari che contengono vari elementi in grande quantità o solo come impurezze (es. Cu, Zn, Mn, As, Sb) e alle polveri provenienti dal suolo (es. REEs). La contaminazione ha ovviamente un maggior impatto per gli elementi naturalmente presenti nelle bacche in traccia e soprattutto nel caso in cui si voglia determinare il contenuto nelle bucce.

Risulta quindi evidente l'importanza di procedere al lavaggio dei campioni prima dell'analisi.

**Tab. 4.1-1** Quantità ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s.) e incidenza percentuale (media  $\pm$  errore standard della media) di ciascun elemento rimuovibile mediante lavaggio sequenziale (“contenuto esogeno”) rispetto alla quantità endogena presente rispettivamente in bacche e bucce lavate. DL = limite di rilevamento; nd=non determinato. Per uniformità di presentazione, anche le concentrazioni dei macro elementi è espressa in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s.

	Ag	Al	As	Au	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	
contenuto esogeno ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ bacca)	<DL	84.8 $\pm$ 11.6	0.179 $\pm$ 0.049	<DL	40. $\pm$ 3.7	64.3 $\pm$ 53.8	<DL	0.008 $\pm$ 0.002	14036 $\pm$ 552	0.190 $\pm$ 0.089	0.150 $\pm$ 0.021	0.125 $\pm$ 0.021	0.55
incidenza % sulla bacca	0.0	32 $\pm$ 4	1007 $\pm$ 492	0	0.9 $\pm$ 0.1	11 $\pm$ 1	0	1492 $\pm$ 721	5.4 $\pm$ 0.3	417 $\pm$ 65	40 $\pm$ 9	nd	
incidenza % sulla buccia	0.0	80 $\pm$ 30	353 $\pm$ 55	0	2.7 $\pm$ 0.2	39 $\pm$ 1	0	202 $\pm$ 31	33 $\pm$ 3.5	1415 $\pm$ 816	78 $\pm$ 7	nd	
	Dy	Er	Eu	Fe	Ga	Gd	Ge	Hf	Hg	Ho	Ir	K	
contenuto esogeno ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ bacca)	0.015 $\pm$ 0.003	0.007 $\pm$ 0.002	0.007 $\pm$ 0.002	25.9 $\pm$ 1.6	<DL	0.020 $\pm$ 0.004	0.004 $\pm$ 0.001	<DL	<DL	0.001 $\pm$ 0.001	<DL	20048 $\pm$ 4000	0.08
incidenza % sulla bacca	68 $\pm$ 27	49 $\pm$ 18	25 $\pm$ 9	2.0 $\pm$ 0.5	0	66 $\pm$ 25	19 $\pm$ 19	0	0	25 $\pm$ 25	0	0.9 $\pm$ 0.1	:
incidenza % sulla buccia	190 $\pm$ 70	205 $\pm$ 80	95 $\pm$ 28	5.5 $\pm$ 0.7	0	284 $\pm$ 114	36 $\pm$ 36	0	0	102 $\pm$ 102	0	2.2 $\pm$ 0.3	:
	Na	Nb	Nd	Ni	Mg	Mn	Mo	P	Pb	Pd	Pr	Rb	
contenuto esogeno ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ bacca)	110 $\pm$ 11	<DL	0.087 $\pm$ 0.018	0.791 $\pm$ 0.087	1121 $\pm$ 157	355 $\pm$ 26	0.040 $\pm$ 0.006	1463 $\pm$ 277	2.678 $\pm$ 0.443	0.003 $\pm$ 0.003	0.020 $\pm$ 0.004	6.83 $\pm$ 1.95	
incidenza % sulla bacca	6.9 $\pm$ 1.4	0	46 $\pm$ 17	nd	1.3 $\pm$ 0.1	34 $\pm$ 5	nd	1.1 $\pm$ 0.1	609 $\pm$ 101	14 $\pm$ 14	41 $\pm$ 15	0.8 $\pm$ 0.2	
incidenza % sulla buccia	19 $\pm$ 1	0	107 $\pm$ 34	nd	10 $\pm$ 0.7	145 $\pm$ 14	nd	4.3 $\pm$ 0.6	3356 $\pm$ 209	423 $\pm$ 423	83 $\pm$ 20	2.5 $\pm$ 0.5	
	Sm	Sn	Sr	Ta	Te	Th	Tl	Tm	U	V	W	Y	
contenuto esogeno ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ bacca)	0.019 $\pm$ 0.003	1.65 $\pm$ 0.43	17.8 $\pm$ 1.5	<DL	<DL	0.015 $\pm$ 0.002	<DL	<DL	0.017 $\pm$ 0.002	0.064 $\pm$ 0.015	<DL	0.091 $\pm$ 0.014	
incidenza % sulla bacca	47 $\pm$ 16	56 $\pm$ 10	5.1 $\pm$ 0.4	0	0	11 $\pm$ 2	0	0	87 $\pm$ 11	384 $\pm$ 92	0	53 $\pm$ 12	
incidenza % sulla buccia	133 $\pm$ 39	97 $\pm$ 14	15 $\pm$ 1	0	0	26 $\pm$ 5	0	0	217 $\pm$ 24	1144 $\pm$ 1098	0	279 $\pm$ 98	

Valutando i dati dal punto di vista enologico (pur non oggetto del presente studio), può essere interessante notare la presenza sulle uve di quantità di elementi tecnologicamente problematici o potenzialmente tossici in concentrazioni talvolta non trascurabili. In particolare sulla superficie esterna delle uve sono stati quantificati, in media per kg di bacca, 7.60 mg di Cu, 0.791 µg di Ni, 0.179 µg di As, 0.190 µg di Cd e 2.68 µg di Pb. Si ricorda che per il Cu la comunità europea ha fissato un limite di 50 mg/kg sulle uve (Regolamento CE 149/08) mentre il limite sul vino è di 1 mg/L. Le concentrazioni esogene di Cd e Pb misurate rappresentano circa un cinquantesimo del valore massimo suggerito (considerando il valore di 0.15 mg/L fissato per il Pb a partire dalla vendemmia 2007 dalla Risoluzione ENO 13/2006). Per il Ni non esistono limiti di legge ma la concentrazione commercialmente consigliabile per problemi di allergie è di circa 8-10 µg/L (10 volte il valore misurato). Durante i processi di vinificazione questi contenuti possono subire modificazioni a causa di adsorbimenti o cessioni.

L'efficienza dei 3 successivi lavaggi nella rimozione dell'apporto minerale esogeno è stata valutata calcolando la percentuale media (N=3) di contaminanti presenti nei liquidi di lavaggio rispetto al contenuto esogeno totale posto come somma dei 3 lavaggi effettuati in serie (Tab. 4.1-2).

**Tab. 4.1-2 Efficienza dei 3 step di lavaggio dei campioni di bacche espressa come percentuale (media ± errore standard; N=3) di contaminanti presenti nelle 3 soluzioni di lavaggio rispetto al totale**

	N	Ag	Al	As	Au	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu
1° lavaggio	3	100	95 ± 2	100	100	68 ± 4	94 ± 6	100	100	86 ± 2	100	95 ± 3	97 ± 3	100	86 ± 14	99 ± 1
2° lavaggio	3	0	5 ± 2	0	0	22 ± 5	4 ± 4	0	0	11 ± 2	0	5 ± 3	3 ± 3	0	9 ± 9	1 ± 1
3° lavaggio	3	0	0	0	0	11 ± 2	2 ± 2	0	0	3 ± 1	0	0	0	0	6 ± 6	0
	Dy	Er	Eu	Fe	Ga	Gd	Ge	Hf	Hg	Ho	Ir	K	La	Li	Lu	
1° lavaggio	3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	51 ± 3	95 ± 3	85 ± 15	100	
2° lavaggio	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	31 ± 6	5 ± 3	8 ± 8	0	
3° lavaggio	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	17 ± 3	0	7 ± 7	0	
	Na	Nb	Nd	Ni	Mg	Mn	Mo	P	Pb	Pd	Pr	Rb	Re	Sb	Se	
1° lavaggio	3	80 ± 4	100	100	93 ± 7	74 ± 4	91 ± 2	100	65 ± 3	98 ± 1	100	100	50 ± 3	100	90 ± 5	100
2° lavaggio	3	16 ± 4	0	0	7 ± 7	18 ± 4	7 ± 2	0	23 ± 5	2 ± 1	0	0	32 ± 6	0	10 ± 5	0
3° lavaggio	3	4 ± 2	0	0	0	8 ± 1	2 ± 1	0	11 ± 2	0	0	0	18 ± 3	0	0	0
	Sm	Sn	Sr	Ta	Te	Th	Tl	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr	
1° lavaggio	3	100	100	84 ± 8	100	100	100	100	100	100	100	79 ± 19	100	77 ± 5	100	
2° lavaggio	3	0	0	16 ± 8	0	0	0	0	0	0	0	20 ± 18	0	15 ± 4	0	
3° lavaggio	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1 ± 1	0	8 ± 2	0	

La frazione di elementi esogeni rimossa dal primo lavaggio con HNO<sub>3</sub> 1% è mediamente superiore al 70% del totale eccetto per B, P, K e Rb per i quali, in ogni caso, il contenuto esogeno rappresenta una frazione insignificante rispetto al contenuto endogeno della bacca (Tab. 4.1-1, Tab. 4.7-3 cap. 4.7-2). Per Li, Y e Cs le 3 prove di lavaggio effettuate su campioni diversi hanno portato a risultati differenti. In particolare, in una delle 3 repliche, effettuata su campioni provenienti da un vigneto con suolo acido, la frazione rimossa dal primo lavaggio è risultata essere pari rispettivamente a 54, 41 e 57% per i 3 elementi, mentre nelle altre 2 prove (su suolo basico) la percentuale di

contaminanti rimossa col primo lavaggio era del 100, 97 e 100%. Queste differenze potrebbero essere dovute alla riproducibilità analitica oppure potrebbero essere legate ad un maggior grado di contaminazione presente sulle uve prodotte sul suolo acido che risulta particolarmente ricco di questi elementi e che verrebbero rimossi con difficoltà dal piccolo volume di soluzione di lavaggio utilizzata.

In Tab. 4.1-3 è indicata una stima di quanto possa incidere percentualmente il residuo esogeno dopo un unico lavaggio sul contenuto presente nella bacca o nella buccia, limitatamente a quegli elementi per i quali il primo step di lavaggio non è risultato sufficiente per la completa rimozione dei contaminanti esterni.

**Tab. 4.1-3 Stima dell'incidenza percentuale della frazione di contaminanti non rimossa dal primo lavaggio sulla quantificazione del contenuto degli elementi minerali nei campioni di bacca e buccia. Sono indicate media  $\pm$  errore standard (N=3)**

	Al	B	Ba	Ca	Ce	Cs	Cu	K	La	Li
incidenza % sul contenuto della bacca	1.6 $\pm$ 0.6	0.3 $\pm$ 0.1	0.6 $\pm$ 0.6	0.8 $\pm$ 0.1	1.8 $\pm$ 0.9	0.1 $\pm$ 0.1	8.0 $\pm$ 0.9	0.4 $\pm$ 0.1	1.5 $\pm$ 1.0	0.4 $\pm$ 0.4
incidenza % sul contenuto della buccia	3.7 $\pm$ 1.4	0.8 $\pm$ 0.2	2.2 $\pm$ 2.2	4.8 $\pm$ 0.9	4.0 $\pm$ 2.1	0.4 $\pm$ 0.4	30 $\pm$ 3	1.0 $\pm$ 0.2	3.9 $\pm$ 1.6	8.1 $\pm$ 8.1
	Na	Mg	Mn	P	Rb	Sb	Sr	Y	Zn	
incidenza % sul contenuto della bacca	1.3 $\pm$ 0.4	0.3 $\pm$ 0.1	2.9 $\pm$ 0.5	0.4 $\pm$ 0.1	0.4 $\pm$ 0.1	8.0 $\pm$ 4.6	0.8 $\pm$ 0.5	7.4 $\pm$ 5.8	6.1 $\pm$ 1.8	
incidenza % sul contenuto della buccia	3.7 $\pm$ 1	2.6 $\pm$ 0.6	13 $\pm$ 3	1.4 $\pm$ 0.4	1.3 $\pm$ 0.3	22 $\pm$ 11	2.4 $\pm$ 2.3	26 $\pm$ 17	32 $\pm$ 9	

Come si può notare, in genere per i campioni di bacche la non completa rimozione dei depositi esterni porta ad un errore (sovrastima) medio inferiore all'8% nella quantificazione del contenuto endogeno della bacca.

Al contrario, la presenza dei contaminanti esterni non rimossi con un solo lavaggio può incidere anche per più del 20% sulla quantificazione dei contenuti naturali di Cu, Sb, Y e Zn della buccia.

L'incidenza percentuale dei contaminanti residui sulla bacca/buccia è molto influenzata, oltre che dalla quantità degli inquinanti, anche dai livelli naturali endogeni nelle uve: questo consente di spiegare l'elevato errore standard della media ottenuto sulle 3 prove.

Dai risultati ottenuti da questa prima prova di lavaggio delle uve è possibile osservare che un unico step di lavaggio non è sempre sufficiente per ottenere campioni di buccia in cui l'eventuale residuo esterno risulti insignificante ai fini della quantificazione del contenuto endogeno. Tuttavia il lavaggio sequenziale in 3 step successivi, seppure decisamente efficace nella rimozione degli elementi contaminati, è laborioso ed, è stato osservato, può portare alla rottura della buccia con fuoriuscita del succo.



E' stato quindi tentato un metodo di lavaggio alternativo che prevedeva l'utilizzo di maggiori volumi di soluzione di HNO<sub>3</sub> 1% (circa 500 ml per 100 bacche), lo strofinamento manuale degli acini e un abbondante risciacquo con acqua ultrapura.

L'efficienza di quest'ultima modalità di lavaggio manuale è stata verificata confrontando questi risultati con quelli ottenuti col metodo sequenziale (vedi cap. 3.1.1 per i dettagli della procedura effettuata).

Nella Tab. 4.1-4 sono riportati i risultati ottenuti separatamente per la prova effettuata su uve prelevate in vigneti con suolo acido e con suolo basico. Gli elementi non mostrati non erano mai presenti nelle soluzioni in livelli quantificabili. Le uniche differenze tra le 2 soluzioni evidenziate dall'analisi statistica (test t di Student) riguardano gli elementi B, K, Li, Mg, Na e P che sono risultati maggiori nella 3° soluzione di lavaggio sequenziale probabilmente a causa della rottura (in almeno una prova) di qualche acino che ha provocato una piccola fuoriuscita del succo in cui questi elementi sono presenti in elevate quantità. In seguito al lavaggio manuale, l'eventuale residuo lasciato sulle uve incide percentualmente per meno del 5.5% sulla quantificazione del contenuto endogeno della buccia.

**Tab. 4.1-4 Concentrazione (media ± errore standard; µg/kg bacche) di contaminanti nelle soluzioni di lavaggio alla fine dei 2 processi confrontati e incidenza percentuale del residuo lasciato sulle uve dopo le operazioni di lavaggio manuale sul contenuto endogeno della buccia. Dati riportati separatamente per le prove effettuate su suolo acido e basico. Livello di significatività: \* p<0.05; \*\* p<0.01; n.s. non significativo**

suolo 1 (acido)	B	Ba	Ca	K	Li	Mg	Mn	Na	P	Rb	Y	Zn
residuo dopo il lavaggio manuale (µg/kg)	7.5 ± 1.0	1.8 ± 0.1	296 ± 22	1155 ± 140	<DL	60.4 ± 4.2	6.5 ± 1.4	<DL	71.2 ± 9.0	1.2 ± 0.1	0.0049 ± 0.0004	4.5 ± 0.8
residuo dopo il 3° lavaggio sequenziale (µg/kg)	28 ± 4	1.9 ± 0.3	228 ± 33	5094 ± 818	0.027 ± 0.003	151 ± 24	6.0 ± 0.8	59 ± 6	209 ± 34	1.4 ± 0.2	0.0049 ± 0.0004	4.8 ± 1.0
significatività	*	n.s.	n.s.	**	*	*	n.s.	*	*	n.s.	n.s.	n.s.
incidenza % sul contenuto della buccia dopo il lavaggio manuale	0.9	2.4	0.8	0.1	0.0	0.5	2.7	0.0	0.3	0.5	3.1	5.4

suolo 2 (basico)	B	Ca	K	Mg	Mn	Na	P	Rb	Zn
residuo dopo il lavaggio manuale (µg/kg)	<DL	532 ± 48	1090 ± 165	47 ± 4	4.3 ± 0.1	<DL	130 ± 16	0.4 ± 0.1	4.4 ± 1.1
residuo dopo il 3° lavaggio sequenziale (µg/kg)	28.5 ± 28.5	1438 ± 919	6818 ± 5753	247 ± 209	4.0 ± 0.5	26.6 ± 26.6	779 ± 553	1.4 ± 0.8	5.3 ± 0.4
significatività	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
incidenza % sul contenuto della buccia dopo il lavaggio manuale	0.0	1.2	0.1	0.4	1.8	0.0	0.3	0.5	5.1

## Foglie

In Tab. 4.1-5 sono riportati i risultati della prova di lavaggio sequenziale dei campioni di foglie.

La frazione di elementi esogeni rimossa dal primo lavaggio con acido citrico 0.2% è superiore al 70% del totale eccetto per B, Ba, Ca, Cs, K, Li, Mg, P e Rb. Una rimozione totale della frazione esogena è stata osservata per Ag, As, Au, Ge, Hg, Ho, Hf, Ir, Lu, Nb, Pd, Re, Se, Ta, Tl, Tm, V, W, Yb e Zr.

**Tab. 4.1-5 Efficienza dei 3 step di lavaggio dei campioni di foglie espressa come percentuale (media  $\pm$  errore standard; n=3) di contaminanti presenti nelle 3 soluzioni di lavaggio rispetto al totale**

	N	Ag	Al	As	Au	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu
1° lavaggio	3	100	91 $\pm$ 2	100	100	61 $\pm$ 3	68 $\pm$ 4	97 $\pm$ 3	95 $\pm$ 3	63 $\pm$ 10	93 $\pm$ 4	89 $\pm$ 2	79 $\pm$ 7	93 $\pm$ 1	66 $\pm$ 21	97 $\pm$ 1
2° lavaggio	3	0	6 $\pm$ 1	0	0	25 $\pm$ 3	18 $\pm$ 2	3 $\pm$ 3	4 $\pm$ 2	20 $\pm$ 4	4 $\pm$ 3	7 $\pm$ 1	12 $\pm$ 3	6 $\pm$ 1	22 $\pm$ 11	2 $\pm$ 1
3° lavaggio	3	0	3 $\pm$ 1	0	0	14 $\pm$ 5	14 $\pm$ 3	0	1 $\pm$ 1	17 $\pm$ 6	3 $\pm$ 1	4 $\pm$ 1	9 $\pm$ 4	2 $\pm$ 1	12 $\pm$ 12	1 $\pm$ 1
	Dy	Eu	Er	Fe	Ga	Gd	Ge	Hf	Hg	Ho	Ir	K	La	Li	Lu	
1° lavaggio	3	92 $\pm$ 8	92 $\pm$ 8	92 $\pm$ 8	93 $\pm$ 1	90 $\pm$ 1	91 $\pm$ 9	100	100	100	100	44 $\pm$ 3	84 $\pm$ 5	69 $\pm$ 9	100	
2° lavaggio	3	4 $\pm$ 4	4 $\pm$ 4	4 $\pm$ 4	5 $\pm$ 1	6 $\pm$ 1	5 $\pm$ 5	0	0	0	0	33 $\pm$ 2	9 $\pm$ 2	19 $\pm$ 3	0	
3° lavaggio	3	4 $\pm$ 4	3 $\pm$ 3	4 $\pm$ 4	2 $\pm$ 1	4 $\pm$ 1	4 $\pm$ 4	0	0	0	0	24 $\pm$ 4	7 $\pm$ 3	12 $\pm$ 6	0	
	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Nd	Ni	P	Pb	Pd	Pr	Rb	Re	Sb	Se	
1° lavaggio	3	51 $\pm$ 7	74 $\pm$ 9	92 $\pm$ 2	78 $\pm$ 7	100	86 $\pm$ 5	72 $\pm$ 11	69 $\pm$ 14	88 $\pm$ 2	100	91 $\pm$ 6	47 $\pm$ 10	100	97 $\pm$ 2	100
2° lavaggio	3	27 $\pm$ 2	14 $\pm$ 5	5 $\pm$ 1	13 $\pm$ 5	0	8 $\pm$ 2	17 $\pm$ 9	17 $\pm$ 7	8 $\pm$ 1	0	5 $\pm$ 3	30 $\pm$ 3	0	2 $\pm$ 1	0
3° lavaggio	3	22 $\pm$ 5	11 $\pm$ 5	3 $\pm$ 2	9 $\pm$ 3	0	6 $\pm$ 2	11 $\pm$ 5	14 $\pm$ 7	4 $\pm$ 2	0	3 $\pm$ 3	23 $\pm$ 7	0	1 $\pm$ 1	0
	Sm	Sn	Sr	Ta	Te	Th	Tl	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr	
1° lavaggio	3	90 $\pm$ 7	95 $\pm$ 1	73 $\pm$ 11	100	90 $\pm$ 10	96 $\pm$ 2	100	100	97 $\pm$ 3	100	100	83 $\pm$ 8	100	82 $\pm$ 3	100
2° lavaggio	3	6 $\pm$ 3	3 $\pm$ 1	15 $\pm$ 5	0	10 $\pm$ 10	4 $\pm$ 2	0	0	3 $\pm$ 3	0	0	9 $\pm$ 4	0	12 $\pm$ 1	0
3° lavaggio	3	4 $\pm$ 4	2 $\pm$ 1	12 $\pm$ 6	0	0	0	0	0	0	0	0	8 $\pm$ 4	0	7 $\pm$ 1	0

**Tab. 4.1-6 Stima dell'incidenza percentuale della frazione di contaminanti non rimossa dal primo lavaggio sulla quantificazione del contenuto degli elementi minerali nei campioni di foglie**

	Al	As	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu
contenuto esogeno ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	22955 $\pm$ 2413	37.25 $\pm$ 5.11	272.4 $\pm$ 90.5	3982 $\pm$ 1627	1.55 $\pm$ 0.21	2.307 $\pm$ 0.659	776210 $\pm$ 249994	3.713 $\pm$ 0.371	15.62 $\pm$ 2.35	5.53 $\pm$ 0.74	28.4 $\pm$ 3.1	0.617 $\pm$ 0.308	446078 $\pm$ 38385
incidenza %	4.3 $\pm$ 1.9	0	0.5 $\pm$ 0.2	1.2 $\pm$ 0.6	0.4 $\pm$ 0.4	5.2 $\pm$ 2.6	1.5 $\pm$ 0.6	5.3 $\pm$ 3.2	0.9 $\pm$ 0.1	1.1 $\pm$ 0.5	1.3 $\pm$ 0.1	1.1 $\pm$ 0.9	19 $\pm$ 2
	Dy	Er	Eu	Fe	Ga	Gd	Ge	Hf	Hg	Ho	K	La	Li
contenuto esogeno ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	1.947 $\pm$ 0.544	0.976 $\pm$ 0.210	0.652 $\pm$ 0.193	2721 $\pm$ 696	3.542 $\pm$ 0.851	2.453 $\pm$ 0.732	2.583 $\pm$ 2.329	0.200 $\pm$ 0.054	0.158 $\pm$ 0.158	0.314 $\pm$ 0.047	476034 $\pm$ 278585	9.685 $\pm$ 2.560	3.66 $\pm$ 1.32
incidenza %	0.3 $\pm$ 0.3	0.3 $\pm$ 0.3	0.3 $\pm$ 0.3	0.1 $\pm$ 0.1	1.7 $\pm$ 0.6	0.2 $\pm$ 0.2	0	0	0	0	2.4 $\pm$ 1.6	0.5 $\pm$ 0.2	0.9 $\pm$ 0.4
	Mg	Mn	Mo	Na	Nd	Ni	P	Pb	Pr	Rb	Sb	Se	Sm
contenuto esogeno ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	71249 $\pm$ 34696	22304 $\pm$ 6317	5.636 $\pm$ 0.177	9868 $\pm$ 5153	11.36 $\pm$ 2.42	156.7 $\pm$ 84.0	65917 $\pm$ 20967	471.0 $\pm$ 145.4	2.394 $\pm$ 0.574	156.9 $\pm$ 101.1	11.46 $\pm$ 5.53	1.975 $\pm$ 0.295	2.343 $\pm$ 0.564
incidenza %	1.3 $\pm$ 0.6	2.1 $\pm$ 0.5	0.6 $\pm$ 0.1	4.9 $\pm$ 0.6	0.6 $\pm$ 0.1	6.5 $\pm$ 4.1	1.2 $\pm$ 0.8	14 $\pm$ 4	0.3 $\pm$ 0.2	2.7 $\pm$ 1.8	0.1 $\pm$ 0.1	0	0.4 $\pm$ 0.2
	Sn	Sr	Te	Th	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr	
contenuto esogeno ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	114.5 $\pm$ 15.2	2321 $\pm$ 1093	0.397 $\pm$ 0.206	1.701 $\pm$ 0.119	0.068 $\pm$ 0.035	1.609 $\pm$ 0.197	12.6 $\pm$ 1.7	8.694 $\pm$ 8.694	11.99 $\pm$ 3.42	0.700 $\pm$ 0.079	9477 $\pm$ 739	9.723 $\pm$ 1.698	
incidenza %	5.0 $\pm$ 1.7	1.1 $\pm$ 0.3	4.1 $\pm$ 4.1	0.3 $\pm$ 0.2	0	1.0 $\pm$ 1.0	0.0	0	0.7 $\pm$ 0.1	0	11 $\pm$ 2	0	

In tabella 4.1-6 è indicata una stima di quanto possa incidere percentualmente il residuo esogeno non rimosso dal primo lavaggio effettuato sul contenuto presente nella foglia. Come si può notare, in genere la non completa rimozione dei depositi esterni porta ad un errore (sovrastima) inferiore al 6% nella quantificazione dei contenuti eccetto per Cu (19%), Pb (14%) e Zn (11%) presenti in elevate concentrazioni sulla superficie esterna. Ag, Au, Ir, Lu, Nb, Pd, Re, Ta e Tl non erano invece presenti in concentrazione rilevabile sulla superficie fogliare.

Come precedentemente effettuato per le bacche, anche per le foglie è stata testata l'efficacia di un lavaggio con un maggior volume di soluzione e strofinamento manuale delle foglie in confronto al lavaggio sequenziale "automatico" in 3 step (vedi cap. 3.1.1). Come riportato in Tab. 4.1-7 il contenuto di contaminanti esogeni quantificabili dopo il terzo step del lavaggio sequenziale non risulta statisticamente diverso (test t di Student,  $p < 0.05$ ) da quello presente sulle uve dopo il lavaggio manuale eccetto per il Ca per il quale in ogni caso la concentrazione esterna residua è irrilevante. Per tutti gli elementi l'incidenza del residuo lasciato sulle foglie dopo il lavaggio manuale rispetto al contenuto endogeno è inferiore al 5.5%.

Si conclude quindi che il metodo di lavaggio adottato in questo studio, che prevede l'utilizzo di elevati volumi di soluzione di lavaggio e acqua e lo strofinamento manuale del campione, permette una corretta quantificazione del contenuto endogeno di elementi presenti, anche in grande quantità (es. Cu), sulla superficie esterna del campione.

**Tab. 4.1-7 Concentrazione (media  $\pm$  errore standard;  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s.) di contaminanti nelle soluzioni di lavaggio alla fine dei 2 processi confrontati e incidenza percentuale del residuo dopo le operazioni di lavaggio manuale sul contenuto endogeno della foglia. Livello di significatività: \* =  $p < 0.05$ ; n.s. non significativo**

	Al	B	Ba	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Eu
residuo dopo il lavaggio manuale ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1352 $\pm$ 192	48.2 $\pm$ 9.1	140 $\pm$ 12	123308 $\pm$ 7028	0.13 $\pm$ 0.07	0.88 $\pm$ 0.03	0.56 $\pm$ 0.08	0.37 $\pm$ 0.30	0.09 $\pm$ 0.05	2954 $\pm$ 171	0.023 $\pm$ 0.004	0.020 $\pm$ 0.001
residuo dopo il 3° lavaggio sequenziale ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1272 $\pm$ 69	47.5 $\pm$ 10.9	137 $\pm$ 6	106116 $\pm$ 1634	0.16 $\pm$ 0.11	0.78 $\pm$ 0.12	0.54 $\pm$ 0.07	0.31 $\pm$ 0.26	0.10 $\pm$ 0.05	2788 $\pm$ 327	0.023 $\pm$ 0.004	0.021 $\pm$ 0.001
significatività	n.s.	n.s.	n.s.	*	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
incidenza % sul contenuto della foglia dopo il lavaggio	2.4	0.2	0.6	0.5	2.5	0.6	0.4	0.3	0.7	4.9	0.4	0.5
	Fe	Ga	Gd	K	La	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Nd	
residuo dopo il lavaggio manuale ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	72 $\pm$ 16	0.20 $\pm$ 0.05	0.064 $\pm$ 0.006	12080 $\pm$ 1122	0.63 $\pm$ 0.07	0.307 $\pm$ 0.036	7128 $\pm$ 879	3242 $\pm$ 1008	0.9	1024 $\pm$ 19	0.57 $\pm$ 0.14	
residuo dopo il 3° lavaggio sequenziale ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	64 $\pm$ 7	0.17 $\pm$ 0.06	0.0634 $\pm$ 0.001	12104 $\pm$ 854	0.65 $\pm$ 0.02	0.290 $\pm$ 0.021	1272 $\pm$ 69	2970 $\pm$ 583	0.8	1127 $\pm$ 257	0.61 $\pm$ 0.13	
significatività	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
incidenza % sul contenuto della foglia dopo il lavaggio manuale	0.1	0.8	0.5	0.1	0.4	0.6	0.2	1.3	0.7	2.3	0.6	
	Ni	P	Pb	Pr	Rb	Sb	Sm	Sn	Sr	Y	Zn	
residuo dopo il lavaggio manuale ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	7.2 $\pm$ 0.5	1664 $\pm$ 165	9.82 $\pm$ 1.12	0.13 $\pm$ 0.02	10 $\pm$ 1	0.39 $\pm$ 0.08	0.058 $\pm$ 0.008	2.62 $\pm$ 0.23	161 $\pm$ 12	0.35 $\pm$ 0.02	1126 $\pm$ 165	
residuo dopo il 3° lavaggio sequenziale ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	6.8 $\pm$ 0.1	1677 $\pm$ 111	9.95 $\pm$ 1.20	0.13 $\pm$ 0.01	8.8 $\pm$ 1.6	0.37 $\pm$ 0.05	0.059 $\pm$ 0.002	2.55 $\pm$ 0.34	151 $\pm$ 8	0.38 $\pm$ 0.04	1136 $\pm$ 339	
significatività	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	
incidenza % sul contenuto della foglia dopo il lavaggio manuale	1.5	0.1	4.0	0.4	0.5	0.1	0.4	1.0	0.4	1.4	5.5	

#### 4.1.2. Verifica di contaminazioni durante la preparazione del campione

##### *Cessioni dovute all'utilizzo dell'Ultra-turrax con lame in acciaio*

Le prove effettuate hanno mostrato una possibile contaminazione dei campioni con Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn a causa di un rilascio di questi elementi per abrasione in ambiente acido delle lame in acciaio inox dell'ultra-turrax. Tuttavia, l'inquinamento dei campioni risulta significativo solo per Co, Cr, Mo e Ni mentre per Fe, Mn e Zn la contaminazione, relativamente di scarsa entità rispetto ai contenuti nei campioni, è comunque costante e quindi risulta possibile una correzione (Tab. 4.1-8). Nella presente tesi Co, Cr, Mo e Ni non sono stati quantificati nelle bacche, bucce e semi.

**Tab. 4.1-8 Concentrazione media di elementi rilasciati dall'ultra-turrax e percentuale di contaminazione stimata sui campioni trattati**

	Co	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	Zn
conc. media nella soluzione ( $\mu\text{g/L}$ )	0.29	1.20	106.3	4.80	1.70	1.60	6.01
trasformato in $\mu\text{g/kg}$ bacca	1.30	5.28	467.9	21.11	7.48	7.04	26.43
trasformato in $\mu\text{g/kg}$ buccia e semi	2.16	8.80	779.8	35.18	12.47	11.73	44.05
contaminazione % sulla bacca	74	76	21	0.9	93	61	2.7
contaminazione % sulla buccia	74	61	20	1.5	57	72	5.2
contaminazione % sui semi	15	20	5	0.2	14	19	0.6

##### *Cessioni o adsorbimenti collegati all'utilizzo di filtri*

Per verificare l'esistenza di un eventuale rilascio o adsorbimento di elementi in traccia durante le operazioni di filtrazione, sono stati misurati i contenuti minerali presenti in soluzioni di  $\text{HNO}_3$  1% prima (controllo) e dopo filtrazione effettuata utilizzando i 5 diversi tipi di filtri indicati in Tab. 4.1-9. In tabella sono riportate le medie ( $N=3$ ) dei conteggi ottenute nelle diverse prove e, quando presenti, le differenze statistiche osservate (test ANOVA e test dei confronti multipli HSD di Tukey).

Le soluzioni (10 ml) filtrate con la carta da filtro a pieghe risultano contenere maggiori quantità di Al, Ba, Bi, Ca, Ce, Co, Cu, Cd, Dy, Er, Fe, Ga, Gd, Ho, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sm, Sr, U, V, W e Y rispetto al controllo non filtrato (bianco campione). Nelle condizioni sperimentali, la carta a pieghe cede particolarmente Ca (3320  $\mu\text{g/L}$ ), Na (media 850  $\mu\text{g/L}$ ), Mg (780  $\mu\text{g/L}$ ), Ba (16.96  $\mu\text{g/L}$ ), Al (11  $\mu\text{g/L}$ ), Mn (10.83  $\mu\text{g/L}$ ), Sr (10.36  $\mu\text{g/L}$ ), Fe (8.12  $\mu\text{g/L}$ ), Zn (4.07  $\mu\text{g/L}$ ) e Hg (0.17  $\mu\text{g/L}$ ). Le soluzioni filtrate con i filtri di carta Whatmann 40 presentano maggiori contenuti di B, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, Ho, La, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Rb, Sb, Sm, U, V, Y, Yb e Zr rispetto al bianco campione. In particolare questi filtri risultano cedere soprattutto Na (190

µg/L), Fe (20.51 µg/L), P (5.9 µg/L), Zn (3.67 µg/L), Ba (3.15 µg/L), Al (2.9 µg/L), Cu (2.5 µg/L), B (0.76 µg/L), Cr (0.4 µg/L).

**Tab. 4.1-9 Media dei conteggi strumentali per ogni elemento minerale determinati sulle soluzioni filtrate con vari filtri e differenze statistiche osservate tra filtri (test HSD di Tukey, p<0.05, una coda). Livello di significatività al test ANOVA: \* =p<0.05; \*\* =p <0.01; \*\*\* =p<0.001. Dove non indicato non sono state osservate differenze significative. Lettere uguali per lo stesso parametro indicano valori non statisticamente differenti. AC= acetato di cellulosa; PTFE= politetrafluoroetilene; PVDF= polivinilidene fluoruro.**

elemento	bianco campione (HNO <sub>3</sub> 1%)			carta a pieghe			carta Whatman 40			filtro AC			filtro PTFE			filtro PVDF			sign. ANOVA
	media	err.std.	sign.	media	err.std.	sign.	media	err.std.	sign.	media	err.std.	sign.	media	err.std.	sign.	media	err.std.	sign.	
Ag	763	80		754	141		635	73		603	125		727	35		533	107		
Al	27994	889	c	1021649	80162	a	291630	23059	b	37611	4868	c	44912	6242	c	36993	3648	c	***
As	36	2		42	2		42	6		37	1		36	2		33	1		
Au	57	12		54	4		63	7		57	7		61	8		56	3		
B	6084	683	b	8123	647	b	16299	1768	a	5630	584	b	5536	462	b	5449	549	b	***
Ba	217	43	b	240567	35264	a	45139	15465	b	6958	4251	b	5757	3147	b	1662	477	b	***
Be	30	6		50	4		37	6		32	4		30	6		30	2		
Bi	106	16	b	816	236	a	237	57	b	99	3	b	142	36	b	97	5	b	**
Ca	99494	1836	b	28995980	4640320	a	1831430	257327	b	172745	23330	b	219600	58515	b	133808	10589	b	***
Cd	23	4	b	102	9	a	69	23	ab	23	2	b	31	4	b	26	6	b	***
Ce	170	7	c	6265	778	a	2186	263	b	203	13	c	218	13	c	175	9	c	***
Co	171	5	c	1881	251	a	1156	201	b	184	4	c	212	17	c	175	5	c	***
Cr	260	29	b	1023	436	b	8742	752	a	308	13	b	945	342	b	294	47	b	***
Cs	300	53		439	20		398	55		286	35		279	24		262	15		
Cu	597	34	b	35495	6138	a	49710	5090	a	1050	173	b	1259	235	b	744	9	b	***
Dy	36	3	b	104	9	a	60	5	b	38	5	b	32	1	b	28	4	b	***
Er	96	13		105	8		93	12		67	3		76	3		72	3		
Eu	13	1	b	50	6	a	24	2	b	13	2	b	15	1	b	15	3	b	***
Fe	18803	781	c	156867	12743	b	347121	25737	a	20572	237	c	41504	19603	c	18493	270	c	***
Ga	7	1	c	40	1	a	23	3	b	5	1	c	8	1	c	4	0	c	***
Gd	121	7	b	181	13	a	141	3	b	111	5	b	119	5	b	117	1	b	***
Ge	269	4		278	2		260	7		260	8		258	6		250	9		
Hf	50	3	b	105	16	b	343	90	a	52	4	b	56	2	b	52	5	b	***
Hg	156	6		169	9		165	9		151	4		153	4		148	6		
Ho	26	2	c	81	6	a	53	8	b	33	3	bc	23	6	c	24	2	c	***
Ir	723	19		784	20		751	13		738	17		735	16		720	9		
K	310878	6709	b	562328	18299	a	340401	6073	b	316888	7200	b	318079	7933	b	316279	4358	b	***
La	50	2	c	3934	533	a	1506	167	b	69	13	c	113	40	c	53	8	c	***
Li	269	27	b	3479	988	a	1095	51	b	306	46	b	867	106	b	248	19	b	***
Lu	90876	421		92971	627		92302	692		91428	550		92930	405		91606	367		
Mg	337	11	b	288781	47824	a	15237	2325	b	873	150	b	678	147	b	360	6	b	***
Mn	5165	128	b	1118774	198003	a	33165	2614	b	5599	185	b	7221	829	b	5232	69	b	***
Mo	183	58		1953	544		2684	1352		128	4		226	10		125	15		
Na	8753	107	b	3429636	563940	a	769766	60100	b	14843	4142	b	15411	4928	b	11556	1072	b	***
Nb	3851	1119		3708	939		3221	672		2867	669		2979	705		2408	551		
Nd	190	3	c	516	37	a	348	25	b	185	2	c	174	4	c	164	13	c	***
Ni	140	8	c	3241	230	a	2195	138	b	205	18	c	460	148	c	155	13	c	***
P	49347	1527	b	54013	1401	b	95508	3689	a	51070	1057	b	53018	2190	b	50711	1061	b	***
Pb	863	32	b	30135	1741	a	24418	3847	a	1312	214	b	2094	480	b	913	31	b	***
Pd	18	1	b	24	2	ab	36	5	a	19	5	ab	29	3	ab	21	5	ab	*
Pr	30	2	c	788	92	a	389	35	b	27	7	c	33	3	c	29	2	c	***
Rb	329	11	c	2485	179	a	731	83	b	341	14	c	340	20	c	304	8	c	***
Re	345	3		342	18		321	7		339	2		319	12		313	14		
Sb	86	11	c	351	40	a	275	10	ab	100	13	c	172	47	bc	80	5	c	***
Se	18	0		21	1		24	2		18	2		19	1		18	1		
Si	2826	111	b	14466	1583	a	14300	854	a	3273	233	b	2911	314	b	2304	92	b	***
Sm	26	6	c	94	6	a	51	2	b	26	4	c	21	2	c	21	2	c	***
Sn	449	12		3134	1334		2057	479		510	30		835	83		534	87		
Sr	1506	8	b	1148502	194198	a	76571	8197	b	18926	3677	b	3014	753	b	1906	122	b	***
Ta	697	150		480	83		491	77		1124	439		1644	604		280	95		
Te	57	4		56	4		57	6		62	4		52	5		73	7		
Th	554	206		788	249		861	163		535	133		457	75		375	79		
Tl	419	176		401	124		348	129		302	73		265	83		241	66		
Tm	34	4		52	3		47	5		35	5		36	6		34	3		
U	82	12	c	3491	443	a	1649	203	b	131	23	c	98	18	c	71	10	c	***
V	57	6	c	381	24	a	175	24	b	46	3	c	71	3	c	50	3	c	***
W	1427	749	b	5003	1480	a	852	85	b	616	117	b	713	120	b	567	136	b	**
Y	117	12	c	1739	149	a	906	90	b	137	10	c	156	12	c	134	1	c	***
Yb	36	2	b	47	7	ab	53	2	a	35	3	b	33	3	b	40	1	ab	*
Zn	715	39		14702	5385		13506	2130		12021	4430		10410	963		1798	212		
Zr	257	54	b	1705	500	b	6912	2062	a	327	73	b	298	44	b	177	29	b	***

I contenuti dei vari elementi nelle soluzioni filtrate con i 3 filtri da siringa non sono mai statisticamente diversi da quelli del controllo, ma le soluzioni filtrate con i filtri in PVDF hanno contenuti tendenzialmente più bassi. Inoltre, i filtri in PTFE non sono adatti alla filtrazione di

soluzioni polari, acquose che determinano maggiori contropressioni. In precedenti esperienze effettuate presso i laboratori IASMA era stato notato come i filtri in AC possano rilasciare B, Co, Cu, La, Pd, V e Y durante la filtrazione di soluzioni saline (es. estratti in  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1M, dati non pubblicati). Nessuna differenza significativa nei contenuti di Ag, As, Au, Be, Cs, Er, Ge, Hg, Ir, Lu, Mo, Nb, Re, Se, Sn, Ta, Te, Th, Tl, Tm e Zn è stata evidenziata nel confronto tra i diversi campioni mediante l'analisi statistica (test HSD di Tukey, una coda,  $p < 0.05$ ).

In conclusione, i filtri PVDF sembrano dare prestazioni adeguate alle esigenze di analisi dei metalli in traccia.

#### **4.1.3. Ottimizzazione dei metodi di mineralizzazione acida dei campioni**

Nel presente studio sono stati confrontati metodi di mineralizzazione che prevedevano l'utilizzo di diverse quantità di campione (da 1 a 2.5 g), di reattivi ( $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  in diverse proporzioni) e temperature di predigestione (da 25 a 95°C) come specificato nel cap. 3.1.1. Nelle Tab. 4.1-10-11-12 sono riportati i risultati ottenuti rispettivamente per i campioni di bacche, bucce e semi. In generale, l'utilizzo di quantità di campione troppo piccole non permette il rilevamento di elementi minerali presenti in bassa concentrazione mentre grandi quantità di campione potrebbero portare ad una non completa mineralizzazione o addirittura allo scoppio dei contenitori a causa di reazioni troppo violente con sviluppo di forti pressioni. Il volume dei reattivi ossidanti utilizzati deve essere ottimizzato per ottenere una mineralizzazione del campione quanto più completa possibile.

##### ***Bacche intere***

Per l'ottimizzazione del metodo di mineralizzazione dei campioni di bacche intere è stato confrontato l'utilizzo di 1, 2 o 2.5 g di campione, 0, 2 o 4 ml di  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 4 o 6 ml di  $\text{HNO}_3$ . La mineralizzazione in microonde è stata condotta dopo una predigestione a temperatura ambiente, a 50 o 95°C (in vaso chiuso).

Dei 56 elementi analizzati su questo campione di prova, 15 (Au, Be, Bi, Cd, Ge, Ir, Lu, Nb, Pb, Re, Ta, Te, Tl, V, W) non erano presenti in concentrazioni rilevabili in nessuna delle prove effettuate. La mineralizzazione di 2.5 g di campione permette di ottenere una perfetta solubilizzazione del campione e di avere concentrazioni sufficienti per la quantificazione di tutti gli altri elementi. L'utilizzo di quantità di campione minori (1 o 2 g) con conseguente maggiore diluizione delle concentrazioni degli elementi presenti, non permette invece di rilevare elementi come Pd e Zr (per quantità inferiori a 2.5 g) o Ga, Hf, Hg, Tm e Yb (per quantità inferiori a 2 g; Tab. 4.1-10).

**Tab. 4.1-10 Concentrazioni (µg/kg p.f.) quantificate nelle diverse prove di mineralizzazione su bacca intera. Sono indicati solo gli elementi superiori al DL per almeno una prova. Per uniformità di presentazione, anche la concentrazione dei macro elementi è espressa in µg/kg**

pesata (g)	H2O2 (ml)	HNO3 (ml)	T° predigestione (°C)		Ag	Al	As	B	Ba	Ca	Ce	Cs	Cu	Dy	Er	Eu	Fe	Ga	Gd	Hf	Hg	Ho	K	La	Li
1	0	4	T° ambiente	Media	1.083	554.0	0.357	3494	424.8	348113	0.763	0.410	941.9	0.035	0.012	0.056	2111	<DL	0.059	<DL	<DL	0.005	2756650	0.354	2.647
				err.std	0.034	62.6	0.034	153	14.3	11332	0.024	0.041	27.8	0.003	0.002	88	---	85188	0.017	0.113					
1	2	4	T° ambiente	Media	1.175	559.7	0.380	3404	429.7	345128	0.746	0.416	930.3	0.035	0.014	0.057	2093	<DL	0.057	<DL	<DL	0.006	2755523	0.349	2.900
				err.std	0.016	36.8	0.015	70	3.9	14567	0.010	0.030	24.8	0.003	0.002	0.003	45	---	0.006	---	---	0.001	34382	0.012	0.190
1	4	4	T° ambiente	Media	1.098	531.6	0.377	3630	424.9	330960	0.756	0.423	978.1	0.035	0.011	0.056	2119	<DL	0.061	<DL	<DL	0.004	2779250	0.351	2.497
				err.std	0.015	16.1	0.022	142	13.3	10024	0.014	0.034	7.3	0.001	0.003	0.003	70	---	0.006	---	---	0.001	45412	0.012	0.051
2	0	4	T° ambiente	Media	1.076	555.4	0.365	3461	422.5	327918	0.749	0.394	873.6	0.032	0.014	0.057	2023	0.064	0.059	0.091	0.485	0.006	2690283	0.348	2.737
				err.std	0.017	28.0	0.036	109	14.9	14029	0.009	0.020	19.6	0.003	0.002	0.003	47	0.005	0.004	0.004	0.023	0.001	46038	0.033	0.162
2	2	4	T° ambiente	Media	1.072	557.6	0.328	3463	417.3	354897	0.745	0.405	897.2	0.032	0.012	0.055	2185	0.071	0.064	0.090	0.509	0.005	2678506	0.337	2.625
				err.std	0.017	34.9	0.016	96	7.9	7432	0.011	0.021	20.0	0.003	0.002	0.002	80	0.006	0.006	0.003	0.032	0.001	36229	0.006	0.094
2	4	4	T° ambiente	Media	1.117	530.0	0.356	3644	425.1	336747	0.752	0.401	903.2	0.035	0.014	0.055	2181	0.072	0.060	0.087	0.469	0.005	2763006	0.344	2.545
				err.std	0.033	20.5	0.017	48	12.1	10945	0.010	0.016	31.2	0.003	0.002	0.003	40	0.006	0.005	0.000	0.033	0.001	91718	0.010	0.138
2.5	0	4	T° ambiente	Media	1.073	540.5	0.366	3587	436.9	345752	0.739	0.388	904.6	0.035	0.013	0.055	2137	0.068	0.063	0.098	0.477	0.005	2647013	0.348	2.669
				err.std	0.022	16.6	0.023	65	10.8	16630	0.007	0.024	15.9	0.002	0.002	0.002	80	0.007	0.003	0.006	0.024	0.001	84927	0.010	0.023
2.5	2	4	T° ambiente	Media	1.104	531.5	0.366	3580	424.1	343138	0.758	0.428	926.3	0.035	0.013	0.056	2227	0.075	0.060	0.094	0.464	0.005	2725103	0.349	2.682
				err.std	0.009	32.9	0.021	81	5.9	6235	0.013	0.012	11.0	0.003	0.001	0.002	25	0.008	0.004	0.006	0.018	0.000	27512	0.002	0.068
2.5	4	4	T° ambiente	Media	1.131	514.0	0.322	3602	428.5	349019	0.733	0.433	891.0	0.034	0.014	0.056	2115	0.069	0.062	0.097	0.475	0.005	2795366	0.343	2.602
				err.std	0.022	27.1	0.016	115	5.0	11087	0.020	0.012	5.6	0.003	0.000	0.003	4	0.007	0.007	0.008	0.014	0.001	58570	0.011	0.073
2.5	0	6	T° ambiente	Media	1.150	528.8	0.374	3439	422.4	356005	0.746	0.405	894.9	0.033	0.015	0.055	2059	0.068	0.064	0.088	0.480	0.005	2725771	0.335	2.748
				err.std	0.033	32.8	0.037	25	10.3	12080	0.019	0.011	13.7	0.003	0.001	0.003	50	0.007	0.004	0.009	0.026	0.001	54487	0.014	0.118
2.5	0	4	50	Media	1.117	525.3	0.341	3599	425.9	340692	0.750	0.398	904.3	0.034	0.014	0.054	2079	0.072	0.060	0.088	0.464	0.005	2688373	0.339	2.611
				err.std	0.011	20.2	0.018	97	5.9	8385	0.015	0.023	40.1	0.001	0.001	0.003	53	0.008	0.003	0.009	0.019	0.001	26387	0.014	0.034
2.5	0	4	95	Media	1.100	516.7	0.319	3621	428.3	340784	0.743	0.407	937.0	0.034	0.012	0.055	2096	0.071	0.060	0.095	0.482	0.005	2737147	0.362	2.653
				err.std	0.012	23.8	0.019	46	6.1	7696	0.019	0.018	29.9	0.002	0.002	0.001	90	0.010	0.002	0.004	0.019	0.000	27174	0.017	0.044

pesata (g)	H2O2 (ml)	HNO3 (ml)	T° predigestione (°C)		Mg	Mn	Na	Nd	P	Pd	Pr	Rb	Sb	Se	Sm	Sn	Sr	Th	Tm	U	Y	Yb	Zn	Zr
1	0	4	T° ambiente	Media	142990	1400	1468	0.360	205205	<DL	0.096	406.8	0.379	0.249	0.061	1.916	655.6	0.118	<DL	0.014	0.163	<DL	654.6	<DL
				err.std	2856	71	21	0.028	7618	---	0.009	8.7	0.033	0.026	0.006	0.055	19.7	0.034	---	0.002	0.010	---	7.7	---
1	2	4	T° ambiente	Media	142441	1392	1427	0.378	218034	<DL	0.094	414.1	0.414	0.298	0.062	1.933	667.8	0.149	<DL	0.011	0.156	<DL	619.1	<DL
				err.std	3067	9	42	0.015	7683	---	0.006	5.2	0.035	0.033	0.005	0.097	4.6	0.033	---	0.001	0.017	---	6.4	---
1	4	4	T° ambiente	Media	143985	1410	1542	0.361	217892	<DL	0.083	420.1	0.417	0.278	0.061	1.980	668.8	0.157	<DL	0.013	0.137	<DL	660.4	<DL
				err.std	713	21	4	0.010	9687	---	0.007	7.5	0.002	0.022	0.005	0.009	15.2	0.039	---	0.003	0.002	---	0.3	---
2	0	4	T° ambiente	Media	139717	1383	1414	0.345	211240	<DL	0.079	411.9	0.380	0.289	0.058	1.940	647.9	0.192	0.002	0.014	0.155	0.016	560.3	<DL
				err.std	1591	17	4	0.015	3805	---	0.007	10.4	0.019	0.024	0.003	0.106	4.0	0.007	0.001	0.001	0.027	0.003	20.3	---
2	2	4	T° ambiente	Media	140790	1390	1466	0.351	212034	<DL	0.087	417.9	0.452	0.308	0.060	2.110	661.7	0.184	0.002	0.015	0.145	0.019	618.4	<DL
				err.std	2058	26	24	0.007	2649	---	0.003	15.4	0.056	0.019	0.003	0.269	10.7	0.006	0.000	0.001	0.010	0.001	18.3	---
2	4	4	T° ambiente	Media	142655	1397	1493	0.344	224268	<DL	0.089	421.0	0.442	0.311	0.060	2.779	661.1	0.197	0.002	0.014	0.158	0.018	609.6	0.759
				err.std	3025	20	46	0.004	12666	---	0.009	13.8	0.044	0.028	0.006	0.328	13.0	0.011	0.000	0.002	0.014	0.002	23.1	0.239
2.5	0	4	T° ambiente	Media	139012	1412	1600	0.352	205157	0.107	0.085	424.0	0.403	0.305	0.062	1.974	664.4	0.204	0.002	0.011	0.139	0.015	576.4	0.974
				err.std	1133	31	78	0.016	4413	0.013	0.005	5.6	0.012	0.009	0.004	0.214	16.2	0.013	0.000	0.001	0.017	0.002	32.3	0.318
2.5	2	4	T° ambiente	Media	141961	1407	1558	0.357	219440	0.103	0.092	431.9	0.407	0.300	0.062	2.037	670.8	0.194	0.002	0.015	0.156	0.015	599.2	0.963
				err.std	1337	44	17	0.014	7262	0.014	0.007	11.8	0.017	0.018	0.002	0.064	6.2	0.012	0.000	0.001	0.016	0.002	3.6	0.084
2.5	4	4	T° ambiente	Media	144684	1511	1492	0.349	223128	0.114	0.085	428.7	0.422	0.284	0.061	2.201	676.3	0.200	0.002	0.013	0.149	0.015	642.6	1.193
				err.std	2163	62	1	0.005	8988	0.010	0.002	10.1	0.014	0.038	0.004	0.172	18.3	0.018	0.000	0.002	0.014	0.001	19.8	0.179
2.5	0	6	T° ambiente	err.std	141889	1434	1584	0.365	214313	0.110	0.081	431.7	0.412	0.292	0.058	2.072	676.7	0.196	0.002	0.015	0.164	0.015	591.1	1.374
				err.std	3268	28	42	0.019	7986	0.011	0.006	4.2	0.024	0.009	0.003	0.026	12.5	0.009	0.001	0.002	0.017	0.001	23.0	0.258
2.5	0	4	50	Media	139827	1403	1646	0.347	206683	0.115	0.078	422.8	0.408	0.296	0.061	2.245	667.8	0.201	0.002	0.013	0.145	0.016	583.6	1.155
				err.std	2855	6	57	0.012	11782	0.012	0.004	7.5	0.028	0.015	0.003	0.180	3.8	0.013	0.001	0.002	0.019	0.001	47.0	0.120
2.5	0	4	95	Media	141480	1414	1614	0.348	214308	0.128	0.080	415.2	0.418	0.316	0.061	1.888	667.3	0.192	0.002					



L'analisi statistica (ANOVA ad una via e test post-hoc di Tukey) evidenzia poche differenze significative ( $p < 0.05$ ) tra i contenuti degli altri 34 elementi presenti in concentrazioni sempre quantificabili con tutti i metodi testati.

In particolare, il contenuto di Cu e Zn nel campione ottenuto partendo da 1 g di bacche omogeneizzate è superiore rispetto a quello delle altre prove effettuate, probabilmente a causa di lievi contaminazioni di processo che hanno un peso maggiore utilizzando piccole quantità di campione. Solo lo Sn risulta presente in maggiore quantità nei campioni in cui erano stati aggiunti, oltre all' $\text{HNO}_3$  anche 4 ml di  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Tuttavia, l'aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , che potrebbe causare contaminazioni per la presenza di impurezze nel prodotto, non sembra permettere un effettivo miglioramento della mineralizzazione del campione.

Il metodo di digestione mediante l'aggiunta di soli 4 ml di  $\text{HNO}_3$  e pre-reazione a temperatura e pressione ambiente, permette di ottenere una mineralizzazione completa del campione, non migliorata dall'aggiunta di ulteriori 2 ml di  $\text{HNO}_3$  o da una predigestione in vaso chiuso e sotto pressione a 50 o  $95^\circ\text{C}$ .

In conclusione, il metodo scelto per la mineralizzazione dei campioni in studio prevede l'aggiunta, a 2.5 g di bacche, di 4 ml di  $\text{HNO}_3$  oltre a 5 ml di acqua ultrapura e 1 ml di standard interno per la correzione volumetrica (Re) come specificato nel cap. 3.4.1, ed 1 ora di reazione a temperatura e pressione ambiente prima della digestione in forno a microonde.

### ***Buccia***

Nelle prove di mineralizzazione sono stati testati l'utilizzo di una quantità variabile di campione (1 o 1.5 g) e di  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0 o 2 ml) aggiunta a 4 ml di  $\text{HNO}_3$ .

La mineralizzazione di 1.5 g di campione permette la quantificazione di 44 dei 56 elementi analizzati su un campione di prova, 12 (Au, Be, Cd, Ir, Lu, Nb, Pb, Ta, Te, Re, V e W) non erano invece mai presenti in concentrazioni rilevabili mentre l'utilizzo di quantità di campione inferiori (1 g) non permette di rilevare anche Ga, Hf e Pd (Tab. 4.1-11).

L'analisi statistica (ANOVA ad una via) non permette di evidenziare differenze significative ( $p < 0.05$ ) nei contenuti degli altri elementi (sempre presenti in concentrazioni quantificabili) nel confronto tra le diverse prove effettuate. Talvolta, il campione digerito presentava lievi addensamenti mucilluginosi per la rimozione dei quali si è resa necessaria la filtrazione della soluzione prima dell'analisi strumentale. L'aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , indicata in letteratura (Temminghoff e Houba, 2004) per aumentare l'ossidazione della sostanza organica e la distruzione delle componenti lipidiche, non permette un miglioramento della mineralizzazione del campione nelle condizioni operative utilizzate nel presente studio.

Conseguentemente è stata preferita la mineralizzazione di 1.5 g di campione senza aggiunta di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Tab. 4.1-11 Concentrazioni (µg/kg p.f.) quantificate nelle diverse prove di mineralizzazione su bucce**

pesata campione (g)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)		Ag	Al	As	B	Ba	Bi	Ca	Ce	Cs	Cu	Dy
1	0	Media	1.889	1739	1.014	10082	630	0.015	434317	4.554	0.633	1778	0.139
		err. std.	0.194	199	0.116	440	13	0.000	11927	0.127	0.023	113	0.017
1	2	Media	2.049	1502	0.976	10343	655	0.016	423526	4.476	0.650	1695	0.144
		err. std.	0.270	111	0.054	419	7	0.001	7317	0.081	0.020	94	0.015
1.5	0	Media	1.989	1516	1.003	10149	652	0.015	423440	4.576	0.632	1710	0.142
		err. std.	0.085	79	0.092	265	7	0.003	5214	0.121	0.016	167	0.010
1.5	2	Media	1.980	1662	1.015	10094	667	0.017	415834	4.482	0.661	1734	0.146
		err. std.	0.125	140	0.042	626	12	0.002	8753	0.105	0.024	101	0.013

pesata campione (g)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)		Er	Eu	Fe	Ga	Gd	Ge	Hf	Hg	Ho	K	La
1	0	Media	0.052	0.133	2830	<DL	0.236	0.028	<DL	1.383	0.027	6162006	2.087
		err. std.	0.002	0.012	192	---	0.017	0.002	---	0.081	0.002	44602	0.165
1	2	Media	0.050	0.124	2713	<DL	0.238	0.029	<DL	1.449	0.027	6107891	2.216
		err. std.	0.002	0.006	145	---	0.012	0.002	---	0.070	0.002	71187	0.132
1.5	0	Media	0.051	0.124	2637	0.397	0.238	0.029	0.137	1.404	0.027	6123154	2.101
		err. std.	0.002	0.009	39	0.016	0.018	0.002	0.010	0.076	0.001	123207	0.051
1.5	2	Media	0.053	0.122	2753	0.417	0.240	0.029	0.132	1.418	0.025	6122809	2.105
		err. std.	0.002	0.007	166	0.020	0.020	0.002	0.017	0.028	0.001	55221	0.077

pesata campione (g)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)		Li	Mg	Mn	Na	Nd	P	Pd	Pr	Rb	Sb	Se
1	0	Media	2.096	121016	2067	1314	2.059	304985	<DL	0.516	800.5	0.687	0.680
		err. std.	0.084	5738	57	137	0.194	23114	---	0.018	21.6	0.032	0.036
1	2	Media	2.035	108549	2047	1186	2.067	305266	<DL	0.533	808.1	0.688	0.693
		err. std.	0.121	5535	51	88	0.145	15921	---	0.015	14.9	0.019	0.036
1.5	0	Media	2.051	102902	2073	1354	1.978	302483	0.023	0.540	803.9	0.698	0.651
		err. std.	0.085	8640	65	157	0.096	8141	0.002	0.021	16.0	0.016	0.066
1.5	2	Media	2.077	110508	2058	1279	1.990	308454	0.023	0.550	809.2	0.677	0.689
		err. std.	0.066	4631	46	79	0.088	11950	0.002	0.008	6.0	0.018	0.026

pesata campione (g)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)		Sm	Sn	Sr	Th	Tm	Tl	U	Y	Yb	Zn	Zr
1	0	Media	0.325	8.40	1091	0.413	0.009	0.108	0.073	0.412	0.071	933	2.7
		err. std.	0.017	0.24	17	0.019	0.000	0.002	0.006	0.014	0.002	49	0.1
1	2	Media	0.341	8.42	1106	0.418	0.008	0.110	0.074	0.413	0.074	1006	2.6
		err. std.	0.009	0.19	32	0.006	0.000	0.000	0.006	0.026	0.002	87	0.2
1.5	0	Media	0.311	8.52	1045	0.437	0.009	0.115	0.071	0.403	0.074	958	2.4
		err. std.	0.014	0.26	27	0.026	0.000	0.005	0.003	0.020	0.003	61	0.2
1.5	2	Media	0.318	8.57	1125	0.423	0.009	0.102	0.075	0.431	0.073	1005	2.4
		err. std.	0.028	0.18	31	0.021	0.001	0.004	0.003	0.025	0.002	38	0.3

### Semi

Nelle prove di mineralizzazione sono stati testati l'utilizzo di una quantità variabile di campione (1 o 1.5g) e di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0 o 2 ml) aggiunta a 4 ml di HNO<sub>3</sub>.

La mineralizzazione di 1.5g di campione permette la quantificazione di 38 dei 56 elementi analizzati su un campione di prova, gli altri 18 (Au, Be, Bi, Cd, Hf, Hg, Ir, Lu, Nb, Pb, Re, Sn, Ta, Th, Tl, V, W e Zr) non erano mai presenti in concentrazioni rilevabili. L'utilizzo di quantità di campione inferiori (1 g) non permette di rilevare analiticamente neanche la presenza di Ga, Gd, Te, Tm e Yb (Tab. 4.1-12).

**Tab. 4.1-12 Concentrazioni ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.f.) quantificate nelle diverse prove di mineralizzazione su semi**

pesata campione (g)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)		Ag	Al	As	B	Ba	Ca	Ce	Cs	Cu	Dy	Er	Eu	Fe
1	0	Media	4.168	261.9	1.073	7723	6185	5748808	0.464	0.620	5991	0.038	0.024	0.738	15954
		err.std	0.239	26.9	0.057	355	202	246397	0.019	0.039	211	0.001	0.003	0.022	191
1	2	Media	4.335	249.3	0.979	8028	6372	5971103	0.466	0.592	6126	0.039	0.023	0.735	16386
		err.std	0.098	19.4	0.141	384	177	121885	0.033	0.053	146	0.001	0.002	0.015	167
1.5	0	Media	4.271	253.3	0.993	7974	6288	5877233	0.451	0.624	6179	0.038	0.025	0.725	16225
		err.std	0.147	22.3	0.069	330	256	108378	0.032	0.039	83	0.001	0.002	0.012	234
1.5	2	Media	4.190	235.8	1.027	7404	6294	5868097	0.457	0.623	6100	0.039	0.024	0.720	16475
		err.std	0.066	27.4	0.031	461	140	62090	0.024	0.033	106	0.001	0.001	0.019	62

pesata campione (g)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)		Ga	Gd	Ge	Ho	K	La	Li	Mg	Mn	Na	Nd	P	Pd
1	0	Media	<DL	<DL	0.058	0.006	2808772	0.280	0.793	991927	17082	2776	0.436	1945248	0.284
		err.std	---	---	0.006	0.001	54606	0.013	0.015	36880	423	83	0.024	158611	0.033
1	2	Media	<DL	<DL	0.055	0.006	2825208	0.269	0.752	998119	17064	2840	0.431	1942085	0.286
		err.std	---	---	0.005	0.000	52469	0.024	0.035	19823	408	71	0.011	62626	0.027
1.5	0	Media	0.080	0.060	0.060	0.006	2826616	0.273	0.815	1004005	17137	2812	0.433	2087917	0.300
		err.std	0.006	0.003	0.007	0.000	28985	0.016	0.031	5795	287	38	0.030	119469	0.037
1.5	2	Media	0.087	0.060	0.056	0.006	2819674	0.260	0.816	1007352	17230	2805	0.453	2063140	0.313
		err.std	0.010	0.001	0.005	0.000	37738	0.012	0.031	13155	250	43	0.025	108151	0.045

pesata campione (g)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)		Pr	Rb	Sb	Se	Sm	Sr	Te	Tm	U	Y	Yb	Zn
1	0	Media	0.057	728.5	1.740	2.356	0.096	9026	<DL	<DL	0.046	0.226	<DL	8158
		err.std	0.003	28.1	0.084	0.235	0.004	231	---	---	0.004	0.017	---	341
1	2	Media	0.057	759.2	1.774	2.208	0.092	9146	<DL	<DL	0.048	0.208	<DL	8569
		err.std	0.006	15.5	0.049	0.181	0.003	241	---	---	0.004	0.011	---	306
1.5	0	Media	0.058	785.4	1.855	2.027	0.092	9207	0.099	0.004	0.055	0.184	0.040	8625
		err.std	0.003	24.0	0.090	0.162	0.001	237	0.004	0.000	0.003	0.014	0.004	193
1.5	2	Media	0.062	766.6	1.880	2.264	0.091	9146	0.099	0.004	0.047	0.187	0.038	8503
		err.std	0.002	10.8	0.083	0.281	0.002	250	0.005	0.000	0.001	0.017	0.003	256

L'analisi statistica (ANOVA ad una via) non permette di rilevare differenze significative ( $p < 0.05$ ) nel contenuto degli altri elementi (sempre presenti in concentrazioni quantificabili) nel confronto tra le diverse prove effettuate. Sembra quindi preferibile l'utilizzo di 1.5 g di campione senza aggiunta di  $H_2O_2$ .

#### **4.1.4. Prove di estrazione delle terre rare (REEs) da un campione di suolo con acidi organici**

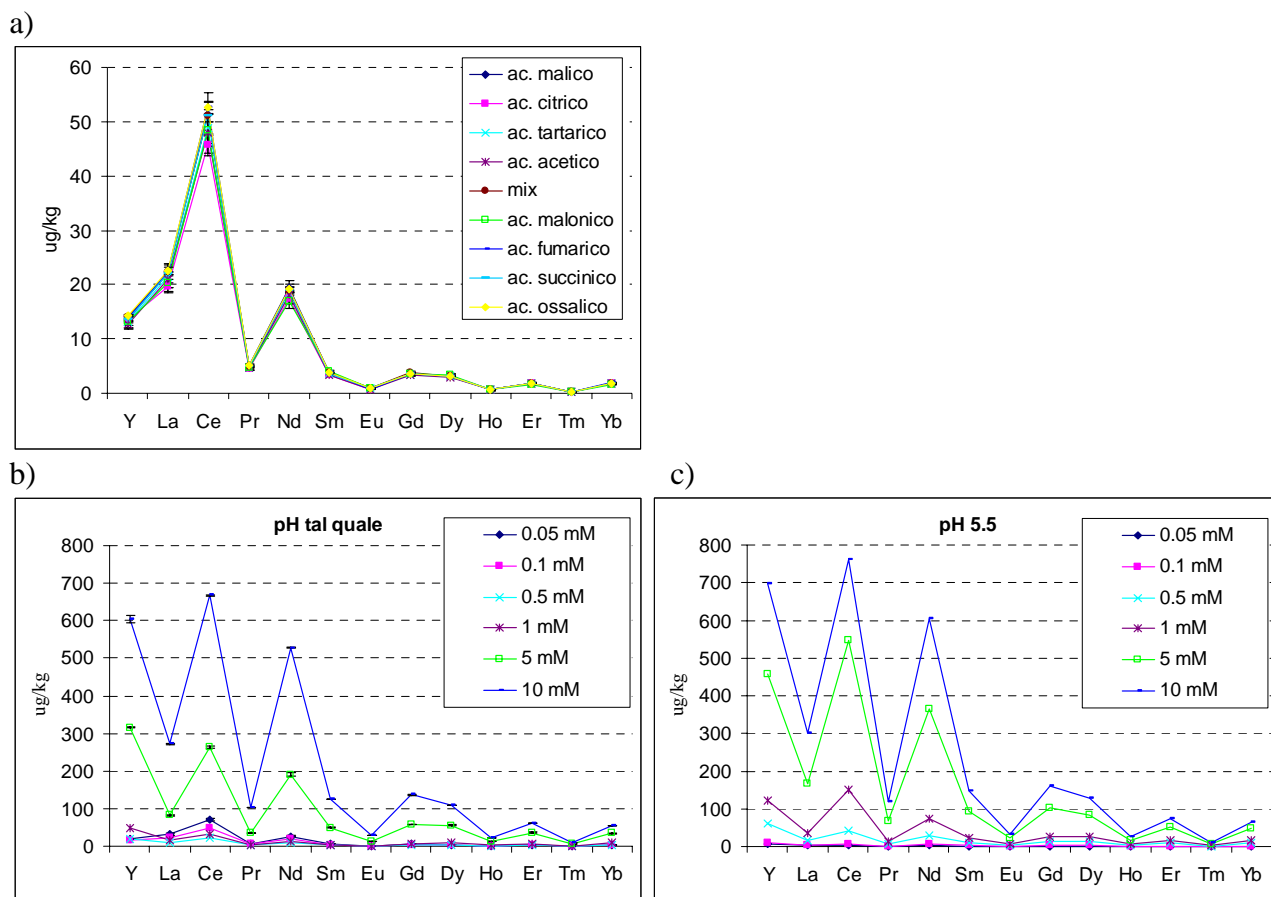
Tra i numerosi metodi di estrazione della frazione minerale biodisponibile del suolo proposti in letteratura, l'utilizzo di acidi organici sembra interessante in quanto la pianta stessa si avvale di questi composti per mobilizzare, complessare e facilitare l'assorbimento di vari elementi nutrienti (Jones, 1998). In genere, i metodi estrattivi comunemente utilizzati sono stati messi a punto per l'estrazione di micronutrienti o metalli pesanti mentre risultano meno studiati altri elementi in traccia e in particolare le terre rare. Recentemente, alcuni autori (Shan *et al.*, 2003) hanno proposto l'utilizzo di una miscela di acidi organici (acido acetico, formico, citrico e malico ad una concentrazione totale di 10 mM) per l'estrazione delle LREEs. In questo studio, si è voluto confrontare la capacità estrattiva di vari acidi organici in soluzioni a bassa concentrazione (inferiore a 10 mM) in modo da meglio approssimare le condizioni naturali, come peraltro suggerito da Jones (1998). Le varie condizioni operative sono state valutate con lo scopo di ottimizzare l'estrazione delle REEs in modo che il profilo di questi elementi nella soluzione estratta fosse correlabile a quello riscontrabile nella pianta, in particolare nell'uva.

##### ***Confronto tra le diverse soluzioni estraenti***

La prova di estrazione su un campione di suolo prevedeva il confronto di 9 diverse soluzioni di acidi organici (acido citrico, acido malico, acido tartarico, acido acetico, acido fumario, acido succinico, acido ossalico, acido malonico e una miscela di acido citrico, malico e tartarico 1:1:1) tutte alla stessa concentrazione pari a  $100\mu M$ .

L'analisi statistica (ANOVA ad una via) non evidenzia nessuna differenza significativa nel contenuto di REEs del suolo estratto con i diversi estraenti. Gli scarti percentuali dalla media calcolata su tutte le prove effettuate ( $N=27$ ) sono inferiori al 12% e risultano paragonabili al coefficiente di variazione calcolato sulle 3 repliche di ogni prova di estrazione (Fig. 4.1-2a).

**Fig. 4.1-2 a) Profilo compositivo delle terre rare estratte con vari acidi organici in concentrazione pari a 100  $\mu$ M e b) e c) con soluzioni di acido citrico a varia concentrazione e pH (media  $\pm$  errore standard)**



L'acido citrico è riportato essere uno degli acidi organici più universalmente presenti negli essudati radicali e, data la sua conformazione chimica, è noto per la sua capacità di mobilizzare e complessare vari elementi minerali (Jones, 1998, Neumann e Römheld, 2002); le successive prove sono state quindi effettuate utilizzando solo questo composto.

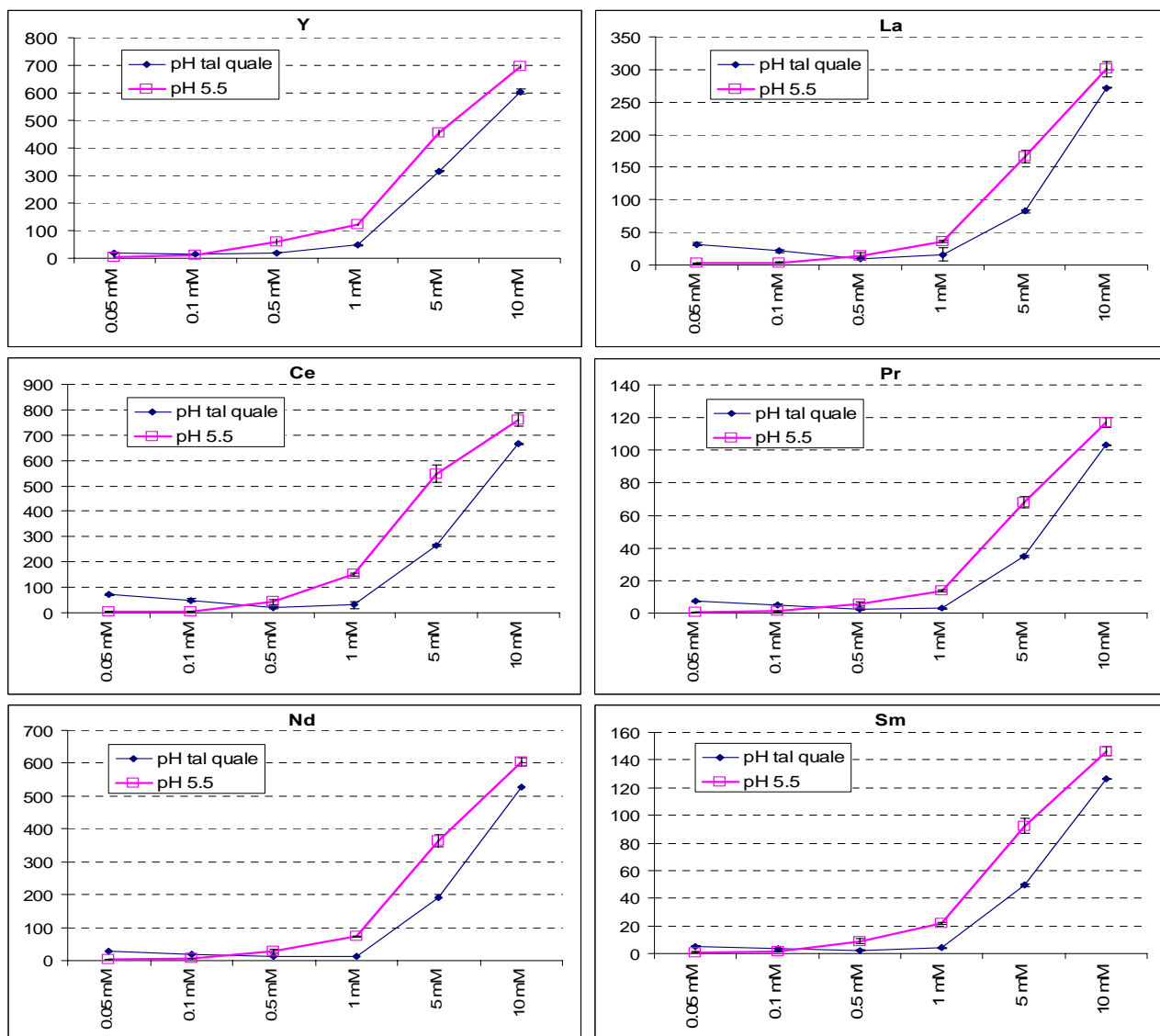
### **Confronto tra diversi livelli di concentrazione di acido citrico e diverso pH**

Un campione di terreno alcalino (pH circa 8) è stato estratto utilizzando soluzioni di acido citrico a diversa concentrazione (0.05, 0.1, 0.5, 1, 5 e 10 mM). La prova è poi stata ripetuta correggendo il pH del suolo ad un valore di circa 5.5 dopo aggiunta della soluzione acida ma prima dell'estrazione. E' noto infatti che a livello della rizosfera il pH può essere inferiore di una o fino anche a 2-3 unità rispetto al valore di pH del suolo (Neumann e Römheld, 2002). La variazione del pH mediata dalla pianta è causata da vari processi tra cui l'estruzione di  $H^+$  (o  $HCO_3^-$ ) con conseguente acidificazione (o alcalinizzazione) della rizosfera, come meccanismo messo in atto dalla pianta per mantenere costante la carica e il pH cellulare anche in seguito ad un assorbimento non bilanciato di anioni e

cationi. L'acidificazione della rizosfera è favorita anche dal rilascio da parte della radice di anioni inorganici (Gregory, 2006).

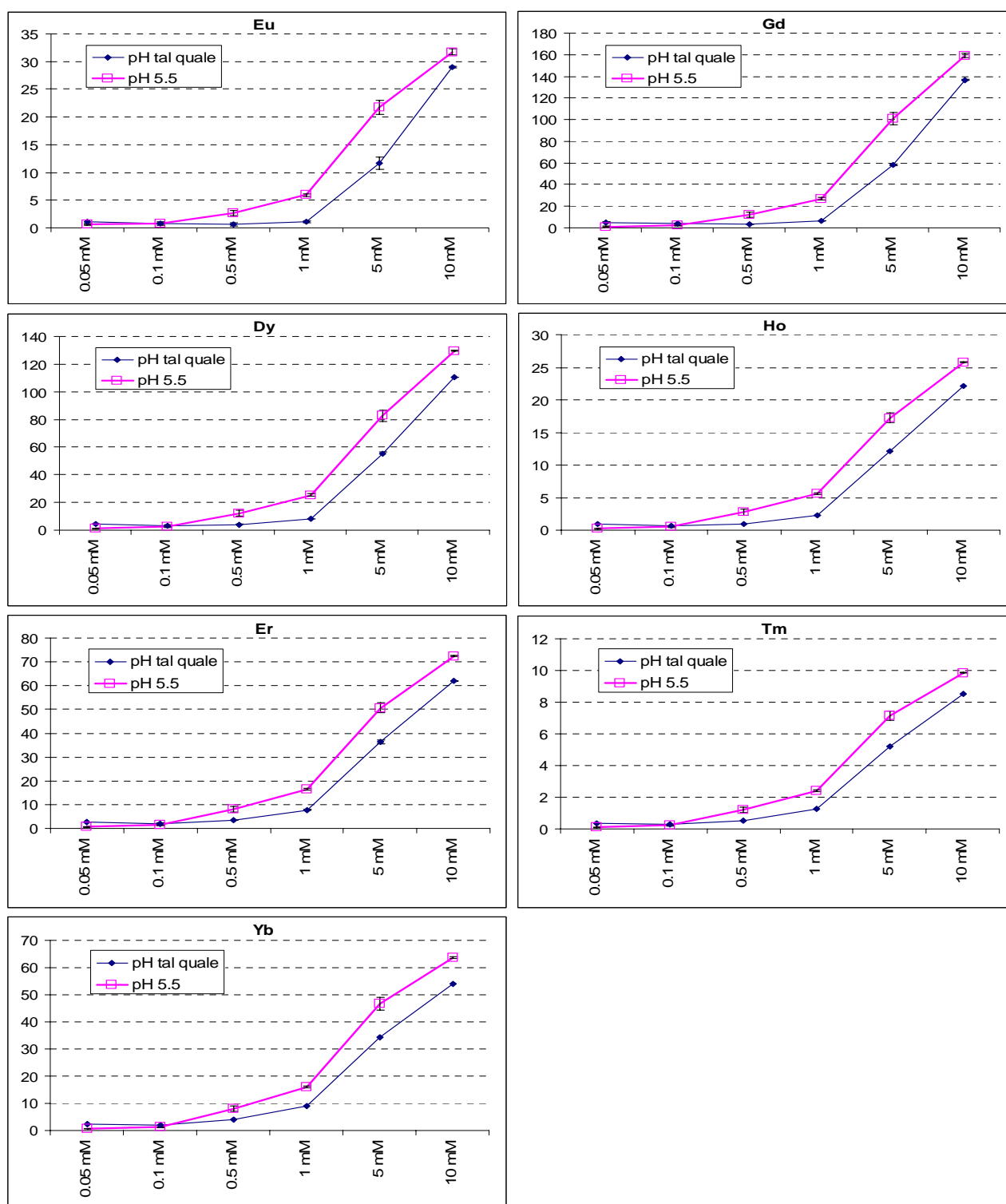
Come mostrato in Fig. 4.1-2a e b e 4.1-3, mentre il tipo di acido organico utilizzato non influenza significativamente la quantità e il profilo di REEs estratte, l'impiego di soluzioni a diverso livello di concentrazione porta ad un evidente variazione sia del contenuto che del pattern di REEs estratte. In particolare, concentrazioni di acido citrico pari a 0.05-1 mM permettono di estrarre simili quantità di REEs mentre utilizzando una concentrazione di acido citrico 10 volte maggiore (10mM) si ottiene un incremento della capacità estrattiva di circa 10-30 volte a seconda dell'elemento considerato.

**Fig. 4.1-3** Contenuti (media  $\pm$  errore standard;  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) delle terre rare in un campione di suolo estratto con soluzioni di acido citrico a diversa concentrazione e pH



(continua)

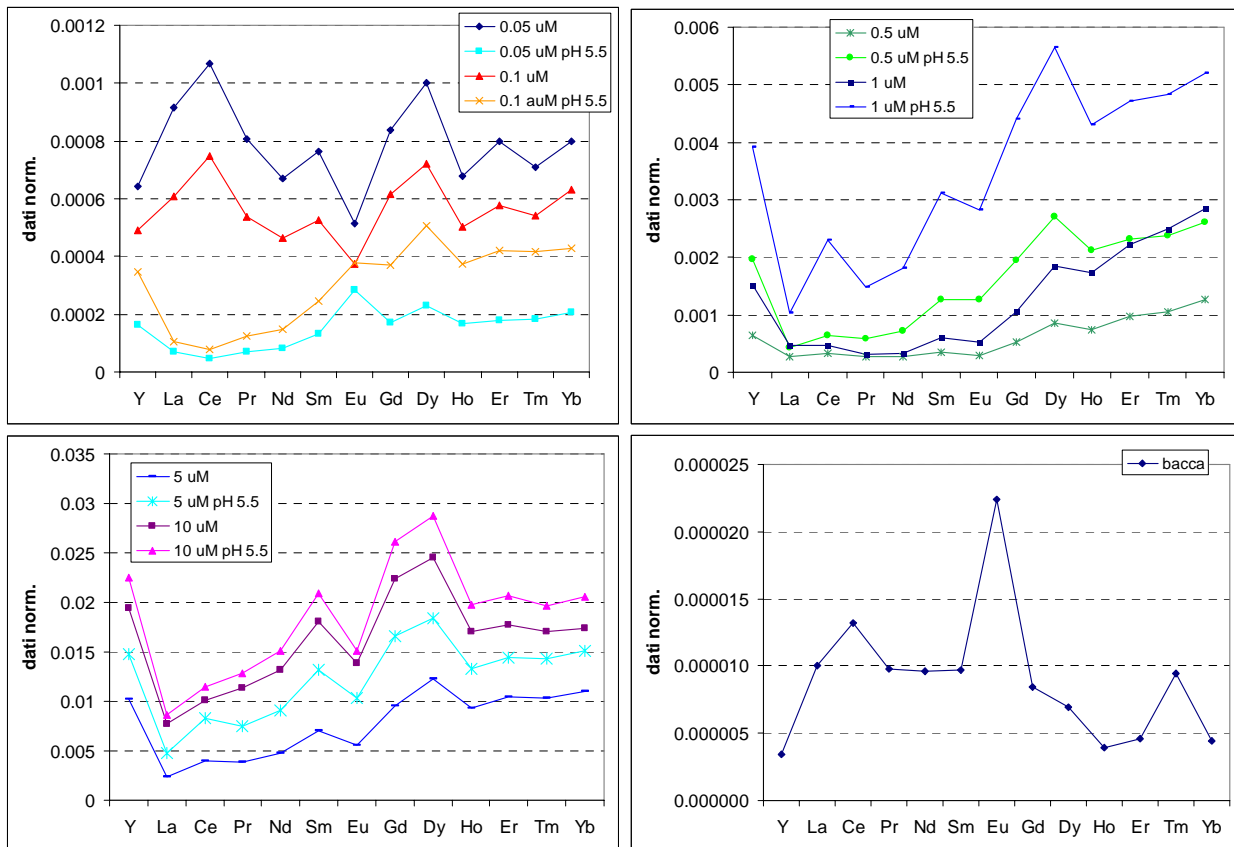
Fig. 4.1-3 (continua)



Dal confronto dei risultati ottenuti nelle prove a diverso pH è possibile notare che per concentrazioni di estraente superiori a 0.5 mM il pH acido permette l'estrazione di una maggior quantità di REEs mentre per concentrazioni di acido citrico inferiori l'estrazione è uguale o

lievemente minore a pH acido forse a causa di una parziale inibizione dell'azione chelante di questo acido organico a pH 5.5 (l'acido citrico ha pK pari a 3.14, 4.77 e 6.4 per i 3 gruppi dissociabili).

**Fig. 4.1-4 Profilo UCC-normalizzato delle terre rare misurate negli estratti di suolo con soluzioni di acido citrico a diverso livello di concentrazione e nelle uve raccolte nella stessa zona**



Per verificare quale tipo di estraente possa meglio mimare la capacità di assorbimento della pianta e soprattutto permetta di ottenere un profilo delle REEs presenti nel suolo simile a quello riscontrabile nelle uve prodotte su quel suolo è utile normalizzare i dati rispetto ad un campione di riferimento. Dal rapporto tra i contenuti presenti sia nelle uve che nel rispettivo suolo estratto con le diverse soluzioni confrontate per i contenuti degli stessi elementi nella crosta terrestre (UCC), si ottengono i profili UCC-normalizzati riportati nella Fig. 4.1-4. Da notare che i profili delle soluzioni dei vari acidi organici testati (tutti a 100  $\mu\text{M}$ ) erano del tutto simili tra loro ed è stato quindi presentato solo l'esempio dell'acido citrico.

Si può notare che il profilo normalizzato delle REEs nel suolo varia al variare della concentrazione di acido citrico nella soluzione estraente. In particolare, utilizzando concentrazioni di acido citrico uguali o superiori a 0.5 mM il rapporto LREEs /UCC è minore del rapporto HREEs/UCC delle REEs con raggio ionico minore (cioè le REEs a maggior peso atomico + Y) e le differenze di profilo tra le soluzioni acidificate e non sono minime. Al contrario, per concentrazioni di acido

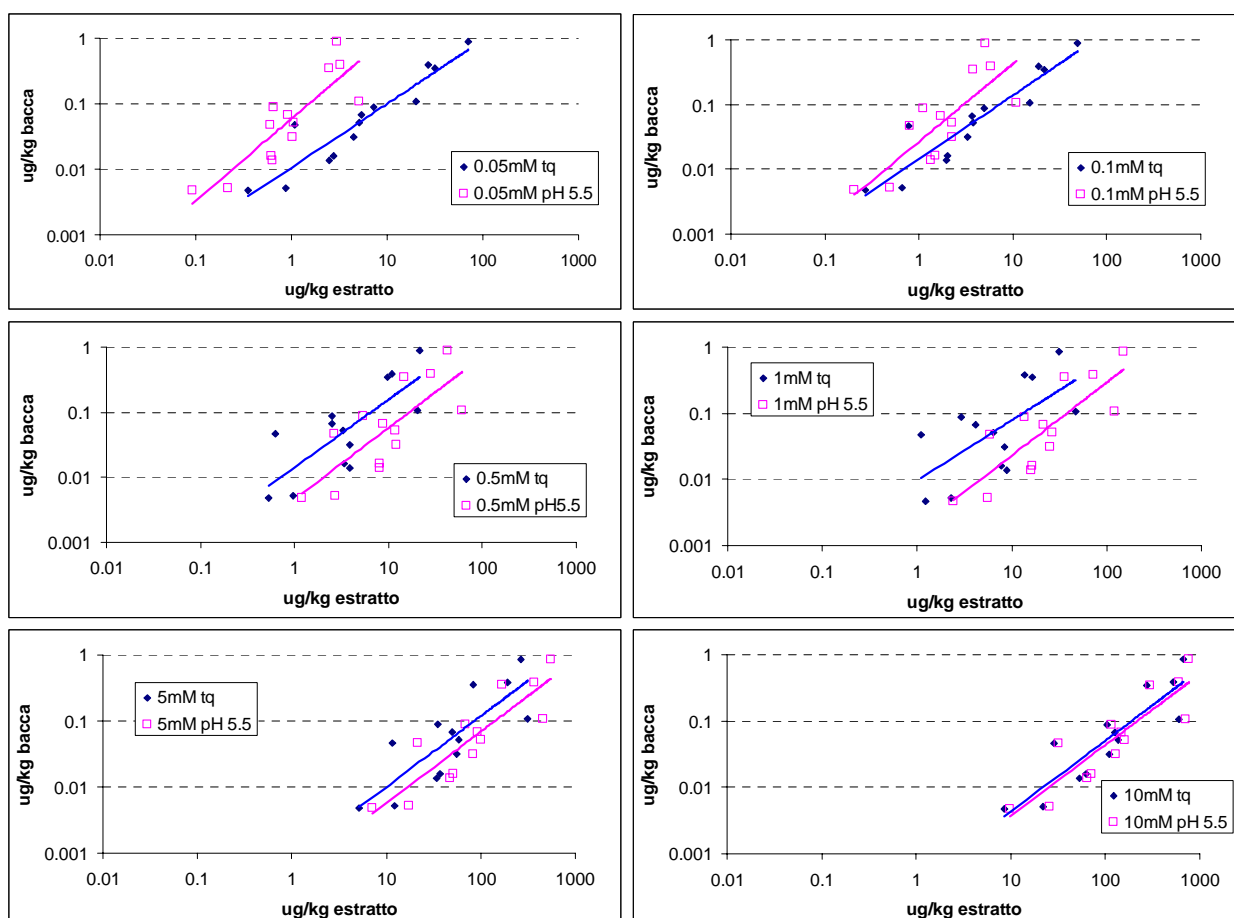


citrico pari a 0.05 o 0.1mM (e pH tal quale) si ha un profilo nettamente diverso e, limitatamente a Y, La, Ce, Pr e Nd, più simile a quello della bacca. L'acidificazione della soluzione determina una variazione del profilo che diventa più simile a quello ottenibile con concentrazioni maggiori di acido organico.

Il confronto dei dati UCC-normalizzati permette di effettuare una semplice valutazione qualitativa della somiglianza dei profili compositivi. L'analisi di correlazione tra i contenuti di REEs nei diversi estratti del suolo e nelle bacche prelevate nello stesso vigneto potrebbe essere un ulteriore strumento valutativo (Fig. 4.1-5).

L'analisi della correlazione di Pearson evidenzia l'esistenza di una correlazione significativa ( $p < 0.05$ ) utilizzando tutte le soluzioni di acido citrico considerate. Tuttavia, per concentrazioni pari a 0.05 o 0.1 mM (pH tal quale), è possibile ottenere valori di  $r$  di correlazione più elevati (Tab. 4.1-13).

**Fig. 4.1-5** Correlazione tra i contenuti di terre rare nelle bacche e negli estratti di suolo ottenuti con soluzioni di acido citrico a diversa concentrazione e pH.



**Tab. 4.1-13 Valori di r di correlazione di Pearson ottenuti nel confronto tra le concentrazioni delle 13 terre rare nella bacca e nel suolo estratto con le diverse soluzioni di acido citrico a confronto. Tutte le correlazioni indicate risultano significative ad un livello di probabilità  $p < 0.05$**

suolo estratto con acido citrico	bacca
0.05 mM tq	0.93
0.1 mM tq	0.93
0.5 mM tq	0.77
1 mM tq	0.65
5 mM tq	0.81
10 mM tq	0.89
0.05 mM pH5.5	0.86
0.1 mM pH 5.5	0.80
0.5 mM pH 5.5	0.77
1 mM pH5.5	0.82
5 mM pH5.5	0.87
10 mM pH5.5	0.88

Normalmente i metodi proposti in letteratura prevedono l'utilizzo di soluzioni molto concentrate (mix di acidi organici a concentrazione 10mM nel metodo proposto da Shan *et al.*, 2003 o acido acetico 0.11M nel primo step dell'estrazione sequenziale BCR) ma a livello della rizosfera le concentrazioni reali di acidi organici presenti nella soluzione del suolo sono pari a circa 1-100  $\mu\text{M}$  (Jones, 1998).

Alla luce di queste considerazioni e di quanto osservato operando su questo singolo campione di terreno, le successive estrazioni mediante acidi organici dei campioni di suolo della presente tesi, sono state realizzate con acido citrico 100  $\mu\text{M}$  senza correzione del pH.

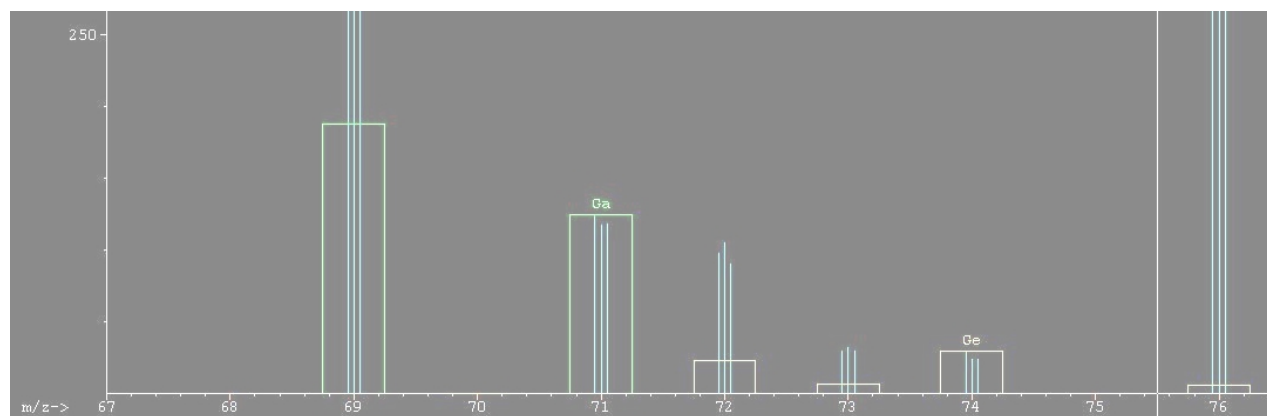
#### 4.1.5. Validazione del metodo analitico ICP-MS

##### *Scelta degli isotopi per l'analisi e individuazione di possibili interferenti*

La maggior parte degli elementi esiste in natura come una miscela di più isotopi che sono presenti in rapporti di abbondanza fissi e noti. Per la quantificazione di un elemento è quindi possibile determinare il contenuto di un certo isotopo e da esso risalire al contenuto totale dell'elemento stesso. La scelta degli isotopi da utilizzare in analisi è effettuata in base all'abbondanza relativa (in modo da ottimizzare la sensibilità) e all'assenza di interferenti. In questo studio il metodo di analisi è stato messo a punto in base alle indicazioni della ditta fornitrice dello strumento e a dati bibliografici e sperimentali. La lista degli isotopi utilizzati è riportata nel cap. 3.5 (Tab. 3.5-1). L'analisi su diverse matrici (suolo, foglie, bacche) di tutti gli isotopi utilizzabili per ogni elemento ha mostrato come alcuni isotopi normalmente analizzati e consigliati dalla ditta fornitrice dello strumento non possano essere utilizzati su matrici complesse come il suolo. In particolare, per la

quantificazione del Ga risulta preferibile l'analisi dell'isotopo 71 anzichè del 69 a causa della presenza di elevate concentrazioni di Ba che portano alla formazione di specie  $^{138}\text{Ba}^{++}$  con  $m/z$  pari a 69 (confermando quanto già messo in luce da Tyler e Olsson, 2001). Per l'analisi del Ge si è scelto l'isotopo 74 anzichè il 72 (interferito da  $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}$ ; Fig. 4.1-6). La Fig. 4.1-6 mostra i segnali analitici (linee verticali) relativi agli isotopi 69 e 71 del Ga e 72, 73, 74 e 76 del Ge. Sono inoltre evidenziati mediante rettangoli le intensità dei segnali attese in base alla nota proporzione tra i vari isotopi di un elemento. Per esempio, il Ga esiste in natura come 2 isotopi, di massa 69 e 71, con abbondanza relativa pari rispettivamente al 60.11 e 39.89%. Un segnale osservato superiore all'atteso (quando le linee verticali "escono" dal rettangolo) indica la presenza di un'interferenza.

**Fig. 4.1-6** Segnali osservati e attesi per gli isotopi del Ga e Ge. Fare riferimento al testo per la spiegazione.



Per gli elementi per i quali tutti gli isotopi risultavano in parte affetti da interferenze è stata utilizzata la cella di reazione/collisione (ORS) che permette di rimuovere in modo specifico le specie poliatomiche interferenti. I vantaggi dati dall'impiego del gas di reazione ( $\text{H}_2$ ) sono noti per l'analisi di Ca e Se mentre il gas di collisione (He) viene in genere utilizzato per l'analisi di As, Fe, Cu, K, Zn, V, Cr, Ni. Le prove effettuate hanno mostrato come l'utilizzo del sistema ORS (modalità He) permetta una più precisa quantificazione dell'Eu per il quale entrambi gli isotopi esistenti (con massa 151 e 153) risultano affetti da interferenze per la formazione di ossido di bario.

Il Pb è stato quantificato sommando i contributi dovuti alla presenza dei 3 principali isotopi (206, 207 e 208). Questi isotopi si formano infatti in parte in seguito al decadimento radioattivo rispettivamente di  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  e quindi il loro rapporto varia nelle diverse zone geografiche in base alla geologia dell'area.

Le modalità di analisi utilizzate sono state dettagliate nel cap. 3.5 (Tab. 3.5-1).

***Linearità e ripetibilità***

In Tab. 4.1-14 sono elencati per ogni elemento i parametri della retta di regressione per la stima della linearità del metodo analitico e i limiti di rilevamento (DL) ottenuti in seguito all'analisi di soluzioni di standard dei vari elementi solubilizzati in HNO<sub>3</sub> 1% e HCl 0.2%.

I range di concentrazione utilizzati sono riportati nel capitolo materiali e metodi Tab. 3.1-2.

Il metodo adottato presenta una risposta lineare in un ampio range (almeno 5 ordini di grandezza) documentata da valori di R<sup>2</sup> maggiori di 0.9990 per 54 dei 60 elementi considerati (eccetto B, Ca, Li, Na, Nd e W per i quali si ha comunque un R<sup>2</sup>>0.9842).

L'intervallo di linearità verificato permette in genere di coprire il range di concentrazione dei vari elementi nei campioni analizzati che talora devono però essere diluiti prima dell'analisi. Solo in alcuni casi si è reso necessario ripetere l'analisi sul campione ulteriormente diluito in modo da poter quantificare adeguatamente sia gli elementi presenti in tracce che gli elementi più abbondanti (es. K, Ca, P, Mn, Ba in suoli e foglie).

La ripetibilità è espressa come deviazione standard relativa (RSD%) ed è ottenuta analizzando 10 ripetizioni delle soluzioni standard preparate a diverso livello. Come atteso, l'RSD% cala all'aumentare della concentrazione da quantificare secondo una relazione del tipo  $y=1/x$ . Considerando un livello medio pari a 10 µg/L la deviazione standard è risultata inferiore al 3% per 58 degli elementi considerati, eccetto P e W per i quali risulta comunque inferiore al 10% (Tab. 4.1.14). In genere, tali valori di RSD% sono considerati adeguati per ottenere una precisa quantificazione analitica.

***Sensibilità***

Il limite di rilevamento strumentale, definito utilizzando il metodo proposto da Hubaux-Vos (1970) applicato su soluzioni standard, è risultato pari o minore a 0.065 µg/L per 47 elementi con l'eccezione degli elementi naturalmente presenti in maggiori quantità come Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, Zn (DL< 3.4 µg/L) e per Zr, Lu e W che mostrano problemi dovuti a interferenze spettroscopiche per l'elevata presenza rispettivamente di ScSc, TbO e ErO ma per i quali i DL risultano comunque non superiori a 0.55 µg/L (Tab. 4.1-14). Nel caso di analisi di matrici più complesse (es. suoli) si può avere un peggioramento della sensibilità analitica a causa sia della presenza di elevate quantità di alcuni elementi (es. macroelementi) e sali (es. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) che possono causare interferenze su altri elementi in traccia, sia della necessità di solubilizzare il campione per mezzo di estrazioni o mineralizzazioni con conseguenti diluizioni. Il limite di rilevamento è stato quindi calcolato anche su ognuna delle matrici indagate ed è riportato in Tab. 4.1-15.

**Tab. 4.1-14 Parametri della retta di regressione ( $y = a + bx$ ) per la stima della linearità (con  $a$  = intercetta;  $b$  = coefficiente angolare;  $S_a$  e  $S_b$  = errore standard di  $a$  e  $b$ ;  $SD$  = errore standard di  $y$  per ogni  $x$ ;  $R^2$  = coefficiente di determinazione), limite di rilevamento ( $DL$ ) nel caso di matrici semplici (soluzione di standard in  $HNO_3$  1%) e ripetibilità (espressa come  $RSD\%$ ) ottenuta ad un livello di concentrazione di  $10 \mu g/L$  per ogni elemento**

isotopo	a (cps/cps)	$S_a$	b (cps/(cps* $\mu g/L$ ))	$S_b$	SD	$R^2$	R	DL ( $\mu g/L$ )	ripetibilità ( $RSD\%$ )
<sup>109</sup> Ag	131070	30516	39758	132	184101	0.9994	0.9997	0.017	0.5
<sup>27</sup> Al	-1296661	1040108	44253764	91036	6317914	0.9998	0.9999	0.333	0.8
<sup>75</sup> As	-136	1731	1530	3.8	10372	0.9997	0.9999	0.061	0.9
<sup>197</sup> Au	11103	8018	36595	35	48372	0.9999	1.0000	0.018	0.6
<sup>11</sup> B	55726	31676	11251	63	187188	0.9986	0.9993	0.441	1.2
<sup>138</sup> Ba	-46566	73130	95070	323	434332	0.9994	0.9997	0.019	0.3
<sup>9</sup> Be	-5096	2576	13748	26	13871	0.9999	0.9999	0.013	0.6
<sup>209</sup> Bi	30509	52429	10049	24	349764	0.9996	0.9998	0.020	1.2
<sup>40</sup> Ca	-679381	3386365	7318461	63973	22437658	0.9957	0.9979	0.247	2.9
<sup>111</sup> Cd	20843	5398	9298	23	32565	0.9996	0.9998	0.013	0.3
<sup>140</sup> Ce	-46387	16565	145728	358	102654	0.9997	0.9998	0.008	1.6
<sup>59</sup> Co	231068	53389	61714	227	315719	0.9992	0.9996	0.011	0.4
<sup>52</sup> Cr	44280	16037	12430	61	83110	0.9990	0.9995	0.040	0.8
<sup>133</sup> Cs	4115	5341	119597	116	31560	1.0000	1.0000	0.009	0.4
<sup>63</sup> Cu	27581	28787	14561	56	146564	0.9994	0.9997	0.219	1.1
<sup>163</sup> Dy	-12307	6154	49166	131	37488	0.9996	0.9998	0.010	0.2
<sup>166</sup> Er	-20771	9022	66313	197	56614	0.9995	0.9997	0.009	1.2
<sup>151</sup> Eu	-21997	9335	91211	215	63753	0.9996	0.9998	0.007	0.8
<sup>56</sup> Fe	-684272	2404565	10971728	42177	14407332	0.9993	0.9996	0.081	0.7
<sup>71</sup> Ga	136870	38872	52656	165	228339	0.9995	0.9997	0.009	0.6
<sup>157</sup> Gd	-15057	5968	46584	129	37100	0.9996	0.9998	0.010	1.0
<sup>72</sup> Ge	46785	10945	14077	46	64726	0.9994	0.9997	0.039	0.4
<sup>178</sup> Hf	-97457	48382	50373	207	288289	0.9990	0.9995	0.013	0.5
<sup>202</sup> Hg	-2008	678	7475	31	3991	0.9992	0.9996	0.038	0.7
<sup>165</sup> Ho	-39834	18053	191585	420	124605	0.9997	0.9998	0.001	0.8
<sup>193</sup> Ir	-109085	66853	76205	286	398353	0.9992	0.9996	0.021	0.6
<sup>39</sup> K	-793813	395818	1569331	6873	2338345	0.9991	0.9995	1.262	1.3
<sup>139</sup> La	-30074	14193	153793	323	95332	0.9997	0.9999	0.001	0.4
<sup>7</sup> Li	156144	46907	39238	402	261325	0.9951	0.9975	0.043	1.2
<sup>175</sup> Lu	165225	28521	198475	557	149320	0.9996	0.9998	0.489	1.0
<sup>26</sup> Mg	-23549	25198	303288	1200	168836	0.9991	0.9996	0.700	0.6
<sup>55</sup> Mn	266560	62516	78381	267	372511	0.9993	0.9997	0.042	0.4
<sup>98</sup> Mo	-44946	44531	26931	95	265345	0.9993	0.9996	0.044	2.2
<sup>23</sup> Na	-593403	354565	3288755	15548	2124432	0.9989	0.9995	0.874	0.9
<sup>93</sup> Nb	-223373	82878	93672	351	486836	0.9992	0.9996	0.065	1.3
<sup>146</sup> Nd	-14887	4567	22269	99	28389	0.9989	0.9994	0.017	0.8
<sup>60</sup> Ni	21	1285	6104	25	6540	0.9994	0.9997	0.047	0.7
<sup>31</sup> P	52258	6686	3096	13	33380	0.9994	0.9997	3.365	7.4
<sup>206+207+208</sup> Pb	-21931	94410	125544	404	562553	0.9994	0.9997	0.015	0.6
<sup>108</sup> Pd	51584	19115	25784	82	113722	0.9994	0.9997	0.015	0.4
<sup>141</sup> Pr	-43151	16717	182115	391	116302	0.9997	0.9998	0.002	1.5
<sup>85</sup> Rb	114766	382631	70722	177	2581125	0.9996	0.9998	0.009	0.9
<sup>187</sup> Re	-138123	79063	92976	338	471106	0.9992	0.9996	0.022	0.6
<sup>121</sup> Sb	7492	19043	31358	88	128307	0.9995	0.9997	0.007	0.3
<sup>76</sup> Se	-109	194	435	2	1046	0.9992	0.9996	0.043	0.4
<sup>147</sup> Sm	-12345	3742	28758	81	23261	0.9995	0.9998	0.010	0.8
<sup>118</sup> Sn	6250	22526	28441	96	134019	0.9994	0.9997	0.025	0.3
<sup>88</sup> Sr	-87401	520774	95618	242	3551396	0.9996	0.9998	0.029	1.2
<sup>181</sup> Ta	-77825	30673	153127	251	168336	0.9999	0.9999	0.022	0.8
<sup>126</sup> Te	26240	5397	3933	12	32114	0.9995	0.9998	0.025	0.5
<sup>232</sup> Th	-21883	24199	159514	528	151899	0.9994	0.9997	0.028	0.7
<sup>205</sup> Tl	-77982	72214	94544	306	424224	0.9994	0.9997	0.014	0.4
<sup>169</sup> Tm	-40573	18848	199331	441	131129	0.9997	0.9998	0.002	1.2
<sup>238</sup> U	-308377	138422	142757	592	824804	0.9990	0.9995	0.012	0.8
<sup>51</sup> V	565	3225	13139	62	16097	0.9992	0.9996	0.024	0.7
<sup>184</sup> W	-238758	72719	32233	596	399083	0.9842	0.9921	0.547	9.9
<sup>89</sup> Y	-30967	12893	140324	302	89701	0.9997	0.9998	0.002	2.0
<sup>171</sup> Yb	-7417	3264	29740	75	22349	0.9996	0.9998	0.002	0.5
<sup>66</sup> Zn	5480	4126	2319	8	18894	0.9996	0.9998	0.378	1.4
<sup>90</sup> Zr	16579	39858	57993	171	239048	0.9995	0.9998	0.149	0.5

**Tab. 4.1-15 Limiti di rilevamento sulle varie matrici considerate. n.d. = non determinato**

elemento	bacche µg/kg	buccia µg/kg	semi µg/kg	foglie µg/kg	essudato e acqua del suolo µg/L	suolo NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> µg/kg	suolo NH <sub>4</sub> OAc µg/kg	suolo acido citrico µg/kg	suolo DTPA µg/kg	suolo EDTA µg/kg	suolo acqua regia µg/kg
Ag	0.021	0.035	0.070	0.20	0.0015	0.122	0.092	0.035	0.030	0.795	2.01
Al	12.94	21.57	43.15	194	1.53	34.0	71.4	70.9	20.0	29.3	3638
As	0.018	0.031	0.062	0.05	0.010	0.143	0.972	0.279	0.166	1.354	29.0
Au	0.050	0.08	0.160	0.06	0.0005	0.044	0.102	0.050	0.044	2.009	10.0
B	3.12	5.21	10.41	10.8	1.74	2.75	17.0	6.24	4.80	38.6	82.6
Ba	5.07	8.46	16.91	8.04	0.015	1.02	8.106	2.73	0.517	4.060	18.2
Be	0.020	0.032	0.074	0.05	0.002	0.040	0.84	0.043	0.020	0.152	0.35
Bi	0.001	0.088	0.176	0.23	0.0007	0.130	0.360	0.225	0.005	1.274	0.52
Ca	193.0	321.6	643.2	756	10.60	220	761	924	n.d.	60.8	6364
Cd	0.007	0.012	0.025	0.03	0.0020	0.046	0.155	0.040	0.088	0.813	5.20
Ce	0.007	0.011	0.022	0.77	0.0007	0.052	0.058	0.058	0.027	3.401	67.1
Co	n.d.	n.d.	n.d.	0.12	0.002	0.037	0.133	0.038	0.142	0.684	0.67
Cr	n.d.	n.d.	n.d.	5.28	0.089	0.240	5.6	0.340	0.600	5.0	17.1
Cs	0.007	0.012	0.025	0.02	0.0008	0.108	0.020	0.022	0.010	0.264	0.56
Cu	3.30	5.49	10.99	5.49	0.047	7.21	2.33	0.825	0.200	4.155	82.1
Dy	0.003	0.006	0.012	0.02	0.0002	0.014	0.045	0.015	0.013	0.380	1.04
Er	0.002	0.003	0.005	0.05	0.0018	0.006	0.017	0.355	0.011	0.258	1.31
Eu	0.001	0.002	0.004	0.01	0.0001	0.004	0.011	0.006	0.010	0.152	0.46
Fe	10.00	16.66	33.32	36.6	1.79	44	11.3	44.0	20.0	12.18	382
Ga	0.028	0.046	0.092	0.06	0.003	0.044	0.086	0.015	0.048	0.658	0.98
Gd	0.011	0.018	0.036	0.07	0.0003	0.134	0.215	0.035	0.107	0.513	3.10
Ge	0.009	0.015	0.029	0.03	0.0005	0.080	0.264	0.040	0.095	0.724	6.97
Hf	0.040	0.068	0.136	0.09	0.0002	0.026	0.039	0.023	0.012	1.290	1.33
Hg	0.070	0.150	0.300	0.13	0.0031	0.670	1.80	0.030	0.140	2.023	15.5
Ho	0.001	0.001	0.002	0.01	0.0001	0.004	0.011	0.005	0.010	0.048	0.44
Ir	0.037	0.064	0.128	0.20	0.0005	0.128	0.440	0.030	0.044	0.843	2.76
K	122.5	204.2	408.5	1350	5.23	210	493	199	203	3.13	6013
La	0.004	0.006	0.013	0.52	0.0002	0.012	0.024	0.023	0.059	1.191	36.0
Li	0.025	0.041	0.080	0.14	0.010	0.069	0.209	0.039	0.026	1.608	4.15
Lu	3.4	5.6	11.40	5.0	0.0022	1.0	2.0	0.400	3.0	2.0	9.00
Mg	7.70	12.83	25.67	135	3.09	14.30	240	27.4	36.2	38.2	370
Mn	0.362	0.604	1.21	3.74	0.066	0.858	2.08	1.72	1.0	13.20	20.5
Mo	n.d.	n.d.	n.d.	1.33	0.0022	0.440	2.75	0.825	0.099	4.492	1.92
Na	15.22	25.37	50.75	38.7	1.49	533	30.3	102	224	5.28	1431
Nb	1.60	2.6	5.4	0.51	0.001	0.8	25	0.550	1.0	8.5	19.7
Nd	0.023	0.038	0.075	0.23	0.0011	0.142	0.362	0.032	0.067	1.096	23.5
Ni	n.d.	n.d.	n.d.	5.23	0.031	1.22	1.86	5.03	1.0	5.4	526
P	98.89	164.8	329.6	326	0.992	208	36.7	26.9	35.2	3.91	35.6
Pb	0.880	1.400	2.92	0.33	0.0023	0.548	3.76	0.490	0.009	10.18	5.50
Pd	0.006	0.011	0.022	0.03	0.0004	0.072	0.082	0.011	0.016	0.832	1.53
Pr	0.001	0.002	0.005	0.10	0.0001	0.004	0.013	0.008	0.010	0.351	6.97
Rb	0.233	0.389	0.777	1.30	0.005	0.165	0.198	0.132	0.057	2.366	8.61
Re	0.002	0.003	0.006	0.02	0.0005	0.066	0.013	0.006	0.010	0.068	0.36
Sb	0.006	0.010	0.021	0.20	0.0013	0.025	0.131	0.049	0.027	0.412	1.67
Se	0.014	0.023	0.045	0.19	0.008	0.189	1.14	0.214	0.167	1.607	15.2
Sm	0.002	0.004	0.008	0.05	0.0004	0.016	0.028	0.013	0.016	0.357	2.65
Sn	0.866	1.44	2.88	11.7	0.015	0.26	0.162	0.277	0.098	3.266	3.40
Sr	1.40	2.34	4.68	2.11	0.038	0.298	0.508	0.615	7.67	32.23	23.3
Ta	2.0	3.4	6.8	0.73	0.005	1.0	4.23	0.110	0.100	4.22	5.60
Te	0.016	0.026	0.053	0.12	0.0013	0.120	0.284	0.120	0.150	1.077	6.65
Th	0.067	0.111	0.223	0.09	0.0004	0.060	0.060	0.012	0.010	0.898	11.0
Tl	0.040	0.066	0.132	0.03	0.0027	0.051	0.177	0.076	0.001	0.214	1.77
Tm	0.001	0.001	0.002	0.01	0.0001	0.004	0.008	0.006	0.010	0.034	0.31
U	0.001	0.002	0.004	0.02	0.0006	0.007	0.065	0.136	0.010	0.120	0.86
V	0.034	0.056	0.112	0.15	0.007	0.008	1.5	0.217	0.209	1.52	136
W	8.0	13.4	26	5.2	0.003	2.0	7.0	3.0	4.0	2.1	13.6
Y	0.003	0.004	0.009	0.08	0.0005	0.028	0.018	0.028	0.010	1.578	8.25
Yb	0.007	0.011	0.022	0.03	0.0003	0.024	0.070	0.014	0.028	0.319	1.54
Zn	7.87	13.12	26.23	27.3	0.077	28.2	84	150	15.0	1.578	1383
Zr	0.827	1.38	2.76	2.08	0.001	0.162	10	0.373	10	20.4	16.6

I metodi utilizzati non sono risultati sufficientemente sensibili per la quantificazione degli elementi di seguito elencati: Au, Ir, Lu, Ta, V e W nelle bacche; Au, Ir, Lu, Nb, Ta e W nelle bucce; Au, Be, Bi, Hf, Hg, Ir, Lu, Nb, Pb, Sn, Ta, Te, Th, V, W e Zr nei semi; Ir e Lu nelle foglie; Au, Bi, Cr, Hg,

Ir, Lu, Nb, Sn, Ta, Te e Zr nei suoli estratti con acetato di ammonio; Au, Ir, Nb, Te e W negli estratti con DTPA; Ag, Au, Hg, Ir, Nb, Te e Ta negli estratti con EDTA; Bi, Hg, Ir, Lu, Nb, Sn, Ta e W negli estratti con nitrato di ammonio; Au, Ir e Lu negli estratti con acido citrico; Au e Ir negli estratti con acqua regia; Au, Ga, Ge, Ir, Lu, Nb, Ta, Te, Tl, V, W e Zr negli essudati xilematici e Ir e Lu nell'acqua circolante nel suolo che non erano mai rilevabili nei campioni in analisi.

### **Accuratezza**

#### *Materiali vegetali*

Per verificare l'accuratezza del metodo sono stati analizzati dei campioni di riferimento certificati dal National Institute of Standard and Technologies, NIST (NIST 1640: "Natural water", NIST 1548a "Typical diet" e NIST 1547 "Peach leaves"). I recuperi ottenuti sono indicati in Tab. 4.1-16.

Per i primi 2 materiali considerati i risultati sono soddisfacenti con recuperi superiori all'80% eccetto per Ni e Pb nel 1548a. Quest'ultima matrice, contenendo oltre a carboidrati, lipidi e proteine, è indicata per il controllo dell'analisi degli elementi minerali in matrici alimentari ma è notevolmente diversa dalla matrice uva.

Il metodo di mineralizzazione adottato non permette di digerire completamente il campione NIST 1547 "Peach leaves": restano infatti dei depositi probabilmente in parte costituiti da silicati rimossi prima dell'analisi mediante filtrazione. L'aggiunta di una piccola quantità (100 µl) di HF non permette di eliminare questo problema ed è stato deciso di non utilizzarne quantità maggiori a causa dei problemi provocabili da questo acido minerale che risulta infatti pericoloso da maneggiare durante la preparazione del campione e può rovinare le porzioni in quarzo dello strumento durante le analisi. Le scarse performance ottenute nell'analisi di alcuni elementi (quali Zn, Mo e Cd che presentano recuperi inferiori al 70%) sono probabilmente da ricondurre alla non completa mineralizzazione ottenuta. Risultano inspiegabili gli anomali risultati ottenuti per l'As e l'Hg, decisamente più alti del valore certificato. Peraltro, non risulta remota l'eventualità che i livelli certificati possano essere errati, come di fatto recentemente avvenuto relativamente alla concentrazione di Ba nel materiale 1548a.

Purtroppo i materiali di riferimento disponibili per il controllo delle analisi su campioni vegetali non sono particolarmente simili ai campioni analizzati nel presente studio e non certificano i contenuti di elementi in traccia di interesse (es. REEs). Per ovviare a questi problemi sono stati verificati i recuperi ottenuti per aggiunta di una quantità nota di standard su un campione di bacche. Questa prova di recupero dopo aggiunta è stata effettuata per ogni serie di analisi per un totale di 10 repliche e i risultati ottenuti per 55 elementi sono mostrati nella tabella 4.1-17. L'aggiunta non è stata effettuata per gli elementi presenti naturalmente in elevate quantità (Mg, P, K e Ca). Nella

soluzione aggiunta erano presenti anche Ti, non quantificato nella presente ricerca e Re utilizzato come standard interno. I recuperi sono sempre compresi nell'intervallo 75-110%, in genere ritenuto accettabile, con l'unica eccezione del Nb i cui alti recuperi ottenuti sono spiegabili con la presenza, nel campione artificialmente aggiunto, di un'elevata quantità di Ti (in genere presente solo in basse concentrazioni nei campioni naturali) che può portare alla formazione della specie interferente  $^{45}\text{Sc}^{48}\text{Ti}$  con lo stesso valore  $m/z$  del  $^{93}\text{Nb}$ .

**Tab. 4.1-16 Recupero percentuale medio ottenuto su NIST 1640 "Natural water" (N=5), NIST 1548a "Typical diet" (N=3) e NIST 1547 "Peach leaves" (N=3)**

elemento	"Natural water"	"Typical diet"	"Peach leaves"	elemento	"Natural water"	"Typical diet"	"Peach leaves"
Ag	89			Li	103		
Al	90	105	77	Mg	98	108	88
As	101	89	303	Mn	99	104	90
B	98	95	89	Mo	93	109	68
Ba	98	101	84	Na	95	108	103
Be	99			Ni	96	75	81
Ca	96	110	104	P		88	81
Cd	95	82	65	Pb	94	76	76
Co	101			Rb	101		83
Cr	94			Sb	92		
Cs		104		Se	103	85	91
Cu	96	84	86	Sn		96	
Fe	86	92	99	Sr	92	98	87
Hg			193	V	99		87
K	96	102	90	Zn	95	87	65

**Tab. 4.1-17 Recupero medio percentuale ottenuto su un campione di bacche aggiunto di una quantità nota di standard (N=10)**

elemento	R%	elemento	R%	elemento	R%	elemento	R%	elemento	R%
Ag	105	Cr	85	Hg	81	Ni	75	Te	87
Al	91	Cs	96	Ho	106	Pb	85	Th	101
As	86	Cu	76	Ir	86	Pd	86	Tl	86
Au	88	Dy	104	La	103	Pr	102	Tm	103
B	85	Er	105	Li	90	Rb	101	U	87
Ba	97	Eu	110	Lu	107	Sb	102	V	88
Be	80	Fe	86	Mn	100	Se	90	W	103
Bi	88	Ga	86	Mo	107	Sm	106	Y	105
Cd	84	Gd	103	Na	94	Sn	97	Yb	102
Ce	100	Ge	82	Nb	133	Sr	95	Zn	81
Co	87	Hf	84	Nd	103	Ta	102	Zr	88



*Suolo*

Per quanto riguarda la verifica dell'accuratezza dell'analisi di suolo estratto sono stati utilizzati dei campioni di terreno analizzati da vari laboratori europei partecipanti al circuito "Ring test" (vedi cap. 3.1.5) e impiegati come materiale per il controllo qualità.

*Estrazione con acqua regia*

In Tab. 4.1-18 sono presentati i risultati ottenuti in seguito alla prova di mineralizzazione con acqua regia in vaso chiuso di 1 campione di suolo di riferimento (campione dell'International soil-analytical Exchange fornito tramite il "Wageningen evaluating programs for analytical laboratories") analizzato da numerosi laboratori europei. Per gli elementi presenti nella prima colonna sono indicate le medie dei valori di riferimento  $\pm 2$  volte la deviazione standard (ds; intervallo di confidenza al 95%). Per gli elementi elencati nella seconda colonna, a causa di uno scarso numero di dati raccolti nel programma di valutazione, della presenza di outlier o di risultati inferiori al limite di rilevamento, sono stati considerati come valori di confronto le mediane  $\pm 2$  volte la mediana delle devianze assolute mentre gli elementi elencati nella terza colonna sono stati analizzati solo da uno o pochi laboratori e per essi sono indicate solo le mediane o i singoli valori misurati.

**Tab. 4.1-18 Valori di riferimento (media o mediana  $\pm 2$ deviazioni standard) e recuperi percentuali ottenuti su un campione di suolo di riferimento internazionale dopo estrazione con acqua regia (N=2)**

elemento	valore riferimento (mg/kg)	R%	elemento	valore riferimento (mg/kg)	R%	elemento	valore riferimento (mg/kg)	R%
Al	4880 $\pm$ 874	107	Ag	0.091 $\pm$ 0.122	26	Ce	11.5	86
As	4.15 $\pm$ 1.09	102	B	2.88 $\pm$ 3.646	95	Ga	2.1	95
Ba	13.8 $\pm$ 4.3	124	Bi	0.066 $\pm$ 0.032	109	Nb	0.768	105
Be	0.105 $\pm$ 0.033	110	La	3.14 $\pm$ 0.996	127	Nd	4.97	84
Ca	1460 $\pm$ 232	99	Mo	0.42 $\pm$ 0.082	95	Th	1.57	97
Cd	0.289 $\pm$ 0.049	88	Rb	5.40 $\pm$ 3.594	115	Y	1.88	98
Co	0.788 $\pm$ 0.243	86	Sb	0.322 $\pm$ 0.09	87			
Cr	24.5 $\pm$ 7.3	116	Se	0.3 $\pm$ 0.14	100			
Cu	12.0 $\pm$ 1.5	84	Sn	0.82 $\pm$ 0.286	94			
Fe	2890 $\pm$ 488	101	Tl	0.08 $\pm$ 0.03	125			
Hg	0.05 $\pm$ 0.01	120	U	0.327 $\pm$ 0.014	108			
K	333 $\pm$ 111	166						
Li	2.65 $\pm$ 1.29	98						
Mg	320 $\pm$ 70	106						
Mn	175 $\pm$ 35	102						
Na	33.8 $\pm$ 21.7	106						
Ni	7.04 $\pm$ 1.01	90						
P	1000 $\pm$ 94	95						
Pb	14.3 $\pm$ 2.2	96						
Sr	4.53 $\pm$ 2.71	146						
V	20.8 $\pm$ 6.9	96						
Zn	26.7 $\pm$ 4.9	92						

In genere i valori ottenuti (media di 2 repliche) sono in accordo con quelli di riferimento. Tutti gli elementi rientrano nel range di accettabilità pari a  $\pm 2$  Z-score ad esclusione di K (-3.95), Cu (+2.5) e U (-3.6). In particolare per quanto riguarda il K, l'analisi di concentrazioni molto elevate per mezzo di uno strumento ottimizzato per la quantificazione di elementi in traccia, ha richiesto forti diluizioni del campione che possono aver determinato una mancanza di precisione nel risultato.

Il recupero è compreso tra l'84 e il 130% tranne per gli elementi (es. K, Sr, Ag) per i quali il range indicato risulta decisamente ampio rispecchiando una mancanza di accordo tra i risultati ottenuti nei diversi laboratori.

L'utilizzo dell'acqua regia permette di dissolvere la sostanza organica, gli idrossidi, i carbonati, i solfati, i fosfati, i solfuri, ma attacca solo in parte i minerali silicatici (argille, fillosilicati; Page *et al.*, 1982). Per questo è possibile che nei diversi laboratori che utilizzano sistemi e condizioni di mineralizzazione diversi, la frazione dissolta possa variare. Inoltre l'analisi mediante ICP-OES o AAS, effettuata in alcuni laboratori, non permette di rilevare e quantificare precisamente il contenuto di alcuni elementi in traccia.

#### *Estrazione con NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1M*

In Tab. 4.1-19 sono mostrati i risultati ottenuti dalla prova di estrazione con NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1M su un campione di suolo calcareo già utilizzato come materiale di riferimento nel progetto europeo (progetto TRACE, VI° programma quadro) che sta coinvolgendo anche i laboratori IASMA.

I valori di riferimento indicati, disponibili per 30 elementi, sono le medie  $\pm 2$  ds ottenute dall'analisi effettuata da 4 laboratori europei (totale N=12). Al, Ga, Ni, Yb e Zn non erano presenti in quantità rilevabili mentre Eu, Pb, Se e V presentano intervalli di riferimento decisamente ampi evidenziando una mancanza di precisione e accordo tra laboratori. I recuperi ottenuti per gli altri elementi (media di 3 repliche) sono compresi tra il 71 e il 112% e i valori quantificati rientrano in genere nell'intervallo di riferimento (livello di confidenza al 95%).

**Tab. 4.1-19 Valori di concentrazione di riferimento (media  $\pm$  2deviazioni standard) e recuperi percentuali ottenuti su un campione di suolo dopo estrazione con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (N=3)**

elemento	valore riferimento ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	R%	elemento	valore riferimento ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	R%	elemento	valore riferimento ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	R%
B	56 $\pm$ 24	95	Ba	30200 $\pm$ 4400	95	Eu	5.0 $\pm$ 5.9	45
Ca	2459000 $\pm$ 155000	119	Cd	1.9 $\pm$ 0.6	76	Pb	2.7 $\pm$ 4.8	44
Co	7.4 $\pm$ 3.2	94	Ce	0.33 $\pm$ 0.09	109	Se	6 $\pm$ 5	77
Cu	360 $\pm$ 200	99	Cs	27.6 $\pm$ 9.9	91	V	1.7 $\pm$ 1.7	120
K	162000 $\pm$ 13000	104	La	0.7 $\pm$ 0.2	112			
Li	25 $\pm$ 6	95	Mo	9.3 $\pm$ 6.2	112			
Mg	235000 $\pm$ 23000	102	Nd	0.45 $\pm$ 0.05	81			
Mn	1900 $\pm$ 700	104	Sm	0.35 $\pm$ 0.07	72			
Na	12200 $\pm$ 900	86	Tl	4.0 $\pm$ 1.9	90			
Rb	457 $\pm$ 104	97	U	6.2 $\pm$ 2.5	71			
Sr	9100 $\pm$ 1400	90						

In conclusione le procedure e i metodi utilizzati nella presente ricerca sembrano adeguati per l'analisi di più di 50 elementi in tracce e ultratracce presentati nei successivi capitoli sia su suoli che su materiali vegetali. Il lavaggio effettuato permette di rimuovere efficacemente i contaminanti presenti esternamente sui campioni e i materiali utilizzati durante la preparazione del campione non provocano rilasci di metalli ad eccezione – ed esclusivamente per le bacche - di Cr, Co, Ni e Mo, le cui cessioni possono interferire pesantemente sulla quantificazione del contenuto naturale. Conseguentemente, i contenuti di questi 4 elementi non saranno discussi nella sezione relativa alle bacche.

Il metodo impiegato per la mineralizzazione acida di bacche, buccia e semi permette di solubilizzare completamente i campioni e quindi di quantificarne il contenuto totale. Nel caso delle foglie e dei terreni è stato possibile quantificare la sola frazione estraibile (non totale) in soluzione. Infine, il metodo analitico impiegato è risultato lineare nel range di interesse, adeguatamente sensibile, ripetibile e sufficientemente accurato per l'analisi di elementi in traccia e ultratraccia su diverse matrici.

## 4.2. DESCRIZIONE DEI VIGNETI IN STUDIO

### 4.2.1. Descrizione dei vigneti SM e MT

Dopo la messa a punto e verifica dei metodi si è voluto quantificare il contenuto di elementi in traccia e ultratraccia nel suolo e in diverse porzioni della pianta (foglie, essudato xilematico, bacche) durante la stagione vegetativa e la maturazione. A tal fine, sono stati inizialmente considerati 2 vigneti trentini le cui caratteristiche pedologiche e climatiche sono di seguito descritte. Le modalità di gestione dei vigneti sono invece dettagliate nel capitolo materiali e metodi (cap. 3.2.1).

#### *Geologia, morfologia e caratteristiche chimico-fisiche del suolo*

In entrambe le zone, e soprattutto nel vigneto localizzato a Maso Togn, prima dell'impianto, effettuato nel 1987, l'area è stata oggetto di alcuni lavori di sistemazione agraria che potrebbero aver modificato le proprietà originarie del suolo.

I suoli sono stati caratterizzati dal punto di vista chimico-fisico determinando la quantità di scheletro, la tessitura, il pH, la quantità di calcare totale e attivo, l'azoto totale, il carbonio organico (CO), la sostanza organica (SO), la capacità di scambio cationico (CSC) e le principali basi di scambio (Tab. 4.2-1).

Il vigneto di San Michele all'Adige (vigneto SM), posizionato a 289 m s.l.m. su un conoide post Würmiano formatosi in seguito all'accumulo di materiale franoso contenente marne dal tipico colore rosso (che caratterizza i suoli della zona) poi ricoperto da materiali detritici (calcarei, dolomie; Venzo e Fuganti, 1961; Fig. 4.2-1), presenta una pendenza media e un'esposizione O-S-O.

Le analisi chimico-fisiche effettuate (Tab. 4.2-1) permettono di descrivere il suolo del vigneto A come franco, alcalino, calcareo, mediamente dotato di calcare attivo, ben dotato di sostanza organica ma scarsamente dotato di N che determina un rapporto C/N medio-alto, superiore a 10 indicando una condizione di tipo accumulativo in cui la biomassa microbica del suolo risulta in competizione con la pianta per l'assorbimento di azoto.

Lo strato più superficiale (TS, top-soil, 0-30 cm) presenta, come atteso, contenuti di SO, CO e N significativamente (test t di Student,  $p < 0.01$ ) superiori rispetto allo strato più profondo (SS, sub-soil, 30-60 cm), dove minore è l'effetto di accumulo della sostanza organica apportata.

La CSC è media: i principali cationi di scambio Ca, Mg, K e Na estraibili con acetato di ammonio 1M a pH7, sono presenti in percentuali mediamente pari rispettivamente a 83, 15, 2 e 0.06% indicando un'elevata ricchezza in Ca e Mg, dovuta al substrato calcareo dolomitico, una dotazione media di K e un basso contenuto di Na come atteso data la localizzazione geografica lontana dal mare. Il rapporto Ca/Mg prossimo a 5 indica un buon bilanciamento tra i 2 cationi. La presenza di una reazione del suolo alcalina (pH circa 8) determina una saturazione in basi pari al 100%.

Lo scheletro risulta molto abbondante e costituito principalmente da calcari e dolomie.

Altre differenze indicate in Tab. 4.2-1 come statisticamente significative (es. pH) non hanno in realtà una particolare valenza agronomica.

**Tab. 4.2-1 Risultati delle analisi chimico-fisiche sui campioni di suolo (top-soil, TS; sub-soil, SS) prelevati nei 2 vigneti SM e MT (N=8 per ogni valore). Livello di significatività (test t di Student): \* =  $p < 0.05$ ; \*\* =  $p < 0.01$ ; \*\*\* =  $p < 0.001$ . Lettere uguali per lo stesso parametro analitico indicano valori non statisticamente differenti. Dove non indicato non si osservano differenze significative**

	vigneto SM				vigneto MT				vigneto SM		vigneto MT	
	TS	sign.	SS	sign.	TS	sign.	SS	sign.	TS+SS	sign.	TS+SS	sign.
scheletro g/kg	478		506		355		404		492	a***	380	b***
pH in acqua	8.04	b***	8.18	a***	7.91	b***	8.08	a***	8.11	a**	7.99	b**
sabbia g/kg	418		415		475	b**	567	a**	417	b***	521	a***
argilla g/kg	98	b***	115	a***	81		68		106	a***	74	b***
limo g/kg	484		470		444	a*	365	b*	477	a***	405	b***
calcare totale g/kg	488		510		191	b*	253	a*	499	a***	222	b***
calcare attivo g/kg	26		25		8		8		26	a***	8	b***
N tot. g/kg	0.96	a**	0.71	b**	1.27	a*	0.86	b*	0.83	b*	1.06	a*
C org. g/kg	18.4	a**	13.2	b**	12.2		11.8		15.8	a**	12.0	b**
SO g/kg	31.8	a**	22.8	b**	21.0		20.4		27.3	a**	20.7	b**
C/N	19.9		18.8		9.6	b**	14.2	a**	19.3	a***	11.9	b***
CSC cmoli(+)/kg (BaCl <sub>2</sub> pH 8.2)	12.8		12.8		17.4	a*	14.4	b*	12.8	b***	15.9	a***
Na %	0.05		0.06		0.04		0.05		0.06	a*	0.05	b*
Mg %	14.3	b*	16.2	a*	18.7		17.1		15.3	b***	17.9	a***
K %	2.4		2.4		1.3		1.1		2.4	a***	1.2	b***
Ca %	83.2		81.3		80.0		81.7		82.2	a*	80.9	b*

Il vigneto di Faedo-Maso Togn (vigneto MT) è posizionato a 723 m s.l.m., circa 1 km a nord-est dell'abitato, al limite della zona di separazione (detta Linea di Trodena) tra la piattaforma porfirica (a est) e i depositi sedimentari (siltiti, arenarie, marne, calcari e dolomie; ad ovest). E' in quest'ultima porzione che si situa la parte del vigneto interessato dai campionamenti per il presente studio (Fig. 4.2-1; Venzo e Fuganti, 1961). E' un suolo a pH alcalino ma nei boschi ai margini del vigneto sono presenti anche dei castagni che prediligono un substrato tendenzialmente acido. Lo scheletro, tra l'altro molto abbondante e costituito oltre che da calcari e dolomie anche da vulcaniti, è caratterizzato dalla presenza di massi erratici con dimensioni anche superiori ai 30 cm.

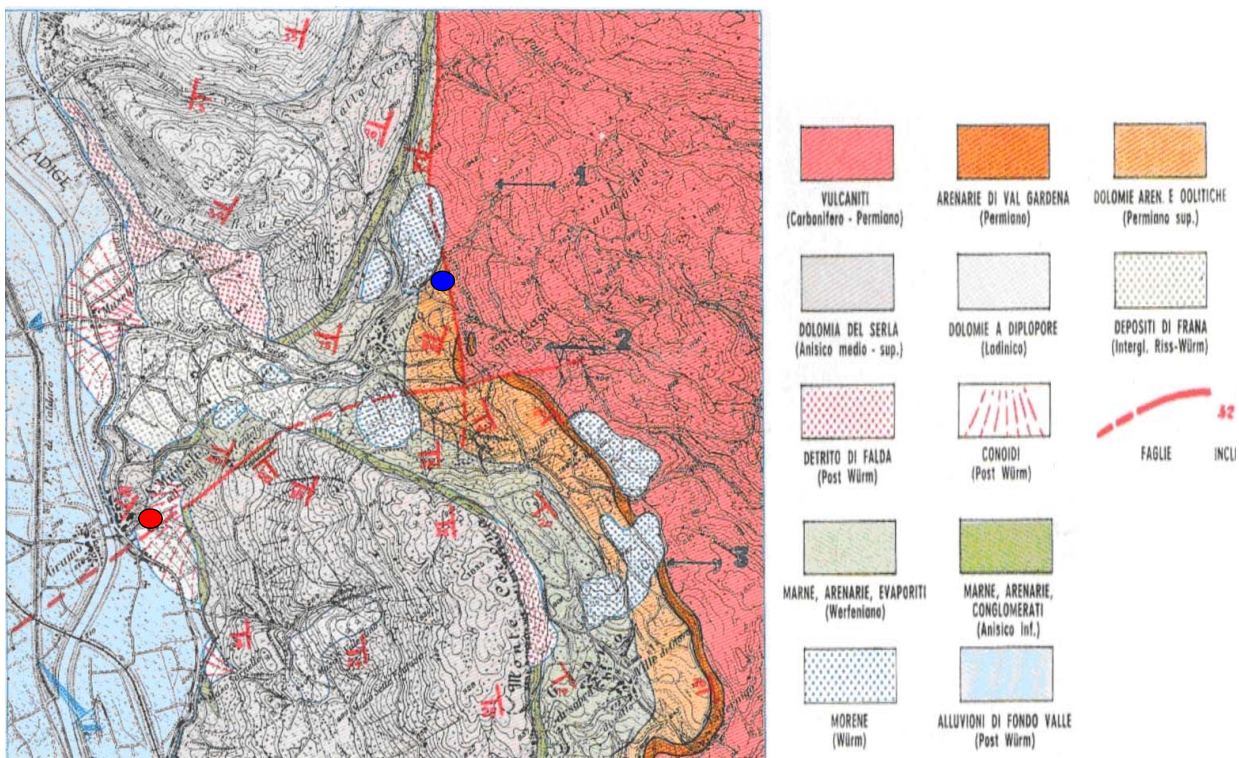
Le analisi chimico-fisiche effettuate (Tab. 4.2-1) permettono di descrivere il suolo del vigneto MT come franco sabbioso, alcalino, sensibilmente calcareo, scarsamente dotato di calcare attivo e

mediamente dotato di sostanza organica e N con un rapporto C/N medio prossimo a 10 che indica la presenza di una situazione microbiologicamente stabile. Lo strato più superficiale presenta contenuti di SO, CO e N tendenzialmente o significativamente ( $p < 0.05$  per quanto riguarda l'N) superiori rispetto allo strato più profondo.

La CSC è media: i principali cationi di scambio, Ca, Mg, K e Na sono presenti in percentuali pari rispettivamente a circa 81, 18, 1 e 0.05% similmente al vigneto SM ma con una più scarsa dotazione di K. Questo parametro risulta maggiore nello strato superficiale, in accordo con i più elevati contenuti di SO e tendenzialmente di argilla. Il sub-soil risulta più ricco di calcare.

Nella zona attorno a Faedo (a valle del vigneto MT e a monte del vigneto SM) sono presenti varie miniere ormai abbandonate di galena argentifera.

**Fig. 4.2-1 Carta geologica della zona di San Michele e Faedo (da Venzo e Fuganti, 1961). In rosso e in blu sono indicate le posizioni rispettivamente del vigneto SM e MT**



### ***Analisi delle sostanze umiche del suolo***

Le analisi del carbonio totale estraibile con NaOH e pirofosfato (CU%) e della somma degli acidi umici e fulvici (Ch+Cf) sono state effettuate solo su una parte dei campioni prelevati nei vigneti SM e MT (N=4 per ogni vigneto), conseguentemente, su questi dati non è stata svolta un'analisi statistica. Tuttavia, nel vigneto MT si ha tendenzialmente una maggior quantità di C umificato (stabilizzato chimicamente). Questo può essere evidenziato anche calcolando il parametro HR, dato dal rapporto della somma dei composti umici e fulvici sul carbonio organico totale e pari mediamente a 9.8 e 21.1 rispettivamente in SM e MT. Quindi il vigneto A risulta più ricco di sostanza organica ma il vigneto MT presenta una frazione più elevata di C umificato (Tab. 4.2-2). Questo può forse giustificare l'elevata CSC del secondo vigneto che risulta infatti più alta di quanto atteso in base alla presenza di argilla e sostanza organica, i principali costituenti del complesso di scambio responsabili del trattenimento dei nutrienti.

L'analisi qualitativa delle sostanze umiche è stata effettuata in seguito alla separazione degli estratti umici su colonna di destrano (Sephadex G100) che permette di stimare la presenza di composti umificati a diverso peso molecolare. La rilevazione dei picchi in uscita dalla colonna è eseguita a 2 lunghezze d'onda pari a 472 e 664 nm; di ogni picco viene misurata l'altezza massima. Il primo picco (con tempo di eluizione minore), è dato dalla frazione umificata con peso molecolare superiore (>66000 dalton). Il secondo picco rappresenta i composti umificati con PM compreso tra 66000 e 25000 dalton mentre la terza frazione eluita è caratterizzata da PM inferiore a 25000 dalton. In letteratura è riportata una trasformazione dei composti umici a basso PM in composti a PM intermedio e maggiore durante la formazione del compost. Un maggior peso molecolare indica un più elevato grado di polimerizzazione e di maturazione delle sostanze umiche, che determina in molti casi un aumento dell'attività svolta da questa componente del suolo e una più efficace stabilizzazione degli aggregati del suolo (Dell'Agnola e Ferrari, 1971).

I valori relativi all'altezza del picco 1 nel suolo del vigneto SM risultano significativamente maggiori nel SS (test t di Student,  $p < 0.05$ ) indicando una maggiore maturità della sostanza umica in profondità, come spesso riscontrato. La stessa tendenza, la si può osservare anche nel vigneto MT, tuttavia la sostanza umica di questo vigneto presenta caratteristiche molto più stabili, meno dinamiche rispetto a quelle del vigneto SM e conseguentemente la differenza tra i 2 strati risulta inferiore.

Nel vigneto SM il picco 2 (PM intermedio) risulta significativamente maggiore rispetto a quanto osservato nel vigneto MT indicando probabilmente che è in atto una trasformazione delle sostanze umiche a PM inferiore in composti maggiormente polimerizzati (Tab. 4.2-2). Questo è confermato anche dai maggiori ( $p < 0.001$ ) valori ottenuti per il vigneto SM dell'indice di Welte (W2, calcolato

per il picco 2), dato dal rapporto tra l'assorbanza massima alle lunghezze d'onda 472 e 664 nm. Questo è in linea con i maggiori contenuti di C nel primo vigneto e indica la presenza di composti con PM minore, ancora in fase di condensazione (Chen *et al.*, 1977).

La minore significatività della differenza tra vigneti per i picchi 1 e 3 rispetto al 2 sono in parte dovute ad una più elevata dispersione dei dati.

**Tab. 4.2-2 Risultati delle analisi effettuate sugli acidi umici e fulvici. CU% = carbonio umico estratto; Ch+Cf % = contenuto di acidi umici e fulvici;  $\lambda_a$  1, 2, 3% area del 1°, 2° e 3° picco a  $\lambda$  472 nm;  $\lambda_b$  1, 2, 3% area dei 3 picchi a  $\lambda$  664 nm; W 1,2,3 = indice di Welte (rapporto tra le altezze massime del picco 1, 2, 3 misurate rispettivamente alla  $\lambda$  472 e alla  $\lambda$  664). Sono indicate le medie e le significatività statistiche (test t di Student) tra vigneti e tra strati. Legenda come in Tab. 4.2-1. N=8 per ogni strato e N=16 per ogni vigneto eccetto per CU% e Ch+Cf% con N= 2 per ogni strato e N=4 per ogni vigneto**

	vigneto SM				vigneto MT				SM		MT	
	TS	sign.	SS	sign.	TS	sign.	SS	sign.	TS+SS	sign.	TS+SS	sign.
CU%	0.38		0.19		0.57		0.32		0.28		0.45	
Ch+Cf%	0.18		0.15		0.30		0.21		0.17		0.26	
$\lambda_a$ 1%	9.20	b*	11.21	a*	13.22		16.50		10.21	b**	14.86	a**
$\lambda_a$ 2%	74.98		72.42		55.79		61.41		73.70	a***	58.60	b***
$\lambda_a$ 3%	15.82		16.37		30.99		22.09		16.10	b**	26.54	a**
$\lambda_b$ 1%	14.02	b**	19.50	a**	21.35		25.10		16.76	b*	23.22	a*
$\lambda_b$ 2%	72.25		68.68		60.01		57.90		70.46	a***	58.96	b***
$\lambda_b$ 3%	13.73		11.83		18.64		17.00		12.78	b**	17.82	a**
W1	3.24		2.73		3.31		2.90		2.98		3.10	
W2	5.43	a**	5.13	b**	4.31		4.61		5.28	a***	4.46	b***
W3	6.01		6.11		6.10		5.79		6.06		5.95	

## Clima

Le 2 zone presentano un clima intermedio tra quello prealpino e continentale subalpino con estati brevi ma calde e inverni lunghi e rigidi; il regime termico è di tipo mesico mentre quello idrico, calcolato secondo Newhall, è udico. Il suolo risulta ghiacciato per 3 mesi l'anno (dicembre-febbraio; Costantini *et al.*, 1995).

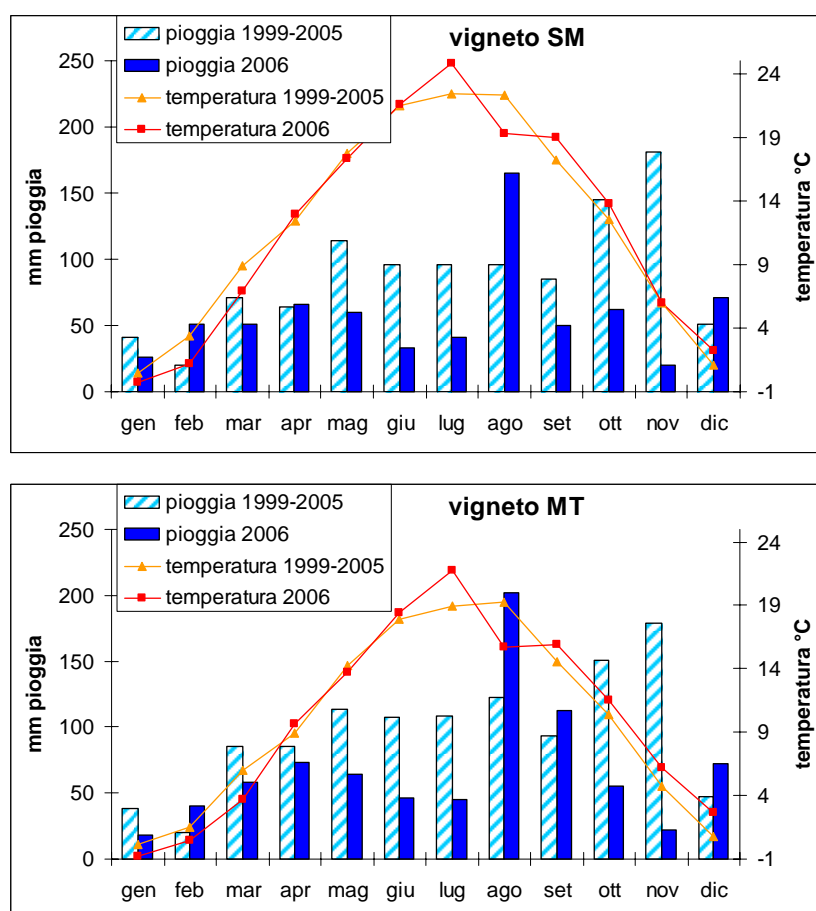
Più in dettaglio, considerando i dati rilevati presso le stazioni meteo situate nei 2 vigneti nei 7 anni precedenti l'inizio del presente studio (1999-2005; Fig. 4.2-2) è possibile notare che:

- il vigneto SM presenta una temperatura media annuale pari a 12.1°C, più di 2°C superiore a quella del vigneto MT (9.8°C) come atteso in base al gradiente termico calcolato per questa latitudine (0.57°C ogni 100 m di quota). La differenza di temperatura è massima in estate (3.5°C) e quasi nulla in inverno (0.4°C) (Costantini *et al.*, 1995)
- il mese più caldo risulta essere luglio in SM e agosto in MT mentre il mese più freddo è sempre gennaio



- la somma delle precipitazioni medie annue risulta pari a 1060 e 946 mm rispettivamente nei vigneti SM e MT. In passato (dati 1921-1950) era stato rilevato come la zona MT fosse caratterizzata da precipitazioni superiori ai 1200 mm (Falcetti, 1994).
- Il periodo più piovoso è l'autunno (ottobre e novembre) mentre in inverno le precipitazioni sono più scarse.

**Fig. 4.2-2 Dati meteorologici (temperatura media e precipitazioni mensili) rilevati nei vigneti SM e MT nel 2006 e nei 7 anni precedenti**



Dal punto di vista meteorologico, l'anno 2006 è risultato piuttosto particolare con temperature più basse nei primi 3 mesi dell'anno, 1- 2°C superiori alla media nei mesi di luglio, settembre, ottobre, novembre e dicembre e circa 3°C inferiori nel mese di agosto (Fig. 4.2-2 e Tab. 4.2-3). La temperatura minima è stata -9.6 nel vigneto SM e -8°C nel vigneto MT.

La pioggia totale è risultata decisamente inferiore alla media in particolare in giugno e luglio mentre i mm di pioggia caduti in agosto sono stati quasi il doppio rispetto alla media. La siccità del mese di luglio ha causato un rallentamento nell'accrescimento della bacca nel vigneto SM e nella

maturazione nel vigneto MT (l'invasatura ha subito un ritardo di circa 1 settimana rispetto all'atteso in base allo sfasamento delle altre fasi fenologiche tra le 2 zone).

La somma dei gradi-giorno di Winkler (o somma delle temperature attive) è uno degli indici bioclimatici più utilizzati per la stima delle potenzialità viticolo/enologica di un certo sito in base alle sue caratteristiche climatiche. E' calcolata come la somma delle temperature medie giornaliere superiori ai 10°C (soglia di temperatura per l'avvio dei processi di germogliamento) da aprile alla fine di ottobre (periodo vegetativo). Il valore relativo all'indice di Winkler per i vigneti SM e MT evidenzia come il secondo vigneto, localizzato ad una quota di circa 700 m, risulti potenzialmente predisposta alla produzione di uve per basi spumante o vini bianchi (Tab. 4.2-3). Al momento della raccolta, nel vigneto SM sono stati raggiunti 1531 gradi giorno, e soli 1063 nel vigneto MT (Tab. 4.2-6). L'insolazione (ore di luce durante il periodo vegetativo) è pari a 100879 e 97713 ore rispettivamente in SM e MT. La radiazione globale solare ( $Mj/m^2$ ) nel periodo vegetativo, in relazione ad esposizione e pendenza, è risultata essere 3706 e 3614 rispettivamente in SM e MT. La stagione 2007, oggetto di un campionamento limitato effettuato solo al momento della maturazione tecnologica, è risultata essere caratterizzato da un inizio anno e primavera più caldi e una maggior piovosità, in particolare nel mese di maggio (Tab. 4.2-3). Al momento della raccolta, la somma delle temperature attive accumulate è risultata pari a 1408 e 1024 rispettivamente nei vigneti SM e MT.

**Tab. 4.2-3 Dati di temperatura (°C) e precipitazioni (mm) medie mensili raccolte nel 2006 e nel 2007 per i vigneti SM e MT. E' indicato anche il valore dell'indice di Winkler calcolato per ogni vigneto e anno**

stazione meteo vigneto	San Michele				Faedo			
	vigneto SM				vigneto MT			
	2006		2007		2006		2007	
mese	T media	pioggia totale	T media	pioggia totale	T media	pioggia totale	T media	pioggia totale
gennaio	-0.3	26	4.0	64	-0.8	18	3.3	66
febbraio	1.2	51	6.8	31	0.5	40	4.6	40
marzo	6.9	51	10.2	71	3.7	59	6.6	82
aprile	12.9	66	16.9	18	9.6	73	13.3	23
maggio	17.3	60	19.1	104	13.7	64	15.3	108
giugno	21.6	33	22.2	58	18.4	46	17.8	88
luglio	24.8	41	23.8	85	21.8	45	20.6	47
agosto	19.3	165	21.5	173	15.7	202	17.5	175
settembre	19.0	50	17.4	71	15.9	112	13.7	68
ottobre	13.7	62	12.9	21	11.5	55	10.1	21
novembre	6.0	20	5.5	124	6.2	22	3.9	107
dicembre	2.2	71	1.9	2	2.7	72	1.6	1
T media annua e pioggia totale	12.1	697	13.5	823	9.9	808	10.7	827
indice Winkler (1/4-31/10)	1793		1790		1167		1129	

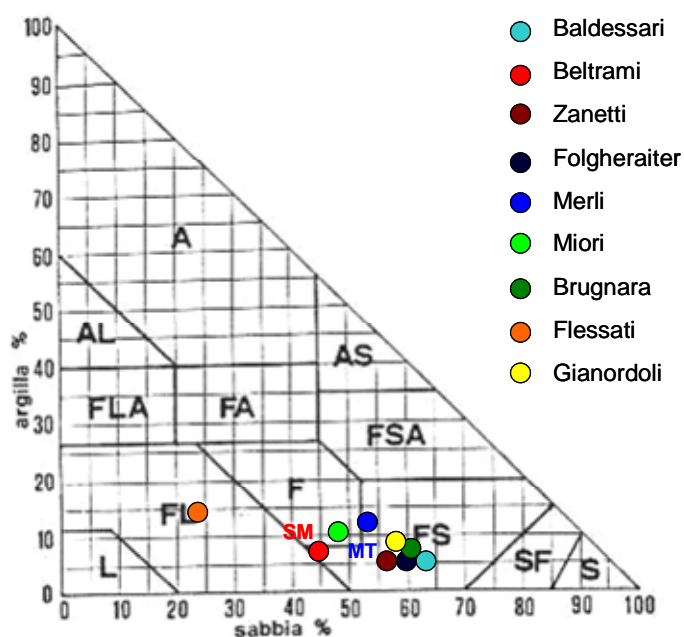
#### 4.2.2. Descrizione degli altri 9 vigneti trentini in studio

Le informazioni sulla localizzazione e giacitura degli ulteriori 9 vigneti in studio è riportata nel cap. 3.3 (Tab. 3.3-1). Di seguito viene presentata una rapida descrizione delle principali caratteristiche chimico-fisiche del suolo e dei dati meteorologici raccolti (Tab. 4.2-4 e 4.2-5).

##### *Tessitura (Tab. 4.2-4 e Fig. 4.2-3):*

Secondo il triangolo della tessitura proposto dall'USDA, i suoli dei vigneti Beltrami e Miori possono essere definiti di medio impasto mentre quelli dei vigneti Baldessari, Zanetti, Folgheraiter, Brugnarà e Gianordoli risultano franco-sabbiosi. Il suolo del vigneto Merli presenta caratteristiche intermedie tra il franco e il franco sabbioso. Infine il suolo del vigneto Flessati ha una maggiore componente limosa (suolo franco-limoso). I suoli Baldessari, Folgheraiter, Merli, Miori, Beltrami, Zanetti e, in minor misura, Gianordoli e Flessati hanno uno scheletro abbondante o anche eccessivo. Al contrario, lo scheletro è trascurabile per il suolo dell'azienda Brugnarà.

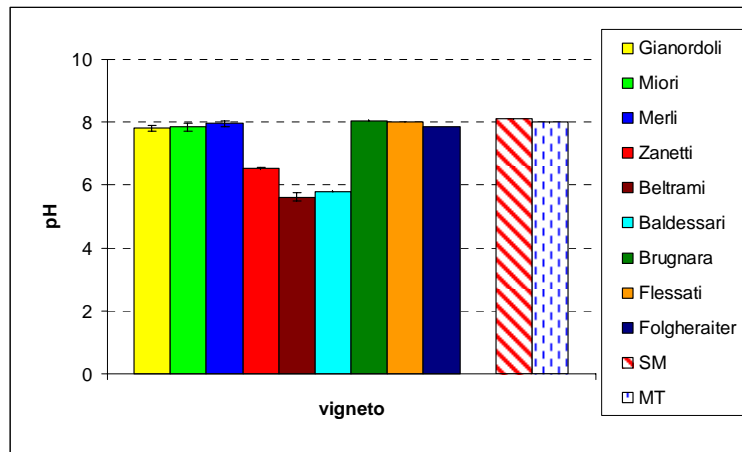
**Fig. 4.2-3** Classe tessiturale degli 11 suoli studiati (classificazione proposta dall'USDA). **Legenda:** argilla <0.002mm; limo 0.002-0.05mm; sabbia 0.05-2mm; A: argilloso; L: limoso; S: sabbioso



##### *Reazione del suolo (Tab. 4.2-4 e Fig. 4.2-4):*

Sono individuabili 2 vigneti con suolo acido (Baldessari e Beltrami) e 1 vigneto con suolo subacido (Zanetti) mentre nelle altre 6 aree sono stati misurati valori di pH subalcalino o alcalino, compreso tra 7.7 e 8.1.

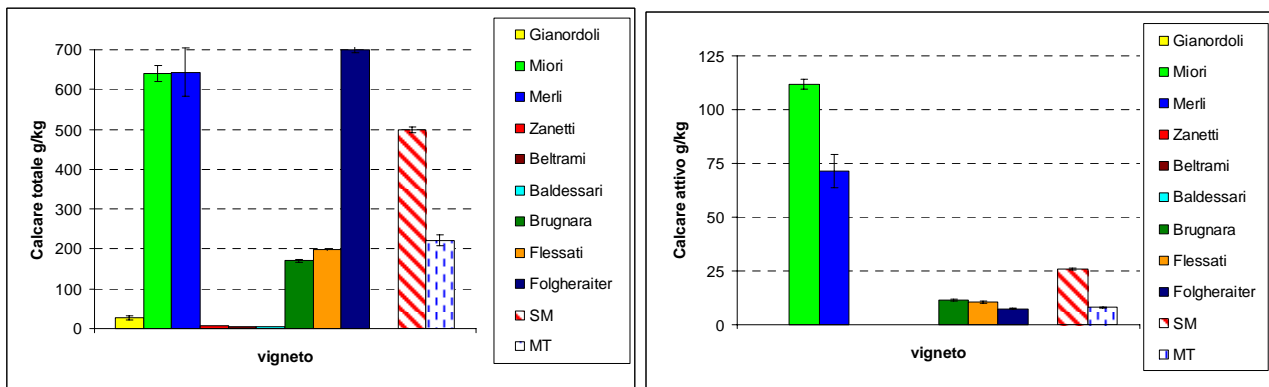
**Fig. 4.2-4 pH in acqua degli 11 suoli in studio**



**Calcare totale e attivo (Tab. 4.2-4 e Fig. 4.2-5)**

In base alla quantità di calcare totale i suoli possono essere distinti in: suoli calcarei (Folgheraiter, Merli e Miori), sensibilmente calcareo (Flessati), mediamente calcareo (Brugnara), lievemente calcareo (Gianordoli) e non calcareo (Baldessari, Beltrami e Zanetti). Solo i campioni delle aziende Merli e Miori presentano caratteristiche potenzialmente clorosanti avendo un calcare attivo abbastanza alto (mediamente >7%). Il suolo Folgheraiter, pur presentando un calcare totale decisamente elevato, ha una dotazione in calcare attivo scarsa: si tratta probabilmente di un suolo giovane.

**Fig. 4.2-5 Contenuti di calcare totale e attivo negli 11 suoli in studio**

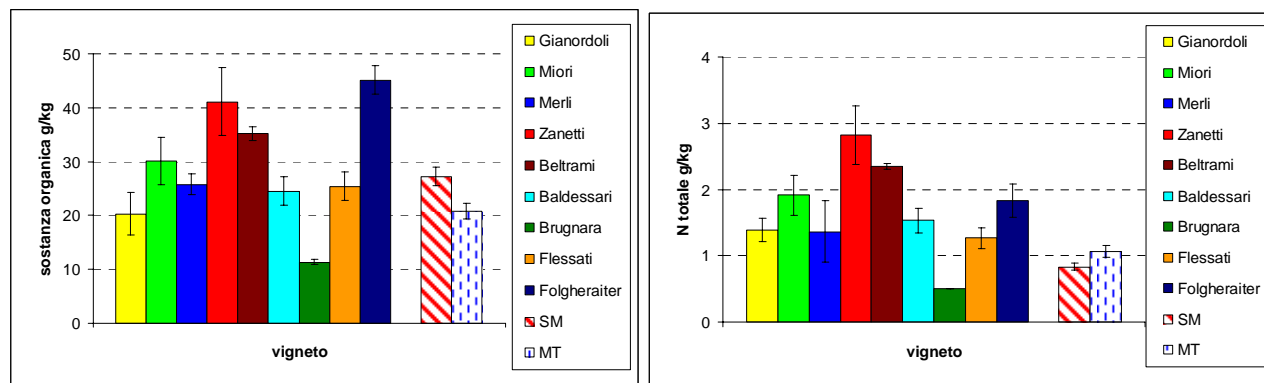


**Sostanza organica e azoto totale (Tab. 4.2-4 e Fig. 4.2-6)**

In genere i suoli di questi vigneti hanno contenuti medio-alti di sostanza organica ad eccezione di quello dell'azienda Brugnara che risulta scarsamente dotato; in ordine decrescente si trovano: Folgheraiter e Zanetti (ricchi) Beltrami, Miori, Merli e Flessati (ben dotati), Baldessari e Gianordoli (mediamente dotati).

I suoli dei vigneti Zanetti, Beltrami, Miori e Folgheraiter risultano ben dotati o ricchi di azoto mentre quelli delle aziende Baldessari, Gianordoli, Merli e Flessati sono caratterizzati da una dotazione media e il campione Brugnara presenta una quantità di N scarsa.

**Fig. 4.2-6 Sostanza organica (g/kg) e azoto totale (g/kg) negli 11 vigneti in studio**

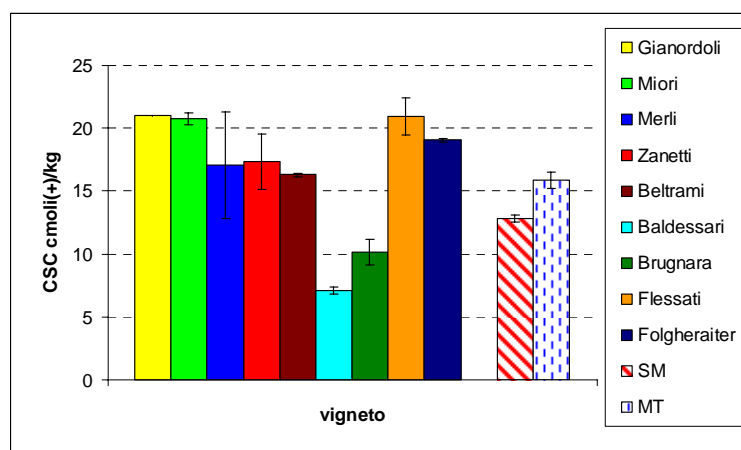


#### CSC e basi di scambio (Tab. 4.2-4 e Fig. 4.2-7)

La CSC risulta alta per i suoli dei vigneti Flessati, Gianordoli e Miori, media per quelli degli altri vigneti eccetto Brugnara (tendenzialmente bassa) e Baldessari (bassa). Questo è in accordo con la maggior quantità di sabbia e i valori di sostanza organica tra i più bassi riscontrati nei campioni di questi 2 vigneti. La saturazione in basi è pari al 100% nei suoli con pH superiore a 7 mentre risulta compresa tra l'82-85% nei 2 suoli acidi e pari al 99% nel suolo subacido.

Per il vigneto Merli, si nota una grande differenza tra i campioni prelevati nei 2 strati: si tratta di un suolo poco profondo in cui la roccia madre si trova anche a profondità inferiori a 60 cm. La porzione del SS presenta quindi maggiori quantità di scheletro, sabbia, calcare totale e minori livelli di SO, N, CSC.

**Fig. 4.2-7 Capacità di scambio cationica (cmoli(+)/kg) negli 11 suoli in studio**



**Tab. 4.2-4 Risultati delle principali analisi chimico-fisiche del suolo dei 9 vigneti trentini in studio**

vigneto	Baldessari		Beltrami		Zanetti	
	top-soil	sub-soil	top-soil	sub-soil	top-soil	sub-soil
scheletro g/kg	713	706	481	431	432	644
pH in acqua (1:2.5)	5.79	5.82	5.58	5.67	6.56	6.51
pH in KCl (1:2.5)	4.44	4.72	4.70	4.73	5.94	5.74
sabbia g/kg	624	643	462	467	566	580
argilla g/kg	40	60	90	80	50	50
limo g/kg	336	297	448	453	384	370
calcare totale g/kg	4	6	6	6	6	8
calcare attivo g/kg	---	---	---	---	---	---
N totale g/kg	1.7	1.3	2.4	2.3	3.3	2.4
C organico g/kg	15.7	11.8	21.2	19.2	30.3	20.5
Sostanza organica g/kg	27.1	20.4	36.6	33.1	52.3	35.4
C/N	9.2	8.8	8.9	8.3	9.3	8.6
CSC cmoli(+)/kg (BaCl <sub>2</sub> )	7.4	6.8	16.4	16.2	19.5	15.1
SB%	79	86	84	86	99	99
Na cmoli(+)/kg	0.06	0.05	0.02	0.03	0.02	0.03
Mg cmoli(+)/kg	0.96	0.92	2.31	2.33	2.53	2.21
K cmoli(+)/kg	0.52	0.31	0.20	0.15	0.18	0.15
Ca cmoli(+)/kg	4.30	4.48	11.23	11.46	16.59	12.64
Al cmoli(+)/kg	0.34	0.22	0.18	0.14	0.01	0.02
H cmoli(+)/kg	0.0028	0.0020	0.0021	0.0018	0.0001	0.0002
Acidità scambio cmoli(+)/kg	0.4	0.4	0.3	0.4	0.2	0.3
Acidità Totale cmoli(+)/kg	13	13	13	5	8	5

vigneto	Folgheraiter		Merli		Miori		Brugnara		Flessati		Gianordoli	
	top-soil	sub-soil	top-soil	sub-soil	top-soil	sub-soil	top-soil	sub-soil	top-soil	sub-soil	top-soil	sub-soil
scheletro g/kg	692	768	515	637	428	561	21	22	284	263	359	390
pH in acqua (1:2.5)	7.87	7.87	7.85	8.06	7.71	7.98	8.06	8.07	7.99	8.03	7.72	7.91
sabbia g/kg	588	603	453	605	467	487	632	589	240	230	578	573
argilla g/kg	50	50	130	120	110	125	60	60	130	140	85	90
limo g/kg	362	347	417	275	423	388	308	351	630	630	338	337
calcare totale g/kg	709	692	582	706	620	661	167	174	200	195	21	33
calcare attivo g/kg	7.3	7.5	79.0	63.5	109.7	114.0	10.7	12.0	11.1	9.9	---	---
N totale g/kg	2.1	1.6	1.8	0.9	2.2	1.6	0.5	0.5	1.4	1.1	1.6	1.2
C organico g/kg	25.1	28.7	17.7	13.6	21.0	14.8	6.9	6.7	16.6	13.2	13.8	9.0
Sostanza organica g/kg	43.2	49.4	30.5	23.4	36.2	25.5	11.9	11.6	28.7	22.8	23.8	15.6
C/N	12.1	18.1	9.8	15.2	9.5	9.2	13.8	13.5	11.7	12.2	8.8	7.5
CSC cmoli(+)/kg (BaCl <sub>2</sub> pH 8.2)	18.9	19.2	21.3	12.8	21.3	20.3	11.1	9.2	22.4	19.4	21.0	21.0
SB%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Na cmoli(+)/kg	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02
Mg cmoli(+)/kg	5.32	5.18	1.29	0.90	0.66	0.60	1.31	1.32	2.77	2.77	1.18	1.04
K cmoli(+)/kg	0.19	0.16	0.42	0.20	0.48	0.30	0.35	0.30	0.37	0.31	0.33	0.19
Ca cmoli(+)/kg	13.69	14.05	19.97	11.82	20.49	19.68	9.52	7.59	19.96	16.72	19.73	20.07

## Clima

Come osservato per i vigneti SM e MT, le temperature dei primi 4-5 mesi dell'anno sono risultate decisamente maggiori rispetto a quelle del 2006 con una più elevata disponibilità idrica soprattutto a fine primavera in tutte le zone in studio (Tab. 4.2-5). Condizioni climatiche sfavorevoli nelle fasi conclusive della maturazione hanno però portato in molti casi alla raccolta di uve con grado di maturazione minore rispetto alle uve 2006 (vedi cap. 4.7.1, Tab. 4.7-2 e Tab. 4.2-6). In particolare nei vigneti Folgheraiter e Merli (così come MT) l'indice di Winkler è particolarmente basso, in relazione ad una loro localizzazione a quota elevata. Questi dati hanno un valore puramente indicativo, data la non perfetta sovrapposizione tra vigneto e localizzazione delle stazioni meteo, in particolare per quanto riguarda la quota.

**Tab. 4.2-5 Dati di temperatura (°C) e precipitazioni (mm) medie mensili raccolti nel 2006 e nel 2007 nelle stazioni meteo più vicine ai vigneti in studio. E' indicato anche il valore dell'indice di Winkler calcolato per ogni vigneto e anno. nd= non determinato (mancano i dati di un mese, non rilevati dalla stazione meteo)**

stazione meteo	Borgo valsug.		Storo			
	Baldessari		Beltrami e Zanetti			
anno	2007		2006		2007	
mese	T media	pioggia totale	T media	pioggia totale	T media	pioggia totale
gennaio	2.7	74	-2.3	24	2.4	66
febbraio	5.0	16	0.5	86	4.9	31
marzo	7.7	107	5.8	95	8.0	50
aprile	14.5	19	11.1	85	14.2	23
maggio	16.2	93	15.2	63	16.4	147
giugno	19.5	66	19.6	159	19.1	120
luglio	21.5	60	22.0	119	20.9	58
agosto	19.0	126	17.5	238	19.1	177
settembre	15.2	75	17.6	96	14.8	95
ottobre	10.9	53	12.5	96	11.1	58
novembre	4.3	94	5.9	27	4.3	189
dicembre	0.7	2	1.9	120	0.0	3
T media annua e pioggia totale	11.4	788	10.6	1208	11.3	1019
indice Winkler (1/4-31/10)	1463		1404		1426	

stazione meteo	Vigolo Vattaro		Cembra		Lomaso				Sarche			
	Folgheraiter e Flessati		Brugnara		Merli				Miori e Gianordoli			
anno	2007		2007		2006		2007		2006		2007	
mese	T media	pioggia totale	T media	pioggia totale	T media	pioggia totale	T media	pioggia totale	T media	pioggia totale	T media	pioggia totale
gennaio	1.6	65	3.7	66	-6.5	53	0.3	62	nd	nd	4.5	19
febbraio	3.1	23	5.4	28	-2.2	66	2.5	26	nd	nd	6.5	31
marzo	5.5	94	7.9	80	2.7	61	5.3	43	nd	nd	9.6	50
aprile	12.0	15	14.8	26	9.0	65	12.1	11	14.6	45	16.6	10
maggio	13.9	165	16.3	132	13.3	64	14.6	155	17.4	46	19.1	105
giugno	16.9	102	19.2	67	17.8	61	17.5	73	22.6	51	22.1	52
luglio	18.7	115	21.3	102	20.5	82	18.3	68	26.1	66	24.1	65
agosto	16.4	239	18.8	178	13.4	149	16.9	166	20.1	157	21.8	171
settembre	12.5	103	14.9	70	14.5	79	12.2	94	20.3	53	18.1	33
ottobre	8.8	65	11.0	30	9.6	23	9.9	22	14.8	46	nd	nd
novembre	2.5	155	4.5	91	3.9	16	2.2	181	8.4	20	6.3	0
dicembre	-0.2	2	1.6	1	-0.1	67	-1.5	1	3.9	4	3.1	1
T media annua e pioggia totale	9.3	1144	11.6	871	8.0	786	9.2	902	16.5	489	13.8	537
indice Winkler (1/4-31/10)	1106		1445		1101		1173		1964		nd	

**Tab. 4.2-6 Valori dell'indice Winkler calcolato fino al momento della raccolta negli 11 vigneti in studio nei 2 anni. Nota: i dati di temperatura sono stati rilevati presso le stazioni meteo più vicine ai vigneti**

vigneto/ anno	SM	MT	Baldessari	Beltrami	Brugnara	Flessati	Folgheraiter	Gianordoli	Merli	Miori	Zanetti
2006	1531	1063	---	1212	---	---	---	1659	1004	1659	1212
2007	1408	1024	1228	1120	1097	825	927	1642	1058	1529	1142

### 4.3. CONTENUTO DI ELEMENTI MINERALI NEL SUOLO

In base alle caratteristiche pedologiche osservate (cap. 4.2; Tab. 4.2-1.e Tab. 4.2-4), nel presente studio, i suoli degli 11 vigneti analizzati sono stati suddivisi nelle 3 categorie sotto descritte:

- suoli con reazione acida o subacida ( $\text{pH} < 6.7$ ): Baldessari, Beltrami e Zanetti;
- suoli calcarei e con reazione alcalina o subalcalina ( $\text{pH} > 7.3$  e calcare totale  $> 500 \text{ g/kg}$ ): SM, Merli, Miori, Folgheraiter;
- suoli “moderatamente” calcarei e con reazione alcalina o subalcalina ( $\text{pH} > 7.3$  e calcare totale  $< 250 \text{ g/kg}$  quindi suoli classificabili come lievemente-sensibilmente calcarei): MT, Brugnara, Flessati, Gianordoli.

La scelta di suddividere i campioni in studio nelle 3 categorie – acido, calcareo e “moderatamente” calcareo – è giustificabile sia dal punto di vista agronomico-pedologico che da quello statistico permettendo di avere dei gruppi abbastanza bilanciati ( $N=3, 4$  e  $4$  rispettivamente) e differenziabili tra loro. Dal punto di vista tessiturale, i vigneti risultano invece molto simili. Tyler e Olsson (2001b) hanno suggerito come la variabilità osservabile nella concentrazione degli elementi minerali nelle piante possa essere spiegata in base al  $\text{pH}$  e alla concentrazione di ioni  $\text{HCO}_3^-$  del suolo più che mediante la concentrazione degli elementi stessi nella soluzione del suolo. Infine, come verrà presentato nel cap. 4.11, la composizione minerale degli acini sembra strettamente influenzata da  $\text{pH}$  e presenza di calcare nel suolo d’origine.

All’interno delle categorie formate, sono comunque presenti suoli con caratteristiche talvolta diverse, ad esempio in termini di sostanza organica o CSC (Tab. 4.2-1 e 4.2-4).

Questa suddivisione in 3 categorie verrà mantenuta anche nelle successive sezioni.

Nel presente studio è stato quantificato sia il contenuto “pseudototale” sia il contenuto biodisponibile di elementi in traccia nel suolo. Per contenuto “pseudototale” si intende la frazione estraibile con acqua regia, non legata alla componente silicatica. Quest’ultima può invece essere portata in soluzione solo in seguito all’utilizzo di  $\text{HF}$  o mediante la fusione alcalina. In letteratura generalmente sono riportati i dati sul contenuto totale del suolo. Il contenuto estraibile con acqua regia in certi casi, in relazione al tipo di suolo e per certi elementi, può essere anche fino al 30% inferiore.

Tra i numerosi estraenti normalmente impiegati per la quantificazione del contenuto biodisponibile, sono stati scelti: una soluzione salina non tamponata (ammonio acetato 1M), una soluzione salina tamponata (acetato di ammonio 1M a  $\text{pH} 7$ ), una soluzione acida diluita (acido citrico 0.1mM) e un



agente chelante (DTPA 0.005M, CaCl<sub>2</sub> 0.01M e TEA 0.1 M pH 7.3 per suoli basici e EDTA 0.02M e acetato di ammonio 0.5M a pH 4.65 per i suoli acidi).

#### 4.3.1. Estrazione di suolo con acqua regia

L'estrazione con acqua regia permette di dissolvere la sostanza organica, gli idrossidi, i carbonati, i solfati, i fosfati, i solfuri, ma attacca solo in parte i minerali silicatici (argille, fillosilicati; Page *et al.*, 1982). La frazione così estratta rappresenta quindi la frazione "pseudototale", potenzialmente (ma non prontamente) disponibile, utile per descrivere la composizione di un suolo e, dal punto di vista ambientale, per valutare la presenza di elementi tossici/problematici (es. metalli pesanti) che potrebbero essere rimobilizzati in particolari condizioni e conseguentemente essere assorbiti dalla pianta o essere lisciviati e portati in falde idriche sotterranee.

Il piano sperimentale prevedeva il prelievo di 2 strati di suolo: il top-soil, da 0 a 30 cm di profondità, ed il sub-soil da 30 a 60 cm di profondità, come in genere previsto nel caso di colture arboree (SISS, 1985). L'analisi statistica (test t di Student) permette di evidenziare l'esistenza di varie differenze di concentrazione tra i 2 strati, soprattutto nel vigneto MT. In genere si vede una diminuzione della concentrazione all'aumentare della profondità eccetto per Mg e Ca (Tab. 4.3-1). Tuttavia, su suoli sciolti e sabbiosi come quelli in studio, la pianta presenta un apparato radicale che può spingersi anche a profondità superiori a 60 cm e può quindi assorbire acqua ed elementi minerali indistintamente in entrambi gli strati considerati. Conseguentemente, nelle successive elaborazioni e discussioni, anche per quanto riguarda le altre estrazioni effettuate, verranno presentati i dati medi di top- e sub-soil (considerati come repliche). La tabella 4.3-1 riporta i dati per top-soil e sub-soil e le differenze statistiche osservate limitatamente ai 2 vigneti SM e MT per i quali è stato raccolto un maggior numero di campioni (8 per ogni strato e vigneto) che ha permesso un'elaborazione statistica più robusta.

La Tab. 4.3-2 riporta i risultati del contenuto "pseudototale" degli elementi minerali dei terreni degli 11 vigneti mentre la Tab. 4.3-3 mostra i dati medi ottenuti per le 3 tipologie di suolo considerate. In tutti i casi sono indicate le medie ottenute considerando insieme top-soil e sub-soil.

**Tab. 4.3-1 Concentrazioni di elementi minerali rilevate nell'estratto in acqua regia del top- e sub-soil dei vigneti SM e MT. Sono indicate le differenze statistiche evidenziate dal test t di Student tra i 2 strati. Legenda come in Tab. 4.2-1.**

	vigneto SM (mg/kg p.s.)						vigneto MT (mg/kg p.s.)					
	top-soil			sub-soil			top-soil			sub-soil		
	media N=8	err.std	sign.	media N=8	err.std	sign.	media N=8	err.std	sign.	media N=8	err.std	sign.
Ag	0.290	0.020		0.320	0.026		0.819	0.219		0.523	0.133	
Al	15366	381		16000	346		19707	730	a**	16223	799	b**
As	11.54	0.44		12.49	0.44		16.44	0.56	a**	13.74	0.67	b**
Au	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
B	20.05	0.43		20.34	0.21		17.03	0.95		15.00	0.65	
Ba	122.2	3.7		125.3	3.4		243.5	31.2		201.9	41.6	
Be	0.572	0.014		0.590	0.011		0.829	0.026	a*	0.717	0.032	b*
Bi	0.182	0.011		0.210	0.016		0.393	0.064		0.279	0.045	
Ca	168928	3938		169827	5719		56094	3510	b**	82761	6518	a**
Cd	0.259	0.011		0.235	0.008		0.286	0.018	a*	0.225	0.014	b*
Ce	44.47	0.99		44.15	1.02		61.16	1.72	a**	53.16	1.82	b**
Co	4.834	0.080		4.924	0.104		6.107	0.200	a**	5.119	0.215	b**
Cr	22.26	0.68		22.90	0.57		25.78	1.35	a**	20.53	1.07	b**
Cs	5.162	0.158		5.431	0.184		8.585	0.273	a**	7.238	0.308	b**
Cu	146.1	5.4		146.7	17.2		26.32	1.48	a***	15.32	1.06	b***
Dy	1.698	0.038		1.733	0.042		2.735	0.062	a**	2.379	0.083	b**
Er	0.761	0.020		0.771	0.022		1.238	0.026	a**	1.074	0.036	b**
Eu	0.704	0.021		0.709	0.017		0.906	0.033	a**	0.766	0.029	b**
Fe	16565	485		17371	422		23410	819	a**	19382	760	b**
Ga	6.572	0.250		6.994	0.209		9.545	0.335	a*	8.263	0.271	b*
Gd	2.836	0.065		2.832	0.058		4.183	0.106	a**	3.624	0.124	b**
Ge	0.306	0.007		0.303	0.012		0.353	0.011	a**	0.289	0.014	b**
Hf	0.216	0.006		0.225	0.004		0.277	0.013	a*	0.245	0.006	b*
Hg	0.029	0.005		0.049	0.016		0.078	0.014		0.043	0.005	
Ho	0.296	0.007		0.301	0.007		0.482	0.010	a**	0.421	0.014	b**
Ir	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
K	7140	226		7438	133		5922	247	a**	4922	175	b**
La	21.21	0.52		20.81	0.55		30.28	0.88	a**	26.30	0.91	b**
Li	9.168	0.356		9.809	0.366		19.84	0.68		17.95	0.57	
Lu	0.138	0.012	a*	0.175	0.011	b*	0.148	0.013		0.146	0.012	
Mg	56939	962		57357	1697		27178	1270	b*	34386	1930	a*
Mn	502.2	16.3		514.2	14.7		985.3	60.83	a*	785.1	67.0	b*
Mo	0.355	0.008		0.374	0.015		0.479	0.035		0.397	0.033	
Na	307.2	7.8		315.1	5.2		244.3	14.6		216.4	6.1	
Nb	1.097	0.028	a***	0.863	0.040	b***	2.266	0.071	a*	1.963	0.078	b*
Nd	19.89	0.43		19.66	0.44		27.23	0.77	a**	23.62	0.82	b**
Ni	12.53	0.29		12.93	0.34		14.90	0.71	a**	12.12	0.55	b**
P	646.1	16.9	a***	518.0	21.3	b***	612.8	47.2	a*	470.3	26.7	b*
Pb	172.9	11.1		202.0	13.9		418.1	103.2		282.0	68.0	
Pd	0.023	0.001		0.022	0.001		0.029	0.001	a**	0.025	0.001	b**
Pr	4.881	0.108		4.832	0.110		6.752	0.191	a**	5.868	0.201	b**
Rb	54.32	2.26		58.48	1.98		68.93	1.95	a**	57.53	3.08	b**
Sb	3.131	0.211		3.574	0.289		3.062	0.630		2.211	0.425	
Se	0.122	0.007		0.130	0.010		0.185	0.012	a*	0.142	0.014	b*
Sm	3.546	0.078		3.513	0.072		4.932	0.130	a**	4.298	0.146	b**
Sn	1.480	0.040		1.490	0.059		1.915	0.054		1.761	0.166	
Sr	215.6	2.9		210.8	3.2		134.2	9.4		123.4	5.5	
Ta	<DL	---		0.012	0.005		0.011	0.005		<DL	---	
Te	0.017	0.001		0.017	0.001		0.023	0.001		0.020	0.002	
Th	5.514	0.181		5.776	0.157		8.907	0.327		8.020	0.321	
Tl	0.310	0.011		0.340	0.010		0.284	0.010	a**	0.228	0.012	b**
Tm	0.097	0.002		0.100	0.003		0.157	0.003	a**	0.138	0.005	b**
U	1.193	0.023		1.196	0.027		1.444	0.086		1.320	0.031	
V	38.40	1.20		40.18	0.99		51.34	2.30	a**	41.56	1.70	b**
W	0.250	0.007		0.259	0.008		0.531	0.020		0.477	0.031	
Y	7.233	0.147		6.983	0.197		13.06	0.19	a***	11.17	0.40	b***
Yb	0.569	0.019		0.576	0.016		0.919	0.021	a**	0.803	0.029	b**
Zn	106.0	3.2	a**	93.5	2.0	b**	101.4	4.2	a**	80.36	3.53	b**
Zr	5.403	0.111		5.400	0.106		7.599	0.274	a**	6.715	0.120	b**

**Tab. 4.3-2 Concentrazione (media N=4, mg/kg p.s.) degli elementi minerali estraibili dal suolo mediante acqua regia negli 11 vigneti in studio**

acqua regia (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : HCl : HNO <sub>3</sub> 1 : 3 : 1) mg/kg																						
azienda	beltrami		merli		zanetti		flessati		gianordoli		brugnara		miori		baldessari		folgheraiter		SM		MT	
elemento	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.
Ag	0.180	0.012	0.060	0.008	0.086	0.006	0.122	0.008	0.091	0.009	0.041	0.002	0.076	0.004	0.140	0.009	0.053	0.003	0.305	0.016	0.671	0.130
Al	34465	1687	17409	1620	30210	581	20784	364	23031	377	11806	596	16051	758	39975	1198	10795	445	15683	262	17965	690
As	29.97	1.59	5.669	0.628	14.77	0.67	12.69	0.80	14.56	0.85	7.489	0.382	6.772	0.459	76.71	5.35	7.778	0.309	12.01	0.32	15.09	0.55
Au	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Ba	710.7	47.9	99.8	9.2	933.7	120.3	157.7	15.9	125.9	2.2	120.0	5.4	127.4	7.2	192.5	6.8	49.64	2.53	123.8	2.5	222.7	25.7
Be	1.635	0.109	0.480	0.048	1.268	0.043	0.934	0.023	0.771	0.018	0.637	0.024	0.502	0.034	1.391	0.037	0.388	0.021	0.581	0.009	0.773	0.025
Bi	0.429	0.034	0.121	0.016	0.260	0.006	0.187	0.006	0.242	0.006	0.104	0.002	0.172	0.014	1.930	0.140	0.103	0.008	0.196	0.010	0.336	0.040
Cd	0.217	0.017	0.335	0.026	0.252	0.031	0.193	0.008	0.329	0.008	0.135	0.006	0.491	0.040	0.634	0.013	0.298	0.015	0.247	0.007	0.255	0.014
Ce	67.90	4.89	17.03	1.75	72.81	9.76	57.97	2.01	58.22	1.76	47.03	1.89	27.31	1.89	100.0	4.8	21.18	1.07	44.31	0.69	57.16	1.59
Cr	31.80	1.34	33.45	2.72	23.43	1.23	32.14	2.43	32.73	1.31	13.44	0.89	27.75	1.47	48.98	2.41	15.83	0.46	22.58	0.44	23.15	1.07
Cs	12.18	0.80	2.535	0.253	9.374	0.190	7.782	0.194	4.164	0.067	5.967	0.243	2.455	0.151	5.330	0.186	2.316	0.094	5.297	0.122	7.911	0.264
Dy	2.822	0.252	1.401	0.147	2.488	0.093	2.397	0.115	3.161	0.097	2.377	0.110	2.411	0.172	3.674	0.179	1.103	0.065	1.716	0.028	2.557	0.068
Er	1.241	0.102	0.749	0.065	1.144	0.041	1.079	0.024	1.613	0.041	1.131	0.039	1.329	0.089	1.736	0.063	0.575	0.029	0.766	0.014	1.156	0.030
Eu	1.029	0.051	0.447	0.047	0.983	0.061	0.968	0.065	0.908	0.055	0.508	0.033	0.678	0.025	1.511	0.072	0.318	0.010	0.706	0.013	0.836	0.028
Ga	18.06	2.03	5.46	0.66	14.91	1.48	9.418	1.418	9.841	1.068	6.241	0.781	5.272	0.456	16.45	1.84	3.976	0.277	6.783	0.167	8.904	0.266
Gd	4.321	0.388	1.799	0.193	3.760	0.097	3.850	0.185	4.179	0.136	3.319	0.161	3.010	0.209	5.722	0.234	1.513	0.087	2.834	0.042	3.904	0.107
Ge	0.513	0.032	0.260	0.021	0.513	0.022	0.324	0.008	0.363	0.012	0.271	0.013	0.236	0.008	0.441	0.007	0.177	0.011	0.304	0.007	0.321	0.012
Hf	0.132	0.020	0.098	0.008	0.148	0.015	0.098	0.011	0.110	0.021	0.170	0.020	0.068	0.000	0.050	0.003	0.080	0.018	0.220	0.003	0.261	0.008
Hg	0.084	0.010	0.024	0.004	0.084	0.006	0.034	0.005	0.025	0.003	0.021	0.003	0.039	0.005	0.038	0.004	0.036	0.003	0.039	0.009	0.061	0.009
Ho	0.517	0.038	0.283	0.026	0.462	0.010	0.434	0.010	0.628	0.007	0.451	0.012	0.509	0.027	0.698	0.021	0.215	0.010	0.299	0.005	0.451	0.012
Ir	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---
La	33.68	2.29	9.179	0.936	37.58	6.60	27.67	0.92	29.29	0.89	22.66	0.86	17.15	1.12	48.48	2.49	10.15	0.45	21.01	0.37	28.29	0.80
Li	60.95	4.14	15.51	1.51	55.94	1.22	30.40	0.75	24.80	0.49	26.85	1.33	12.11	0.69	29.54	0.47	10.57	0.46	9.49	0.26	18.89	0.49
Lu	<DL	---	0.077	0.019	<DL	---	0.087	0.015	<DL	---	0.130	0.023	0.210	0.021	<DL	---	0.133	0.025	0.156	0.009	0.147	0.009
Nb	1.364	0.055	0.907	0.088	1.660	0.074	1.339	0.107	3.338	0.143	1.475	0.204	1.129	0.066	1.626	0.085	1.185	0.047	0.980	0.038	2.115	0.064
Nd	30.29	2.34	9.348	1.037	28.62	2.16	27.13	1.04	26.65	0.83	21.53	0.86	16.48	1.05	42.15	2.07	9.268	0.420	19.77	0.30	25.43	0.72
Ni	13.34	0.54	24.42	2.53	10.24	0.39	19.57	1.08	18.90	0.73	5.93	0.30	21.18	0.75	32.44	1.33	10.05	0.21	12.73	0.22	13.51	0.56
Pb	67.20	5.73	12.63	1.95	44.92	5.27	59.23	4.20	23.65	0.80	25.31	1.45	22.03	1.94	91.84	4.17	38.88	2.76	187.4	9.4	350.0	62.2
Pd	0.014	0.001	0.016	0.002	0.016	0.001	0.014	0.001	0.015	0.001	0.018	0.000	0.016	0.001	0.016	0.000	0.015	0.001	0.022	0.001	0.027	0.001
Pr	7.383	0.508	2.122	0.228	7.324	0.804	6.436	0.197	6.465	0.160	5.241	0.171	3.675	0.275	10.44	0.47	2.270	0.115	4.857	0.075	6.310	0.176
Rb	181.9	17.8	47.0	5.7	121.6	9.6	72.50	9.76	66.83	6.60	35.50	4.24	44.47	3.89	93.57	11.47	26.30	1.84	56.40	1.55	63.23	2.29
Sb	2.118	0.168	0.311	0.040	1.264	0.021	0.786	0.039	0.638	0.019	0.509	0.016	0.442	0.036	2.192	0.079	0.629	0.018	3.353	0.182	2.636	0.383
Se	0.266	0.023	0.157	0.017	0.274	0.022	0.186	0.012	0.170	0.010	0.062	0.003	0.198	0.014	0.225	0.026	0.173	0.010	0.126	0.006	0.164	0.011
Sm	5.278	0.483	1.836	0.204	4.673	0.153	4.768	0.252	4.701	0.193	3.842	0.208	2.959	0.218	7.198	0.340	1.697	0.082	3.530	0.051	4.615	0.125
Sn	4.781	0.477	1.185	0.124	4.749	0.657	1.843	0.073	2.389	0.032	1.701	0.063	1.509	0.156	4.923	0.281	1.237	0.086	1.485	0.035	1.838	0.087
Sr	19.60	1.23	153.0	6.9	27.45	2.98	70.21	0.66	31.09	0.76	60.15	1.20	284.4	11.5	12.11	0.35	50.35	0.95	213.2	2.2	128.8	5.4
Ta	0.029	0.002	0.019	0.004	0.039	0.005	0.014	0.003	0.035	0.005	0.024	0.005	0.030	0.004	0.035	0.004	0.038	0.007	0.007	0.003	0.008	0.003
Te	0.024	0.002	0.038	0.006	0.015	0.001	0.015	0.002	0.030	0.002	0.010	0.002	0.057	0.004	0.038	0.003	0.016	0.002	0.017	0.001	0.022	0.001
Th	8.331	0.639	2.613	0.290	12.958	2.425	7.855	0.257	9.063	0.365	8.651	0.458	3.487	0.251	14.968	0.951	3.186	0.165	5.645	0.120	8.464	0.249
Tl	0.545	0.034	0.217	0.021	0.473	0.009	0.352	0.004	0.327	0.004	0.156	0.006	0.246	0.014	0.393	0.008	0.158	0.009	0.325	0.008	0.256	0.011
Tm	0.161	0.012	0.099	0.009	0.153	0.005	0.136	0.003	0.226	0.004	0.150	0.005	0.183	0.010	0.231	0.006	0.075	0.004	0.099	0.002	0.148	0.004
U	1.690	0.151	0.922	0.068	1.953	0.122	1.374	0.064	1.243	0.041	1.169	0.055	0.634	0.056	1.757	0.087	1.944	0.075	1.194	0.017	1.382	0.047
V	53.03	2.52	48.28	4.67	47.58	2.46	52.44	3.81	47.30	2.23	34.79	2.22	36.47	1.46	60.86	3.43	47.90	1.10	39.29	0.78	46.45	1.87
W	0.776	0.060	0.327	0.035	1.009	0.101	0.553	0.047	0.954	0.054	0.983	0.068	0.647	0.041	0.910	0.062	0.400	0.029	0.255	0.005	0.504	0.019
Y	12.30	0.95	7.677	0.749	10.87	0.39	9.631	0.346	15.63	0.20	10.23	0.39	14.68	0.78	15.57	0.38	4.847	0.210	7.108	0.123	12.12	0.32
Yb	0.948	0.052	0.622	0.052	0.885	0.025	0.827	0.011	1.356	0.033	0.895	0.022	1.068	0.074	1.280	0.046	0.484	0.023	0.573	0.012	0.861	0.023
Zr	3.455	0.251	2.419	0.218	3.822	0.220	3.050	0.324	3.608	0.256	4.871	0.289	2.538	0.208	1.626	0.139	3.335	0.428	5.401	0.074	7.157	0.184

acqua regia (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : HCl : HNO <sub>3</sub> 1 : 3 : 1) mg/kg																						
azienda	beltrami		merli		zanetti		flessati		gianordoli		brugnara		miori		baldessari		folgheraiter		SM		MT	
elemento	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.
B	54.83	2.52	15.97	1.73	42.60	0.90	28.33	0.24	9.38	0.12	14.12	0.67	12.66	0.61	12.49	0.47	10.71	0.41	20.20	0.23	16.02	0.62
Ca	4052	445	281378	35259	5689	808	57820	7164	10649	1147	61347	6226	264243	19311	2818	306	186682	14234	169377	3356	69427	4964
Co	10.02	0.75	5.73	0.55	6.66	0.17	7.11	0.30	6.36	0.16	3.78	0.16	6.12	0.37	19.48	0.86	2.89	0.12	4.88	0.06	5.61	0.19
Cu	182.8	8.4	37.31	7.14	272.6	40.0	155.1	16.8	44.37	5.52	128.2	3.5	322.1	55.9	313.1	38.6	89.91	7.58	146.4	8.7	20.82	1.67
Fe	30146	1305	13147	1346	23556	1923	221															

**Tab. 4.3-3 Concentrazione (media ed errore standard della media, mg/kg p.s.) degli elementi in traccia e dei principali elementi nutrienti estraibili dal suolo mediante acqua regia in terreni acidi, calcarei e "moderatamente" calcarei. Sono indicate le differenze statistiche evidenziate dal test HSD di Tukey per N diseguali nelle 3 categorie. Legenda come in Tab. 4.2-1. Il livello di significatività riportato è quello risultante dal test ANOVA**

categoria	suolo acido (N=3)			suolo calcareo (N=4)			suolo "moderatamente" calcareo (N=4)			sign. ANOVA
	elemento	media (mg/kg)	err.std.	sign.	media (mg/kg)	err.std.	sign.	media (mg/kg)	err.std.	
Ag	0.136	0.027		0.124	0.061		0.231	0.148		**
Al	34883	2827	a	14985	1445	b	18397	2429	b	*
As	40.48	18.64	a	8.06	1.39	b	12.46	1.73	ab	*
Au	<DL	---		<DL	---		<DL	---		
Ba	612.3	219.5	a	100.2	17.9	b	156.6	23.5	ab	**
Be	1.431	0.108	a	0.488	0.040	c	0.779	0.061	b	***
Bi	0.873	0.531		0.148	0.022		0.217	0.049		*
Cd	0.367	0.134		0.343	0.053		0.228	0.042		
Ce	80.24	9.99	a	27.46	6.00	b	55.10	2.70	a	**
Cr	34.74	7.52		24.90	3.75		25.37	4.54		
Cs	8.96	1.99	a	3.15	0.72	b	6.46	0.88	a	*
Dy	2.995	0.353	a	1.658	0.281	b	2.623	0.184	a	*
Er	1.374	0.183		0.855	0.164		1.245	0.124		
Eu	1.175	0.169	a	0.538	0.093	b	0.805	0.103	ab	*
Ga	16.47	0.91	a	5.37	0.57	c	8.60	0.81	b	***
Gd	4.601	0.583	a	2.289	0.372	b	3.813	0.180	a	**
Ge	0.489	0.024	a	0.244	0.027	b	0.319	0.019	b	**
Hf	0.110	0.030		0.116	0.035		0.160	0.037		
Hg	0.069	0.015		0.035	0.003		0.035	0.009		
Ho	0.559	0.071		0.326	0.063		0.491	0.046		*
Ir	<DL	---		<DL	---		<DL	---		
La	39.91	4.43	a	14.37	2.84	b	26.98	1.48	a	**
Li	48.81	9.74	a	11.92	1.31	c	25.24	2.41	b	***
Lu	<DL	---		0.144	0.028		0.121	0.016		
Nb	1.550	0.094	ab	1.050	0.065	b	2.067	0.456	a	*
Nd	33.69	4.26	a	13.72	2.63	b	25.18	1.27	a	**
Ni	18.68	6.94		17.09	3.40		14.48	3.15		
Pb	67.99	13.55		65.24	41.08		114.6	78.9		
Pd	0.015	0.001		0.018	0.002		0.019	0.003		
Pr	8.382	1.029	a	3.231	0.645	b	6.113	0.293	a	**
Rb	132.4	26.1	a	43.5	6.3	b	59.5	8.2	ab	**
Sb	1.858	0.298		1.184	0.726		1.143	0.501		
Se	0.255	0.015		0.163	0.015		0.145	0.028		
Sm	5.716	0.761	a	2.505	0.443	b	4.482	0.215	a	**
Sn	4.818	0.054	a	1.354	0.083	c	1.943	0.152	b	***
Sr	19.72	4.43	b	175.2	49.5	a	72.57	20.51	ab	**
Ta	0.034	0.003		0.023	0.007		0.020	0.006		
Te	0.026	0.007		0.032	0.010		0.019	0.004		
Th	12.09	1.96	a	3.733	0.663	b	8.508	0.251	a	***
Tl	0.470	0.044	a	0.237	0.035	b	0.273	0.044	ab	*
Tm	0.182	0.025		0.114	0.024		0.165	0.021		
U	1.800	0.079		1.174	0.281		1.292	0.052		
V	53.83	3.85		42.98	3.01		45.24	3.73		
W	0.898	0.068	a	0.407	0.085	b	0.749	0.128	ab	*
Y	12.91	1.39		8.58	2.12		11.90	1.35		
Yb	1.038	0.122		0.687	0.130		0.985	0.125		
Zr	2.968	0.679		3.423	0.690		4.672	0.912		

categoria	suolo acido (N=3)			suolo calcareo (N=4)			suolo "moderatamente" calcareo (N=4)			sign. ANOVA
	elemento	media (mg/kg)	err.std.	sign.	media (mg/kg)	err.std.	sign.	media (mg/kg)	err.std.	
B	36.64	12.58		14.89	2.08		16.96	4.04		
Ca	4186	832	c	225420	27809	a	49811	13278	b	***
Co	12.05	3.84		4.906	0.719		5.718	0.714		*
Cu	256.2	38.5		148.9	61.9		87.11	32.31		
Fe	34647	8024	a	12686	1790	b	19923	1928	ab	**
K	11227	791	a	4741	1030	b	5378	753	ab	*
Mg	8649	1448		41484	18980		20859	6156		
Mn	1098	128	a	398.3	71.3	b	584.7	114.0	ab	*
Mo	0.663	0.103		0.413	0.080		0.391	0.021		
Na	281.4	28.7		209.9	36.1		249.7	16.6		
P	1016	120		751.9	126.4		560.0	68.8		
Zn	189.1	56.4	a	67.31	13.00	b	78.60	7.59	ab	*

L'analisi statistica (ANOVA a una via e test per confronti multipli delle medie HSD di Tukey per N diseguali;  $p < 0.05$ ) è stata effettuata sui dati trasformati in logaritmo naturale al fine di rendere normale la distribuzione dei dati. L'utilizzo – in questa sede e nei successivi capitoli – di un approccio statistico non parametrico, che non richiede la verifica degli stessi assunti necessari per l'applicazione della statistica parametrica, ha portato a risultati comparabili che non sono stati conseguentemente riportati. Si evidenziano varie differenze significative tra le concentrazioni di elementi minerali estraibili con acqua regia dai suoli delle 3 categorie (Tab. 4.3-3). I contenuti di Al, Be, Ga, Ge, Li e Sn risultano maggiori in suoli acidi rispetto ai suoli basici sia calcarei che “moderatamente” calcarei mentre As, Ba, Ce, Cs, Dy, Eu, Gd, La, Nd, Pr, Rb, Sm, Th, Tl, W, Fe, K, Mn e Zn sono presenti in maggiori quantità nei suoli acidi solo rispetto ai suoli calcarei. I suoli “moderatamente” calcarei presentano più elevate concentrazioni di Be, Ce, Cs, Dy, Ga, Gd, La, Li, Nd, Pr, Sm, Sn, e Th rispetto ai suoli calcarei più ricchi di Sr, oltre che di Ca.

Sono inoltre tendenzialmente più concentrati nei suoli acidi anche Co, Mo e Se mentre Mg risulta maggiore nei suoli basici. I suoli calcarei presentano concentrazioni di Bi, Hg, Ho e V tendenzialmente inferiori rispetto ai suoli acidi e di Er, Ge, Tm, Y e Yb rispetto sia ai suoli acidi che “moderatamente” calcarei. Questi ultimi si differenziano dai suoli acidi per i contenuti maggiori di Sr e minori di Cu, K, P, Rb, Tl e U.

Dal punto di vista ambientale è interessante notare (Tab. 4.3-2) che il contenuto “pseudototale” del suolo di As, Cu, Pb e Zn supera in alcuni vigneti i limiti stabiliti dal DM 471/99 (vedi Tab. 1.8-2) per le aree a uso verde pubblico, privato e residenziale e, per quanto riguarda i contenuti di As nel suolo dell'azienda Baldessari (Valsugana, 76,71 mg/kg), anche i limiti per i siti destinati ad uso industriale e commerciale. L'elevato contenuto di As nei suoli di alcune zone della Valsugana (e conseguentemente nell'acqua e nelle piante) deriva dalla presenza di depositi di calcopirite ( $\text{CuFeS}_2$ ) e pirite ( $\text{FeS}_2$ ) che contengono solitamente anche As, Zn, Pb e Ag. Questi elementi (e soprattutto lo Zn), così come il Fe, sono presenti in elevate concentrazioni in questo campione di suolo (Tab. 4.3-2).

I contenuti estraibili in acqua regia di Cu quantificati nei suoli di 7 aziende (Miori, Baldessari, Zanetti, Beltrami, Flessati, Brugnara e vigneto SM) superano il livello di 120 mg/kg indicato dal DM 471/99. Gli alti livelli di Cu nei vigneti e uve è un problema ben noto e diffuso causato dal massiccio utilizzo di prodotti fitosanitari a base di questo elemento. E' da notare come il livello di Cu nel suolo del vigneto SM sia elevato anche a livello del sub-soil (Tab. 4.3-1). Per altri suoli agrari trentini vitati sono stati riportati valori medi di Cu anche superiori a 300 mg/kg (Corradini *et al.*, 1989).

Nei suoli dei vigneti SM e MT sono stati quantificati livelli di Pb “pseudototale” pari a 187 e 350 mg/kg rispettivamente da ricondurre alla vicina presenza di ex-miniere di galena argentifera (PbS). Negli stessi campioni sono state rilevate elevate quantità anche di Ag, Zn e Sb, spesso presenti come impurezze nei minerali di galena. Nonostante gli elevati livelli di Pb nei suoli, le uve non presentano elevate concentrazioni di questo elemento (Tab. 4.7-5).

Risulta inoltre evidente l’elevato contenuto di Ba nei suoli delle aziende Beltrami e Zanetti, entrambe situate a Darzo e probabilmente legato alla vicina presenza di depositi di barite (BaSO<sub>4</sub>).

Il suolo del vigneto Baldessari presenta elevati contenuti di molti elementi minerali ed è particolarmente ricco di terre rare (REEs) e Bi probabilmente per l’abbondante presenza di scisti. I suoli dotati di rocce metamorfiche, ricche di minerali alterabili, presentano in genere elevati contenuti di vari elementi minerali e metalli pesanti (Kabata-Pendias, 2001).

Per i principali metalli pesanti (Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn), i dati riportati nel presente studio risultano in linea con i dati riportati da Sartori *et al.* (2004) per altri suoli non coltivati trentini e spesso inferiori ai valori medi riportati per l’Italia.

La somma delle REEs varia tra 52.6 e 238.7 mg/kg, similmente a quanto riportato da Diatloff *et al.* (1996) per suoli australiani.

Come mostrato in Tab. 4.3-4 e Fig. 4.3-1 la concentrazione delle REEs, ordinate secondo numero atomico crescente, cala all’aumentare del numero atomico e presenta il tipico profilo a denti di sega con gli elementi con numero atomico pari più abbondanti di quello dispari successivo seguendo la cosiddetta “regola di Oddo-Harkins” (Oddo 1914 e Harkins, 1917; Fig. 4.3-1). Questo stesso profilo è riscontrabile anche nella crosta terrestre (Lide, 1996) e si ripete, seppur con qualche modifica nel caso di piante cresciute su suoli acidi, anche nei campioni vegetali analizzati nella presente tesi (cap. 4.5.2 e 4.7.2). Il comportamento anomalo dell’Y è dovuto al fatto che, pur presentando caratteristiche simili a quelle dei lantanidi, ha proprietà particolari (basso numero atomico ma raggio ionico piccolo, simile a quello delle terre rare con elevato peso atomico).

La percentuale delle singole REEs rispetto al loro contenuto totale è riportato nella Tab. 4.3-5 per le 3 categorie di suolo considerate insieme ai rapporti Ce/La e Nd/La. Come verrà riportato in seguito (cap. 4.11.1), tali rapporti, e soprattutto il rapporto Ce/La nei campioni vegetali, permettono una discriminazione delle tipologie di suolo su cui la pianta è cresciuta.

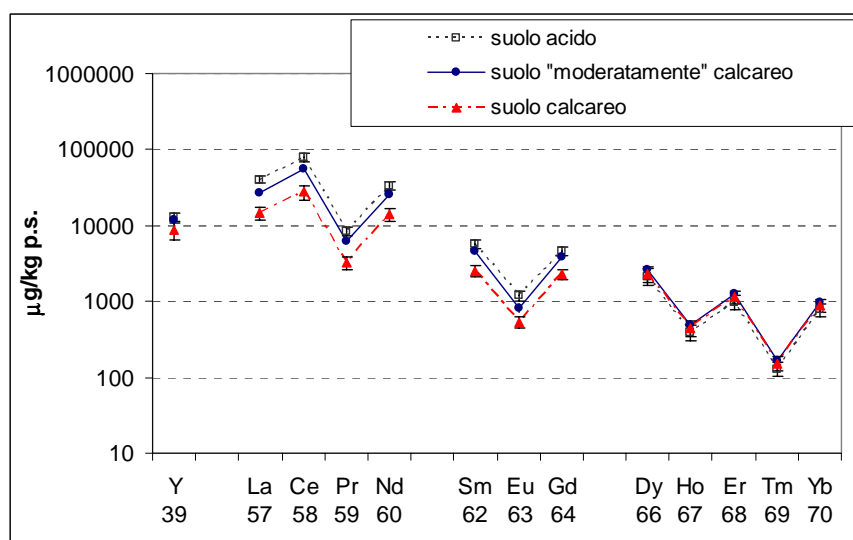
Come presentato in Tab. 4.3-3, è possibile osservare numerose differenze statisticamente significative tra i contenuti di REEs, soprattutto tra suoli calcarei e acidi. Tuttavia, il profilo percentuale degli elementi di questo gruppo risulta molto simile in tutti i campioni considerati. L’analisi statistica (ANOVA e test HSD di Tukey per N diseguali,  $p < 0.05$ ) evidenzia l’esistenza di

differenze nel profilo percentuale estratto tra suoli calcarei e acidi limitatamente ai soli La, Gd e al rapporto Nd/La (Tab. 4.3-5).

**Tab. 4.3-4** Concentrazione (media ed errore standard;  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s.) delle terre rare nell'estratto in acqua regia dei suoli raccolti nel vigneto SM (N=16)

**Fig. 4.3-1** Concentrazione ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s.) media degli elementi del gruppo delle terre rare nell'estratto del suolo con acqua regia nelle 3 categorie di suolo. Gli elementi del gruppo sono ordinati per numero atomico crescente.

elemento	media $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.	err. std.
Y 39	7108	123
La 57	21014	369
Ce 58	44310	689
Pr 59	4857	75
Nd 60	19775	301
Sm 62	3530	51
Eu 63	706	13
Gd 64	2834	42
Dy 66	1716	28
Ho 67	299	5
Er 68	766	14
Tm 69	98.6	2
Yb 70	573	12
Lu 71	156	9



**Tab. 4.3-5** Contenuti percentuali delle singole terre rare rispetto al loro contenuto totale e valori dei rapporti Ce/La e Nd/La misurati per le 3 categorie di suolo. Legenda come in Tab. 4.2-1

elemento	suolo acido		suolo calcareo		suolo "moderatamente" calcareo		sign. ANOVA
	% sul totale REEs	sign	% sul totale REEs	sign	% sul totale REEs	sign	
Y	6.7		10.9		8.4		
La	20.7	a	18.6	b	19.3	ab	*
Ce	41.6		35.4		39.4		
Pr	4.3		4.2		4.4		
Nd	17.4		17.9		18.0		
Sm	3.0		3.3		3.2		
Eu	0.61		0.70		0.56		
Gd	2.4	b	3.0	a	2.7	ab	*
Dy	1.6		2.2		1.9		
Ho	0.29		0.43		0.35		
Er	0.71		1.12		0.88		
Tm	0.09		0.15		0.12		
Yb	0.54		0.90		0.69		
Ce/La	2.0		1.9		2.0		
Nd/La	0.84	b	0.96	a	0.93	a	*

La tabella 4.3-6 riporta la matrice di correlazione con i valori di  $r$  di Pearson per tutti gli elementi quantificabili negli estratti in acqua regia degli 11 suoli in studio.

Tra le numerose correlazioni significative, è possibile notare ad esempio le “classiche” associazioni riportate in letteratura tra K-Na-Cs-Rb-Tl, tra K-Rb, Al-Ga-Ge, tra Zr-Hf, tra tutte le REE, tra Bi-Th-REEs e tra Zn-Fe-Al-Mn-Co, tra Li-Be, tra Ni-Co dovute alla similarità del loro comportamento geochimico (Kabata-Pendias, 2001).

Il Ca è invece associato al contenuto di Sr ma inversamente correlato a tutti gli elementi presenti in maggior quantità nei suoli acidi e tra loro correlati tra cui Fe, Mn, REEs, Be, Al, Li, Ga, Ge, Sn, As, Cs, Ba, Rb, Bi, Th.

Infine, il Cr risulta correlato allo Zn e soprattutto strettamente correlato al Ni come già osservato da Sartori *et al.* (2004) su altri suoli trentini.





### 4.3.2. Estrazione della frazione biodisponibile di elementi minerali nel suolo

Per frazione biodisponibile si intende la quantità di elementi minerali del suolo che risultano più mobili o comunque facilmente rimobilizzabili e che possono quindi essere assorbiti dagli organismi. In genere si ritiene che la frazione disponibile sia data dagli elementi solubilizzati nell'acqua circolante del suolo (ioni liberi o complessati) o debolmente adsorbiti ai colloidi e che possa essere stimata in seguito all'estrazione del suolo mediante soluzioni saline, acidi deboli o agenti chelanti.

In particolare, per la stima del contenuto biodisponibile di elementi minerali, i campioni di suolo raccolti negli 11 vigneti sono stati estratti utilizzando:

- acetato di ammonio 1M pH 7,
- nitrato di ammonio 1M,
- DTPA 0.005M + CaCl<sub>2</sub> 0.01M + TEA a pH 7.3 (nel caso di terreni alcalini o sub alcalini) o EDTA 0.02M e acetato di ammonio 0.5M a pH 4.65 (nel caso di terreni acidi),
- acido citrico 0.1mM.

Nelle Tab. 4.3-7, 4.3-8, 4.3-9 e 4.3-10 sono riportati i dati di concentrazione degli elementi minerali quantificati negli 11 suoli dopo estrazione con nitrato di ammonio, acetato di ammonio, DTPA o EDTA e acido citrico rispettivamente. Nonostante questi metodi di estrazione siano ampiamente utilizzati (ad eccezione del metodo con acido citrico 0.1mM), mancano o risultano scarsi i dati di riferimento bibliografici che possano essere utilizzati per un confronto con i dati raccolti nel presente studio.

Dal punto di vista chimico-analitico, la soluzione di NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1M presenta una certa viscosità che impedisce l'analisi diretta mediante ICP-MS dell'estratto che deve quindi essere diluito almeno 10 volte. Questo porta ad un aumento del limite di rilevamento strumentale che in alcuni casi rende difficoltosa una precisa quantificazione di elementi in traccia come Bi, Cr, Ga, Gd, Ge, Hg, Pb, Sn, Tm e Yb.

**Tab. 4.3-7 Contenuto (espresso in µg/kg p.s. per gli elementi in traccia e in mg/kg p.s. per i principali elementi nutrienti) di elementi estraibili dal suolo mediante nitrato di ammonio 1M**

NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 1 M (µg/kg)																						
azienda	beltrami		merli		zanetti		flessati		gianordoli		brugnara		miori		baldessari		folgheraiter		SM		MT	
elemento	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.
Ag	<DL	---	0.485	0.041	0.622	0.096	0.528	0.048	0.459	0.016	0.591	0.028	0.971	0.096	0.254	0.023	0.844	0.018	1.552	0.071	0.739	0.082
Al	804.3	95.0	<DL	---	317.4	72.7	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	2016	335	104.1	12.2	<DL	---	<DL	---
As	2.192	0.132	1.115	0.314	10.66	0.42	2.279	0.380	1.344	0.284	13.72	0.53	6.273	0.745	11.14	0.93	16.19	3.06	12.58	0.49	2.70	0.41
Au	<DL	---	<DL	---	<DL	---	0.137	0.013	<DL	---	<DL	---	0.097	0.006	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Ba	195350	4421	12221	545	95383	1530	29466	421	14487	115	22638	885	15366	322	13106	338	5300	110	15563	602	37415	3247
Be	1.614	0.071	0.169	0.006	0.210	0.013	0.188	0.003	0.173	0.006	0.189	0.005	0.186	0.006	1.931	0.125	0.200	0.005	<DL	---	<DL	---
Bi	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Cd	16.34	0.63	1.198	0.151	2.788	0.093	1.891	0.060	1.205	0.098	2.024	0.074	2.393	0.211	55.10	3.64	1.490	0.046	<DL	---	<DL	---
Ce	2.817	0.127	0.075	0.009	0.383	0.054	0.126	0.006	0.088	0.009	0.236	0.022	0.179	0.022	11.88	1.82	0.282	0.021	<DL	---	<DL	---
Cr	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	0.5	0.1
Cs	36.20	2.38	7.737	0.174	31.55	2.77	15.28	0.93	11.17	1.17	24.03	0.72	6.492	0.191	29.01	1.39	11.38	0.80	21.99	1.10	39.70	2.69
Dy	0.498	0.027	<DL	---	0.132	0.007	<DL	---	0.074	0.004	0.092	0.012	0.065	0.005	1.170	0.125	0.083	0.002	0.040	0.002	0.061	0.003
Er	0.258	0.026	0.053	0.009	0.048	0.003	<DL	---	0.079	0.008	0.127	0.078	0.095	0.031	0.524	0.034	0.068	0.015	0.014	0.002	0.026	0.003
Eu	8.920	0.474	0.517	0.034	3.846	0.164	1.129	0.045	0.590	0.018	0.936	0.024	0.661	0.036	1.206	0.109	0.239	0.010	1.217	0.048	2.926	0.247
Ga	0.063	0.004	<DL	---	0.099	0.022	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	0.094	0.013	0.064	0.005	<DL	---	<DL	---
Gd	0.754	0.036	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	2.223	0.250	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Ge	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	0.140	0.004	0.130	0.004
Hf	0.318	0.012	0.210	0.016	0.235	0.016	0.225	0.017	0.222	0.012	0.224	0.010	0.222	0.009	0.214	0.007	0.251	0.025	0.041	0.006	0.049	0.005
Hg	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Ho	0.095	0.006	<DL	---	0.028	0.001	<DL	---	0.022	0.001	0.020	0.002	0.014	0.002	0.213	0.025	0.018	0.001	<DL	---	<DL	---
Ir	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---
La	7.293	0.160	0.215	0.018	1.589	0.052	0.400	0.012	0.416	0.018	0.499	0.022	0.398	0.040	37.41	2.75	0.618	0.009	0.243	0.011	0.642	0.039
Li	61.89	5.42	28.70	1.32	50.63	2.53	47.30	3.28	6.430	0.207	35.12	1.38	9.996	0.373	18.34	1.75	10.20	0.89	17.78	0.66	24.63	2.92
Lu	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Nb	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Nd	3.392	0.115	<DL	---	0.733	0.018	0.190	0.012	0.220	0.016	0.393	0.031	0.220	0.023	15.29	1.16	0.396	0.011	<DL	---	0.143	0.019
Ni	125.9	4.5	5.205	0.478	12.17	0.41	8.278	0.221	3.888	0.067	5.518	0.201	9.681	0.308	686.0	24.3	5.715	0.122	8.826	0.241	0.610	0.000
Pb	21.54	1.79	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	87.47	8.51	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Pd	0.312	0.009	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	0.987	0.102	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Pr	0.781	0.026	0.019	0.001	0.147	0.004	0.035	0.001	0.049	0.003	0.084	0.006	0.047	0.004	4.004	0.272	0.087	0.004	0.004	0.001	0.031	0.003
Rb	654.4	93.9	203.8	11.3	401.1	27.6	260.8	17.0	250.9	41.7	168.4	14.4	297.7	34.5	605.2	22.7	140.5	10.0	311.9	25.9	275.6	22.8
Sb	2.038	0.157	0.517	0.034	1.688	0.099	1.755	0.041	0.541	0.015	1.891	0.047	1.496	0.065	2.053	0.104	1.460	0.072	14.336	0.908	3.598	0.515
Se	3.964	0.306	3.007	0.450	6.689	0.230	2.379	0.158	3.380	0.224	0.611	0.083	3.478	0.112	0.587	0.170	4.100	0.186	2.623	0.091	3.629	0.318
Sm	1.605	0.038	0.095	0.007	0.645	0.020	0.173	0.003	0.137	0.002	0.199	0.008	0.134	0.003	2.362	0.172	0.124	0.006	0.114	0.005	0.268	0.019
Sn	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Sr	5424	141	3143	179	4873	94	3987	67	2984	14	2765	199	4077	201	1949	75	1765	42	2835	101	1823	93
Ta	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Te	0.148	0.037	<DL	---	0.268	0.009	0.275	0.035	0.181	0.017	<DL	---	0.149	0.039	<DL	---	0.121	0.026	0.155	0.016	0.154	0.017
Th	0.834	0.018	0.804	0.023	0.859	0.026	0.800	0.026	0.798	0.012	0.726	0.123	0.803	0.009	1.159	0.028	0.885	0.025	<DL	---	<DL	---
Tl	3.524	0.166	1.731	0.115	3.049	0.210	2.166	0.043	2.110	0.019	1.843	0.036	1.965	0.092	2.767	0.090	2.242	0.037	3.428	0.116	2.435	0.103
Tm	0.030	0.003	<DL	---	0.012	0.002	<DL	---	0.019	0.002	0.012	0.001	<DL	---	0.063	0.006	0.013	0.002	0.008	0.000	0.010	0.000
U	0.661	0.035	3.655	0.590	1.172	0.089	1.484	0.070	1.307	0.059	0.810	0.032	1.232	0.078	0.798	0.101	1.060	0.040	2.058	0.140	1.964	0.286
V	1.606	0.146	2.602	0.310	5.509	0.756	1.859	0.193	1.515	0.160	5.055	0.311	4.895	0.579	2.633	0.303	11.90	1.17	2.437	0.247	1.266	0.265
W	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Y	5.419	0.211	0.296	0.018	1.528	0.039	0.430	0.010	0.536	0.009	0.633	0.018	0.557	0.030	8.832	0.987	0.405	0.014	0.178	0.007	0.457	0.027
Yb	0.177	0.017	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	0.387	0.025	<DL	---	<DL	---	0.024	0.004
Zr	4.170	0.064	4.407	0.200	4.298	0.089	4.662	0.138	4.203	0.069	4.956	0.184	4.744	0.119	4.018	0.126	5.660	0.385	3.283	0.089	3.081	0.048

(continua)

**Tab. 4.3-7 (continua)**

NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 1 M (mg/kg)																						
azienda	beltrami		merli		zanetti		flessati		gianordoli		brugnara		miori		baldessari		folgheraiter		SM		MT	
elemento	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.
B	0.095	0.003	0.031	0.004	0.057	0.001	0.017	0.001	0.029	0.002	0.029	0.001	0.046	0.002	0.040	0.002	0.037	0.001	0.022	0.001	0.028	0.003
Ca	2076	108	1914	128	2139	62	2022	38	2000	39	1370	24	2370	62	745	13	1302	25	1684	23	1691	43
Co	0.020	0.001	0.004	0.000	0.005	0.000	0.004	0.000	0.003	0.000	0.003	0.000	0.004	0.000	0.268	0.013	0.003	0.000	0.003	0.000	0.002	0.000
Cu	0.487	0.042	0.257	0.034	0.711	0.082	1.278	0.159	0.213	0.033	2.037	0.164	2.963	0.391	2.829	0.564	0.697	0.050	1.423	0.087	0.079	0.010
Fe	0.087	0.006	<DL	---	0.172	0.034	<DL	---	<DL	---	0.055	0.004	0.101	0.007	0.168	0.017	0.117	0.007	<DL	---	<DL	---
K	61.86	3.84	110.3	14.9	60.30	1.55	114.9	5.4	93.18	10.42	109.6	3.4	139.4	14.0	146.2	17.4	66.66	1.29	109.9	4.4	58.04	4.98
Mg	288.9	5.8	82.27	6.69	255.6	3.4	254.6	5.5	93.96	4.26	103.7	1.3	45.17	1.57	116.3	7.6	360.9	2.5	139.1	3.7	233.0	11.4
Mn	25.33	0.67	0.229	0.039	3.998	0.331	0.571	0.097	0.242	0.045	0.710	0.058	0.730	0.063	14.16	0.50	0.635	0.043	0.377	0.032	0.070	0.009
Mo	<DL	---	0.0036	0.0002	0.0051	0.0008	0.0080	0.0005	0.0016	0.0002	0.0054	0.0002	0.0102	0.0004	<DL	---	0.0049	0.0001	0.0116	0.0008	0.0027	0.0002
Na	6.366	0.336	1.658	0.102	6.107	0.247	3.636	0.194	3.540	0.113	2.992	0.031	1.758	0.040	12.545	0.902	2.015	0.081	1.239	0.054	1.652	0.100
P	0.550	0.077	0.413	0.085	5.584	0.423	<DL	---	0.233	0.039	1.810	0.337	2.431	0.587	0.462	0.025	1.150	0.169	1.492	0.127	0.374	0.079
Zn	2.259	0.232	<DL	---	0.309	0.011	0.045	0.001	<DL	---	0.059	0.005	<DL	---	20.41	2.55	<DL	---	<DL	---	<DL	---

**Tab. 4.3-8 Contenuto (espresso in µg/kg p.s. per gli elementi in traccia e in mg/kg p.s. per i principali elementi nutrienti) di elementi estraibili dal suolo mediante acetato di ammonio 1M a pH 7**

acetato di ammonio 1 M pH 7 (mg/kg)																						
azienda	beltrami		merli		zanetti		flessati		gianordoli		brugnara		miori		baldessari		folgheraiter		SM		MT	
elemento	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.
B	<DL	---	0.131	0.028	0.036	0.007	0.059	0.004	0.165	0.014	0.037	0.005	0.189	0.009	<DL	---	0.202	0.009	0.028	0.003	0.081	0.008
Ca	2269	41	7661	166	2923	183	4853	64	3627	104	6534	193	7815	96	878	31	2472	41	7777	107	3553	241
Co	0.0105	0.0001	0.0136	0.0002	0.0066	0.0003	0.0086	0.0001	0.0060	0.0002	0.0156	0.0002	0.0164	0.0002	0.0457	0.0017	0.0054	0.0001	0.022	0.000	0.009	0.001
Cu	6.472	0.455	0.770	0.068	6.042	0.680	6.447	0.404	0.564	0.088	17.24	0.95	20.32	2.70	24.60	3.24	1.997	0.140	12.06	1.10	0.14	0.02
Fe	0.328	0.022	0.087	0.007	0.367	0.061	0.034	0.006	0.051	0.008	0.208	0.021	0.299	0.031	0.836	0.078	0.352	0.009	0.597	0.075	0.518	0.069
K	68.99	5.40	122.1	19.2	63.38	2.93	132.2	5.0	102.5	12.1	126.0	4.0	151.8	15.7	161.1	18.2	68.04	3.68	120.54	4.60	72.54	5.43
Mg	278.5	8.0	131.2	10.4	284.7	13.9	332.4	6.7	133.1	3.9	157.6	1.3	75.63	1.75	112.7	2.4	629.7	16.3	234.4	7.1	343.6	19.1
Mn	8.891	0.427	0.659	0.058	3.165	0.116	0.625	0.067	0.497	0.054	7.192	0.174	2.452	0.040	3.109	0.069	0.689	0.055	2.900	0.117	2.199	0.126
Mo	0.0190	0.0032	0.0083	0.0008	0.0271	0.0021	0.0148	0.0010	0.0057	0.0004	0.0084	0.0006	0.0167	0.0007	0.0167	0.0009	0.0076	0.0007	0.0178	0.0016	0.0095	0.0008
Na	5.935	0.246	2.016	0.180	5.970	0.288	4.394	0.297	3.733	0.233	3.602	0.175	2.144	0.142	13.06	0.32	2.120	0.205	1.738	0.092	1.767	0.115
P	3.928	0.389	5.477	0.964	47.03	4.74	2.254	0.168	2.449	0.371	12.70	1.34	28.53	5.13	5.719	0.239	12.61	1.75	14.89	0.95	4.48	0.67
Zn	0.758	0.139	<DL	---	0.835	0.268	<DL	---	<DL	---	1.102	0.113	<DL	---	16.335	1.248	<DL	---	2.345	0.231	0.564	0.033

(continua)



**Tab. 4.3-9 Contenuto (espresso in µg/kg p.s. per gli elementi in traccia e in mg/kg p.s. per i principali elementi nutrienti) di elementi estraibili dal suolo mediante DTPA .005M + CaCl<sub>2</sub> 0.01M + TEA a pH 7.3 (per suoli alcalini) o EDTA 0.02M e acetato di ammonio 0.5M a pH 4.65 (per suoli acidi)**

EDTA o DTPA (µg/kg)																						
azienda	beltrami		merli		zanetti		flessati		gianordoli		brugnara		miori		baldessari		folgheraiter		SM		MT	
elemento	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.
Ag	<DL	---	0.122	0.020	<DL	---	0.049	0.017	0.067	0.023	0.123	0.021	0.358	0.064	<DL	---	0.605	0.026	0.677	0.057	0.518	0.079
Al	101694	4288	668	56	52963	2339	592	76	1204	137	592	67	650	65	86576	6775	4078	218	531	56	914	147
As	200.9	2.9	14.56	1.76	328.9	2.8	26.49	2.38	33.79	2.30	21.50	1.12	18.89	1.29	851.8	101.2	33.09	3.44	16.81	0.55	27.60	1.46
Au	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Ba	115241	1525	303.8	21.0	70278	840	767.0	39.8	216.4	16.9	919.3	19.5	540.0	21.0	6135	73	219.8	2.8	1089	43	1330	133
Be	15.31	0.22	0.030	0.003	7.707	0.169	0.044	0.006	0.050	0.007	0.056	0.008	0.043	0.010	8.823	0.773	0.162	0.012	0.029	0.004	0.041	0.009
Bi	7.989	0.118	0.849	0.083	8.322	0.427	2.880	0.156	1.499	0.069	0.801	0.023	1.392	0.086	17.703	1.721	1.488	0.082	2.911	0.271	6.451	1.227
Cd	133.9	3.7	84.66	11.68	159.3	11.1	77.87	2.80	97.41	5.31	35.56	0.84	123.1	6.4	202.4	8.0	126.4	4.7	41.65	2.27	75.14	5.20
Ce	1912	48	367.8	21.9	1198	12	599.9	22.0	560.1	20.9	138.3	5.1	368.2	4.7	2832	282	283.5	13.0	170.4	8.8	396.6	27.4
Cr	21.03	1.23	1.617	0.143	35.30	3.72	0.298	0.000	0.972	0.139	0.677	0.092	1.511	0.168	21.68	0.82	5.060	0.250	1.163	0.418	1.067	0.165
Cs	17.57	1.52	0.064	0.012	13.81	1.43	0.153	0.023	0.126	0.023	0.215	0.029	0.075	0.009	15.69	0.45	0.766	0.052	0.151	0.019	0.345	0.071
Dy	585.6	10.6	103.6	6.5	412.8	5.1	148.6	13.0	217.2	2.3	48.43	2.52	112.5	4.1	452.4	6.3	80.89	3.08	31.95	2.19	161.42	9.03
Er	221.2	3.9	51.36	3.30	171.2	3.4	62.58	5.46	102.1	1.0	22.88	1.14	63.811	2.426	169.4	3.5	37.57	1.40	15.40	1.01	74.22	4.05
Eu	171.9	1.7	30.55	2.07	106.3	0.9	54.36	4.46	58.68	0.36	11.55	0.65	27.34	0.90	207.7	3.5	25.63	0.62	8.859	0.616	41.16	2.34
Ga	23.35	0.47	5.503	0.407	25.77	0.54	7.243	0.659	12.26	0.77	3.126	0.133	7.058	1.217	24.97	0.34	7.945	0.277	1.522	0.044	4.041	0.141
Gd	781.0	14.3	134.4	8.8	526.3	2.7	243.1	20.3	301.2	2.9	66.06	3.45	139.9	4.3	754.8	9.2	117.8	3.8	42.7	2.9	222.0	12.8
Ge	9.806	0.140	2.438	0.214	6.977	0.053	4.096	0.274	5.166	0.135	1.301	0.053	2.909	0.053	16.71	0.25	3.011	0.068	1.263	0.050	3.696	0.201
Hf	6.189	0.117	0.392	0.033	3.835	0.064	0.718	0.066	0.938	0.032	0.265	0.030	0.438	0.047	2.666	0.046	0.481	0.022	0.042	0.013	0.615	0.042
Hg	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	0.417	0.048	<DL	---	<DL	---
Ho	92.73	1.67	19.50	1.23	68.03	1.14	25.22	2.18	38.55	0.42	8.778	0.423	22.86	0.86	69.97	1.30	14.43	0.51	5.889	0.393	28.23	1.54
Ir	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---
La	2535	48	545.8	39.6	1640	18	912.9	65.8	1645	18	250.1	14.5	665.4	16.8	6045	80	746.7	22.5	149.4	10.8	969.8	60.0
Li	53.88	4.17	3.30	0.11	58.75	2.95	11.20	0.81	1.19	0.16	6.92	0.27	1.22	0.09	10.12	0.43	4.19	0.23	6.86	0.21	5.07	0.56
Lu	19.2	0.4	5.6	0.5	17.2	0.6	6.1	0.6	11.5	0.2	<DL	---	7.6	0.3	13.9	0.4	3.6	0.1	3.7	0.1	9.7	0.4
Nb	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Nd	2823	48	553.2	37.1	1973	9	1067	86	1465	9	284.8	15.3	579.5	12.1	4652	53	633.2	18.8	167.1	12.2	969.7	58.2
Ni	636.2	22.7	147.4	25.0	418.8	7.9	120.5	5.0	61.5	2.0	26.2	1.0	123.5	10.7	1897	54	162.2	6.6	148.6	5.9	185.4	18.2
Pb	18125	508	956	143	14301	1159	11204	113	1533	69	2304	46	1974	109	18571	1093	6451	78	33235	1886	66546	14090
Pd	2.467	0.073	1.538	0.206	2.909	0.194	1.453	0.042	1.814	0.075	0.698	0.018	2.239	0.102	3.611	0.147	2.323	0.057	0.796	0.040	1.413	0.100
Pr	647.0	11.9	120.7	8.0	447.1	2.2	243.8	22.3	372.3	3.1	63.41	3.36	128.0	2.6	1151	15	152.9	4.6	36.8	2.7	236.7	15.5
Rb	448.9	45.1	4.620	0.279	271.0	16.1	4.072	0.246	4.262	0.099	9.029	1.054	7.573	0.897	495.8	24.6	11.27	0.50	9.35	0.67	6.76	0.31
Sb	13.43	3.42	1.826	0.122	7.170	0.171	3.122	0.091	2.376	0.071	2.186	0.075	2.590	0.087	30.17	23.46	2.827	0.082	14.41	0.87	8.024	0.596
Se	20.23	0.479	6.262	0.548	23.81	0.25	6.657	0.711	9.721	0.742	3.096	0.127	9.339	1.526	16.42	0.83	7.179	0.279	3.804	0.167	5.787	0.445
Sm	701.1	12.7	119.9	7.7	479.9	2.0	250.4	20.6	298.7	3.7	62.78	3.25	115.6	2.8	846.5	11.1	120.9	3.8	37.3	2.7	211.5	12.5
Sn	19.99	0.79	<DL	---	26.51	1.75	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	3.888	0.383	0.210	0.048	0.049	0.000	0.049	0.000
Sr	4299	48	1103	41	4984	240	1256	36	811.3	28.1	1151	94	1312	53	1301	36	663.6	31.5	1169.3	37.1	570.5	21.4
Ta	<DL	---	0.234	0.060	<DL	---	0.171	0.091	0.200	0.021	<DL	---	<DL	---	<DL	---	0.118	0.023	0.634	0.106	0.727	0.086
Te	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Th	117.5	2.7	7.880	0.489	96.26	2.41	9.996	1.594	11.09	0.68	9.626	0.645	2.982	0.318	256.4	26.7	3.712	0.311	5.546	0.255	15.258	1.296
Ti	3.390	0.231	0.141	0.031	3.772	0.482	0.266	0.018	0.293	0.012	0.280	0.010	0.193	0.012	2.148	0.098	0.474	0.040	0.422	0.018	0.328	0.027
Tm	23.81	0.42	6.464	0.422	19.80	0.46	7.447	0.663	12.78	0.12	2.909	0.149	8.263	0.294	17.71	0.43	4.655	0.177	1.987	0.127	8.897	0.477
U	19.68	0.41	2.585	0.451	16.77	0.55	0.383	0.027	0.395	0.011	0.218	0.010	0.587	0.037	19.86	1.95	0.853	0.053	0.714	0.039	0.818	0.143
V	147.4	2.9	33.82	2.79	357.8	13.5	16.26	1.03	16.67	1.23	36.82	1.44	32.97	1.66	92.62	4.60	133.4	7.1	34.23	0.84	29.21	3.38
W	<DL	---	<DL	---	7.4	0.3	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Y	3049	34	812	48	2230	36	855.8	73.9	1465	32	297.7	17.9	1020	46	2270	44	535.8	17.3	184.2	13.0	944.6	52.8
Yb	140.2	2.5	40.91	2.67	121.6	3.1	45.93	4.00	81.21	0.95	18.28	0.84	52.94	2.09	102.8	2.5	28.93	1.10	12.38	0.79	54.08	2.93
Zr	79.4	0.7	<DL	---	63.8	2.2	12.1	0.9	11.0	0.4	10.8	0.3	<DL	---	22.2	0.4	10.4	1.2	<DL	---	<DL	---

(continua)

**Tab. 4.3-9 (continua)**

EDTA o DTPA (mg/kg)																						
azienda	beltrami		merli		zanetti		flessati		gianordoli		brugnara		miori		baldessari		folgheraiter		SM		MT	
elemento	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.
B	0.213	0.005	0.074	0.006	0.390	0.018	0.033	0.001	0.051	0.004	0.040	0.002	0.070	0.002	0.093	0.007	0.057	0.002	0.030	0.001	0.030	0.004
Ca	2243	23	nd	---	3269	209	nd	---	nd	---	nd	---	nd	---	840.4	16.9	nd	---	nd	---	nd	---
Co	0.3295	0.0140	0.0155	0.0005	0.2305	0.0131	0.0126	0.0016	0.0131	0.0005	0.0050	0.0001	0.0162	0.0007	0.5486	0.0343	0.0102	0.0007	0.0118	0.0004	0.0135	0.0005
Cu	89.48	5.20	9.628	1.759	130.4	13.5	52.05	3.06	10.96	1.55	47.64	2.54	107.5	15.6	172.1	21.5	32.69	2.81	44.30	2.95	2.84	0.35
Fe	131.4	3.0	9.593	1.040	113.4	5.4	10.84	0.24	11.168	0.488	6.564	0.236	14.50	0.92	147.0	10.1	14.58	0.38	7.14	0.25	12.52	0.98
K	52.73	4.35	18.83	3.42	53.19	1.22	13.31	1.14	10.93	2.53	34.72	1.82	29.78	4.41	139.3	16.2	14.01	0.84	30.61	2.65	8.96	1.25
Mg	257.9	2.8	51.20	3.28	259.7	4.8	131.5	1.2	46.90	1.64	69.85	0.95	23.31	0.54	100.5	1.6	187.2	4.0	87.2	1.9	130.0	4.8
Mn	102.0	1.9	4.896	0.332	133.3	9.0	4.233	0.429	7.652	0.394	2.085	0.075	5.724	0.314	18.11	0.23	4.194	0.303	3.826	0.118	8.130	0.356
Mo	0.0397	0.0014	0.0021	0.0002	0.0710	0.0073	0.0049	0.0003	0.0014	0.0002	0.0026	0.0001	0.0049	0.0002	0.0156	0.0003	0.0041	0.0001	0.0064	0.0005	0.0023	0.0003
Na	4.102	0.617	1.505	0.089	8.479	0.172	2.837	0.193	2.486	0.119	2.504	0.058	1.408	0.044	12.84	0.46	1.699	0.041	1.136	0.042	1.213	0.060
P	18.49	2.52	0.648	0.065	315.6	36.1	0.440	0.020	0.588	0.063	1.753	0.237	1.949	0.307	32.67	2.71	2.357	0.270	1.439	0.113	0.604	0.095
Zn	9.546	0.964	1.823	0.349	24.18	3.45	3.137	0.149	1.276	0.172	3.669	0.188	5.447	0.700	46.31	3.09	3.931	0.233	3.842	0.464	1.480	0.143

**Tab. 4.3-10 Contenuto (espresso in µg/kg p.s. per gli elementi in traccia e in mg/kg p.s. per i principali elementi nutrienti) di elementi estraibili dal suolo mediante acido citrico 0.1mM**

acido citrico 0.1mM (mg/kg)																						
azienda	beltrami		merli		zanetti		flessati		gianordoli		brugnara		miori		baldessari		folgheraiter		SM		MT	
elemento	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.
B	0.409	0.009	0.234	0.033	0.289	0.009	0.373	0.013	0.192	0.015	0.155	0.009	0.251	0.018	0.098	0.006	0.248	0.006	0.283	0.008	0.248	0.023
Ca	157.7	7.8	493.6	18.1	279.3	21.0	376.1	7.2	402.9	5.6	330.9	6.1	515.4	18.5	57.4	2.7	262.9	7.3	355.0	7.7	306.3	9.7
Co	0.025	0.001	0.014	0.001	0.014	0.001	0.021	0.001	0.013	0.000	0.011	0.001	0.021	0.003	0.044	0.003	0.011	0.000	0.012	0.000	0.015	0.001
Cu	4.286	0.283	0.320	0.040	2.491	0.201	1.320	0.111	0.322	0.039	1.794	0.183	2.668	0.511	9.520	0.877	1.032	0.098	1.547	0.200	0.141	0.012
Fe	79.96	2.07	54.30	1.87	37.65	1.24	85.16	4.37	48.10	2.32	40.46	4.27	64.62	4.83	49.03	0.73	35.05	2.60	56.11	2.26	61.63	4.86
K	41.53	2.19	58.52	6.52	25.57	0.93	76.66	5.62	32.93	3.63	65.71	4.31	70.35	8.10	58.96	7.47	34.30	1.70	79.83	2.93	37.45	3.07
Mg	51.53	1.92	44.73	2.85	60.07	2.81	102.2	4.1	35.39	2.08	47.96	2.10	33.07	1.66	16.78	0.37	141.0	2.6	61.31	1.54	85.73	3.99
Mn	5.904	0.159	0.508	0.033	2.660	0.270	0.554	0.033	0.852	0.018	0.637	0.042	0.907	0.138	1.992	0.055	0.636	0.030	0.593	0.022	1.286	0.090
Mo	0.0062	0.0002	0.0116	0.0016	0.0344	0.0016	0.0335	0.0023	0.0091	0.0007	0.0083	0.0007	0.0181	0.0014	0.0084	0.0008	0.0113	0.0006	0.0235	0.0023	0.0191	0.0030
Na	5.016	0.253	1.792	0.203	4.876	0.253	3.848	0.228	2.888	0.144	2.952	0.138	1.704	0.094	9.222	0.439	1.711	0.085	1.848	0.067	2.029	0.098
P	11.99	1.53	3.216	0.602	42.35	3.18	2.427	0.213	2.362	0.277	6.944	0.672	11.339	2.080	13.69	2.54	7.450	1.059	7.244	0.411	3.173	0.534
Zn	0.585	0.050	0.271	0.016	0.359	0.033	0.431	0.024	0.212	0.013	0.273	0.029	0.482	0.088	2.161	0.131	0.374	0.077	0.559	0.093	0.320	0.023

(continua)

**Tab. 4.3-10 (continua)**

acido citrico 0.1mM (µg/kg)																						
azienda	beltrami		merli		zanetti		flessati		gianordoli		brugnara		miori		baldessari		folgheraiter		SM		MT	
elemento	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.
Ag	0.733	0.053	0.351	0.055	0.853	0.062	0.853	0.086	0.472	0.038	0.390	0.056	0.679	0.108	0.410	0.039	0.940	0.087	1.620	0.079	2.208	0.330
Al	117484	6224	82219	8134	73519	3781	145520	9780	86805	3510	62740	8162	101840	11506	47965	582	66458	2767	97738	4124	93899	7950
As	145.5	5.3	36.68	2.71	135.6	1.6	85.75	7.41	61.78	3.82	94.41	6.82	68.68	5.33	542.8	53.1	141.7	14.7	99.9	3.5	65.9	5.0
Au	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Ba	3622	159	542	32	2561	112	1067	47	516	15	1240	63	935	94	228	10	333	11	850	29	1451	145
Be	19.23	1.25	2.360	0.159	4.859	0.301	5.767	0.684	3.266	0.169	2.918	0.304	3.530	0.396	9.542	0.298	2.453	0.109	4.055	0.160	4.413	0.346
Bi	1.391	0.135	0.415	0.036	0.712	0.052	0.853	0.052	0.734	0.037	0.318	0.022	0.849	0.129	3.675	0.143	0.405	0.021	0.801	0.053	1.033	0.102
Cd	1.832	0.172	2.780	0.286	1.014	0.047	1.149	0.077	1.648	0.165	0.572	0.029	1.544	0.115	4.254	0.154	3.249	0.300	1.325	0.202	2.216	0.280
Ce	51.17	2.38	27.92	1.86	48.11	3.93	67.81	3.12	58.44	2.75	48.69	3.73	49.64	4.10	84.86	2.33	42.70	1.44	37.39	1.73	69.38	7.77
Cr	77.65	4.56	160.3	8.5	39.10	0.63	134.6	8.3	92.72	6.98	39.61	4.28	156.6	10.1	26.40	0.59	75.88	3.44	80.91	3.66	76.59	6.20
Cs	39.01	2.01	12.68	1.67	19.66	1.43	55.58	5.16	12.14	0.56	30.63	3.90	13.65	1.67	5.999	0.223	14.52	0.75	31.74	1.47	41.69	3.40
Dy	9.721	0.314	3.568	0.185	5.760	0.343	6.049	0.266	6.093	0.226	4.432	0.154	7.376	0.908	6.419	0.534	3.180	0.128	2.667	0.204	6.497	0.645
Er	5.330	0.150	2.097	0.102	2.997	0.163	3.302	0.157	3.293	0.158	2.887	0.119	3.793	0.240	3.020	0.191	1.805	0.084	1.184	0.095	2.984	0.326
Eu	2.112	0.119	0.920	0.023	1.222	0.045	1.891	0.079	1.560	0.067	1.008	0.061	1.591	0.095	2.037	0.145	0.827	0.032	0.659	0.049	1.444	0.126
Ga	31.99	1.43	26.89	0.89	20.31	0.70	43.47	2.29	24.52	1.40	22.92	2.63	31.43	1.71	7.161	0.200	20.98	1.49	29.80	1.46	31.22	2.69
Gd	10.28	0.31	3.910	0.132	6.074	0.288	7.488	0.337	7.021	0.234	5.021	0.228	6.829	0.319	8.228	0.637	3.550	0.132	3.029	0.251	7.576	0.735
Ge	2.665	0.141	1.338	0.137	1.850	0.064	3.295	0.167	1.459	0.076	1.247	0.157	1.776	0.211	0.736	0.070	1.110	0.096	2.159	0.092	1.979	0.160
Hf	2.230	0.126	1.278	0.144	1.079	0.037	3.688	0.186	1.088	0.041	1.754	0.141	1.608	0.241	0.301	0.019	1.486	0.067	4.706	0.558	4.044	0.603
Hg	0.998	0.089	0.073	0.017	0.867	0.028	0.305	0.014	0.195	0.045	0.105	0.008	0.195	0.026	0.344	0.011	0.558	0.046	0.236	0.019	0.215	0.016
Ho	1.770	0.131	0.718	0.034	1.097	0.051	1.189	0.048	1.199	0.043	0.959	0.034	1.353	0.062	1.165	0.113	0.636	0.038	0.545	0.037	1.254	0.121
Ir	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---
La	24.58	0.97	16.75	0.96	17.16	0.85	34.09	1.45	34.35	0.88	21.22	1.36	31.32	2.61	42.71	3.53	18.92	0.65	16.88	0.89	31.86	2.92
Li	186.6	10.4	64.77	5.79	116.5	6.0	220.7	12.9	68.90	4.98	89.77	11.23	61.38	7.02	21.36	0.94	56.73	2.38	76.12	3.04	93.81	8.27
Lu	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Nb	5.030	0.309	4.919	0.584	4.814	0.262	9.677	0.463	7.227	0.637	4.624	0.380	7.811	1.179	2.590	0.247	7.228	0.480	6.782	0.299	8.158	0.775
Nd	31.07	0.86	15.84	0.79	19.49	1.27	34.86	1.62	33.54	0.92	22.85	1.22	30.04	2.56	40.75	2.93	16.92	0.76	15.20	0.99	33.56	3.11
Ni	59.01	2.13	104.3	4.5	31.92	0.56	69.63	2.90	57.68	2.88	26.70	2.85	122.7	10.2	115.9	2.8	61.15	3.02	59.30	2.95	55.30	4.16
Pb	205.8	12.0	38.79	3.71	98.08	3.83	160.2	10.1	76.63	3.11	106.5	7.3	89.74	8.93	149.5	5.3	170.9	8.8	544.3	24.5	650.5	74.8
Pd	0.170	0.010	0.146	0.009	0.091	0.005	0.232	0.024	0.112	0.008	0.120	0.013	0.150	0.018	0.131	0.008	0.177	0.014	0.207	0.045	0.158	0.009
Pr	6.980	0.167	4.021	0.197	4.476	0.244	8.623	0.320	8.077	0.325	5.390	0.249	7.058	0.464	10.16	0.76	4.555	0.160	3.873	0.224	8.244	0.757
Rb	390.3	13.5	217.3	9.1	168.1	5.7	373.3	18.6	155.6	14.4	153.1	15.9	230.5	28.3	81.70	5.29	137.0	9.5	244.2	11.8	252.6	24.4
Sb	17.17	0.65	2.997	0.290	7.741	0.193	9.846	0.268	3.511	0.068	6.008	0.442	5.650	0.175	16.16	0.95	5.388	0.213	46.86	2.87	20.64	2.58
Se	8.370	0.236	4.657	0.267	10.88	0.38	7.310	0.347	5.936	0.314	2.171	0.187	6.927	0.378	3.515	0.305	6.867	0.153	5.121	0.204	6.592	0.513
Sm	8.455	0.233	3.552	0.140	4.970	0.253	7.439	0.300	6.724	0.227	4.906	0.302	6.030	0.393	8.335	0.608	3.639	0.124	3.045	0.227	7.319	0.699
Sn	10.80	1.20	3.547	0.569	6.461	0.125	8.728	0.732	4.398	0.353	4.143	0.708	5.123	0.944	1.962	0.139	3.762	0.190	5.983	0.466	3.800	0.427
Sr	427.8	24.5	526.3	25.0	514.4	33.5	644.9	28.2	379.9	15.1	519.0	38.3	663.3	48.3	130.2	5.9	307.2	12.8	751.0	26.2	416.9	15.7
Ta	5.183	0.972	8.758	1.606	5.865	1.076	7.457	0.975	3.366	0.474	4.520	0.920	6.353	1.047	3.642	0.520	6.207	0.891	6.293	0.860	6.999	0.888
Te	0.104	0.020	0.156	0.045	0.060	0.000	0.060	0.000	0.100	0.019	0.060	0.000	0.244	0.032	0.144	0.039	0.060	0.000	0.060	0.000	0.060	0.000
Th	19.96	0.47	6.100	0.550	11.44	0.95	17.61	1.04	10.30	0.46	13.81	0.97	9.765	1.367	47.94	4.96	7.068	0.285	11.467	0.614	19.44	1.54
Tl	1.662	0.073	1.031	0.109	1.080	0.039	2.232	0.143	1.001	0.057	0.848	0.118	1.413	0.146	0.419	0.018	1.112	0.072	2.152	0.091	1.397	0.104
Tm	0.754	0.028	0.283	0.014	0.418	0.020	0.503	0.061	0.479	0.023	0.468	0.033	0.551	0.038	0.407	0.028	0.238	0.011	0.232	0.012	0.459	0.044
U	117.0	3.7	4.876	0.115	35.62	4.58	5.677	0.237	2.896	0.218	1.922	0.152	3.268	0.370	107.9	9.5	4.063	0.312	3.496	0.142	4.141	0.223
V	129.5	6.8	277.7	13.4	111.9	3.0	264.6	13.1	149.0	8.1	151.4	10.3	278.2	15.3	49.4	3.2	381.2	11.5	166.1	6.0	175.7	13.2
W	4.7	1.0	4.1	0.6	4.4	0.5	5.2	0.5	6.2	0.9	5.6	0.6	5.3	0.4	3.7	0.5	5.5	0.6	3.8	0.2	3.0	0.3
Y	44.63	1.56	19.96	0.87	25.75	1.28	26.48	1.26	29.37	0.94	22.47	1.57	39.83	1.60	29.76	2.21	15.00	0.71	12.84	0.92	30.69	2.84
Yb	4.843	0.129	1.859	0.103	2.683	0.135	2.924	0.127	3.050	0.083	3.078	0.128	3.590	0.205	2.770	0.205	1.527	0.060	1.527	0.076	2.907	0.276
Zr	64.23	2.90	39.72	4.57	29.04	1.42	88.20	5.05	31.33	1.34	45.25	4.83	47.84	5.80	12.46	0.70	40.23	1.90	66.94	2.40	57.18	4.24



La quantità di elementi estraibili è notevolmente variabile nei diversi suoli in relazione alle proprietà chimico-fisiche, al tipo di suolo in studio e alla forma in cui l'elemento è presente in quelle particolari condizioni ambientali e pedologiche.

Più interessanti delle concentrazioni assolute, risultano i dati relativi alla frazione percentuale di ogni elemento presente nelle 4 soluzioni estraenti rispetto al contenuto "pseudototale". La Tab. 4.3-11 riporta questi dati calcolati per ogni singolo vigneto mentre la Tab. 4.3-12 riporta i contenuti percentuali minimi, medi e massimi osservati considerando insieme tutti i campioni in studio.

L'estrazione con nitrato di ammonio 1M (metodo normato ISO/DIS 19730) è utilizzata in Germania come metodo ufficiale per la stima degli elementi in traccia disponibili nel suolo.

Negli 11 estratti è stata riscontrata una quantità di elementi minerali biodisponibili variabile tra lo 0.6 e il 3.2% rispetto alla somma degli elementi estraibili in acqua regia. Per Ba, Sr, Ca, K, Se e Na, è risultata mediamente solubilizzabile in  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  una frazione compresa tra 1 e 13% dello "pseudototale" mentre per Mg, Tl, Mo, Cu, Rb, Ag, Cd, Cs, Te, B, Sb, Eu, Mn, Hf, Zr, P, Li e U è stato estratto solo lo 0.1-1% della quantità dissolvibile in acqua regia (Tab. 4.3-11). La frazione percentuale (rispetto al contenuto "pseudototale") estraibile in  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  di Cd, Ho, Sr, Y, Ca, Mn e Na è risultata significativamente maggiore nei suoli acidi (test ANOVA e HSD di Tukey;  $p < 0.05$ ; Tab. 4.3-13).

Il metodo con acetato di ammonio tamponato a pH 7 è tra i più diffusamente utilizzati a livello internazionale per la determinazione delle principali basi di scambio (Ca, K, Mg e Na) del suolo: permette l'estrazione della frazione scambiabile ma determina anche una parziale solubilizzazione dei carbonati con conseguente sovrastima della concentrazione di cationi in suoli basici.

L'acetato di ammonio ha permesso, sui campioni in analisi, di estrarre per i diversi vigneti una quantità di elementi minerali variabile tra l'1 e il 6.4% rispetto alla rispettiva somma totale degli elementi solubilizzabili in acqua regia. In particolare risulta estraibile (media degli 11 vigneti, Tab. 4.3-12) una maggiore frazione di Ba, Cd, Ca, Se, Sr, W, Pd, Cu, Mo, K, Na, Mg, P, U e Tl (1-18.6%). Nell'estratto in acetato di ammonio sono stati rilevati rispetto al contenuto "pseudototale" frazioni percentuali medie di As, Eu, Sb, Rb, Mn, Cs, Ni, Pb, Gd, B, Co, Sm, Hf, Dy, Li, Y, Ho, Er, Nd, Zn, Pr, La, Tm, Yb, Ce, Ag, Ge, V e Be variabili tra lo 0.01 e lo 0.6% mentre gli altri elementi (Al, Au, Bi, Cr, Ga, Hg, Ir, Lu, Nb, Sn, Ta, Te, Th, Zr e Fe) non erano quantificabili nell'estratto o comunque erano presenti in quantità inferiore allo 0.01% del totale nel suolo. In suoli acidi, risulta estraibile con acetato di ammonio una maggior frazione di, Be, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Sr, Y, Yb, Ca e Na rispetto ai suoli basici (test ANOVA e HSD di Tukey;  $p < 0.05$ ; Tab. 4.3-13).

I metodi estrattivi del suolo che prevedono l'utilizzo di agenti chelanti quali il DTPA o l'EDTA permettono di stimare la frazione di elementi adsorbiti o complessati alla sostanza organica, occlusi in ossidi o associati ai minerali argillosi e sono in genere impiegati per la determinazione del contenuto disponibile di metalli pesanti (Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Cd). La soluzione di DTPA formulata da Lindsay e Norwell, (1978), a pH 7.3 e contenente  $\text{CaCl}_2$ , limita un'eccessiva dissoluzione del  $\text{CaCO}_3$  riducendo il rilascio di nutrienti in genere non assorbibili dalla pianta.

La somma degli elementi estraibili (al netto del Ca, la cui quantificazione è compromessa dalla presenza di  $\text{CaCl}_2$  nella soluzione estraente) mediante DTPA o EDTA rappresenta lo 0.03-5.6% della somma del contenuto "pseudototale". Più in dettaglio, l'utilizzo di agenti chelanti porta in soluzione una frazione mediamente superiore all'1% e fino al 33% di Cd, Pb, Pd, Y, Dy, Gd, Er, Ho, Yb, Eu, Tm, Sm, Se, Nd, Pr, La, Sr, Bi, Ni, Ge e Ce rispetto al contenuto "pseudototale" di questi elementi (Tab. 4.3-12). Ba, Hf, Sb, As, Th, Lu, Tl, U, Ta, V e Zr sono estratti in quantità compresa tra lo 0.1 e l'1% del totale (acqua regia) mentre gli altri elementi sono estratti in quantità minore. Come evidenziato in Tab. 4.3-13, molti elementi, tra cui Al, Be, Cs, Hf, Ni, Se, Sr, Th, Tl, U, Zr e le REEs eccetto La sono estratti in maggiori proporzioni in suoli acidi (test ANOVA e HSD di Tukey;  $p < 0.01$ ) che risultano spesso anche ricchi di sostanza organica (Tab. 4.2-4).

L'acido citrico, con i suoi 3 gruppi COOH, ha capacità complessante e azione chelante.

La somma degli elementi minerali estratti con questo metodo rappresenta lo 0.2-0.9% del contenuto "pseudototale" degli 11 suoli. La bassa capacità estrattiva è spiegabile dalla bassa concentrazione dell'acido organico scelta. Per quanto riguarda i singoli elementi minerali, rispetto al contenuto estratto in acqua regia, l'acido citrico estrae l'1-26% di Ta, Se, Mo, Hf, B, Na, Zr, Cu e quantità variabili tra 0.3 e 1% di tutti gli altri elementi (eccetto Lu, Ir e Au che non erano strumentalmente rilevabili, Tab. 4.3-12).

A differenza di quanto osservato per gli altri metodi estrattivi, la frazione di ogni elemento estraibile con acido citrico risulta spesso significativamente maggiore (ANOVA e test HSD di Tukey,  $p < 0.05$ ) nei suoli calcarei che negli acidi, in particolare per quanto riguarda Al, Ce, Cr, Cs, Ga, La, Nb, Rb, Tl, V, W, B, Fe e K (Tab. 4.3-13). Questo può forse essere dovuto alla capacità degli acidi diluiti di solubilizzare la frazione carbonatica.

In generale, considerando la somma degli elementi estraibili, la frazione disponibile equivale a meno del 5-10% del contenuto "pseudototale", similmente a quanto riportato in letteratura (Rao *et al.*, 2008).

**Tab. 4.3-11 Contenuto percentuale di ogni elemento minerale nelle 4 soluzioni estraenti rispetto al contenuto “psudototale” del suolo calcolato per gli 11 vigneti in studio**

vigneto	estraente	Ag	Al	As	Au	Ba	Be	Bi	Cd	Ce	Cr	Cs	Dy	Er	Eu	Ga	Gd	Ge	Hf	Hg	Ho	Ir	La	Li	Lu
beltrami	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	27.5	0.10	<0.01	7.54	<0.01	<0.01	0.30	0.02	0.02	0.87	<0.01	0.02	<0.01	0.24	<0.01	0.02	<0.01	0.02	0.10	<0.01
	NH <sub>4</sub> OAc	0.18	<0.01	0.13	<0.01	32.4	0.22	<0.01	24.8	0.06	<0.01	0.33	0.53	0.43	1.48	<0.01	0.69	0.08	0.31	<0.01	0.49	<0.01	0.22	0.12	<0.01
	DTPA/EDTA	<0.01	0.30	0.67	<0.01	16.2	0.94	1.86	61.8	2.82	0.07	0.14	20.7	17.8	16.7	0.13	18.1	1.91	4.69	<0.01	17.9	<0.01	7.53	0.09	<0.01
	acido citrico	0.41	0.34	0.49	<0.01	0.51	1.18	0.32	0.84	0.08	0.24	0.32	0.34	0.43	0.21	0.18	0.24	0.52	1.69	1.19	0.34	<0.01	0.07	0.31	<0.01
merli	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.80	<0.01	0.02	<0.01	12.2	0.04	<0.01	0.36	<0.01	<0.01	0.31	<0.01	0.01	0.12	<0.01	<0.01	<0.01	0.21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.19	<0.01
	NH <sub>4</sub> OAc	<0.01	<0.01	0.48	<0.01	20.1	<0.01	<0.01	10.8	0.03	<0.01	0.24	0.10	0.08	0.35	<0.01	0.15	<0.01	0.12	<0.01	0.09	<0.01	0.10	0.31	<0.01
	DTPA/EDTA	0.20	<0.01	0.26	<0.01	0.30	0.01	0.70	25.3	2.16	<0.01	<0.01	7.40	6.86	6.83	0.10	7.47	0.94	0.40	<0.01	6.90	<0.01	5.95	0.02	7.32
	acido citrico	0.58	0.47	0.65	<0.01	0.54	0.49	0.34	0.83	0.16	0.48	0.50	0.25	0.28	0.21	0.49	0.22	0.51	1.31	0.30	0.25	<0.01	0.18	0.42	<0.01
zanetti	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.72	<0.01	0.07	<0.01	10.2	0.02	<0.01	1.11	<0.01	<0.01	0.34	0.01	<0.01	0.39	<0.01	<0.01	<0.01	0.16	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.09	<0.01
	NH <sub>4</sub> OAc	0.16	<0.01	0.79	<0.01	14.4	0.07	<0.01	15.5	0.01	<0.01	0.28	0.13	0.10	0.73	<0.01	0.16	<0.01	0.17	<0.01	0.12	<0.01	0.04	0.15	<0.01
	DTPA/EDTA	<0.01	0.18	2.23	<0.01	7.53	0.61	3.20	63.3	1.65	0.15	0.15	16.6	15.0	10.8	0.17	14.0	1.36	2.59	<0.01	14.7	<0.01	4.36	0.11	<0.01
	acido citrico	0.99	0.24	0.92	<0.01	0.27	0.38	0.27	0.40	0.07	0.17	0.21	0.23	0.26	0.12	0.14	0.16	0.36	0.73	1.03	0.24	<0.01	0.05	0.21	<0.01
flessati	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.43	<0.01	0.02	<0.01	18.7	0.02	<0.01	0.98	<0.01	<0.01	0.20	<0.01	<0.01	0.12	<0.01	<0.01	<0.01	0.23	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.16	<0.01
	NH <sub>4</sub> OAc	<0.01	<0.01	0.39	<0.01	26.1	<0.01	<0.01	18.29	0.02	<0.01	0.19	0.10	0.08	0.35	<0.01	0.15	<0.01	0.14	<0.01	0.09	<0.01	0.06	0.22	<0.01
	DTPA/EDTA	0.04	<0.01	0.21	<0.01	0.49	<0.01	1.54	40.4	1.03	<0.01	0.00	6.20	5.80	5.61	0.08	6.31	1.27	0.73	<0.01	5.81	<0.01	3.30	0.04	6.97
	acido citrico	0.70	0.70	0.68	<0.01	0.68	0.62	0.46	0.60	0.12	0.42	0.71	0.25	0.31	0.20	0.46	0.19	1.02	3.76	0.90	0.27	<0.01	0.12	0.73	<0.01
gianordoli	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.51	<0.01	0.01	<0.01	11.5	0.02	<0.01	0.37	<0.01	<0.01	0.27	<0.01	<0.01	0.06	<0.01	<0.01	<0.01	0.20	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	<0.01
	NH <sub>4</sub> OAc	<0.01	<0.01	0.25	<0.01	16.8	<0.01	<0.01	8.69	0.01	<0.01	0.23	0.07	0.07	0.22	<0.01	0.11	<0.01	0.08	<0.01	0.07	<0.01	0.07	0.11	<0.01
	DTPA/EDTA	0.07	0.01	0.23	<0.01	0.17	0.01	0.62	29.6	0.96	<0.01	0.00	6.87	6.33	6.46	0.12	7.21	1.42	0.85	<0.01	6.14	<0.01	5.62	<0.01	<0.01
	acido citrico	0.52	0.38	0.42	<0.01	0.41	0.42	0.30	0.50	0.10	0.28	0.29	0.19	0.20	0.17	0.25	0.17	0.40	0.99	0.79	0.19	<0.01	0.12	0.28	<0.01
brugnara	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.45	<0.01	0.18	<0.01	18.9	0.03	<0.01	1.50	<0.01	<0.01	0.40	<0.01	0.01	0.18	<0.01	<0.01	<0.01	0.13	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.13	<0.01
	NH <sub>4</sub> OAc	<0.01	<0.01	1.49	<0.01	34.7	<0.01	<0.01	31.8	0.05	<0.01	0.28	0.22	0.18	0.79	0.01	0.27	<0.01	0.15	<0.01	0.20	<0.01	0.15	0.17	<0.01
	DTPA/EDTA	0.30	0.01	0.29	<0.01	0.77	0.01	0.77	26.3	0.29	0.01	<0.01	2.04	2.02	2.27	0.05	1.99	0.48	0.16	<0.01	1.95	<0.01	1.10	0.03	<0.01
	acido citrico	0.96	0.53	1.26	<0.01	1.03	0.46	0.31	0.42	0.10	0.29	0.51	0.19	0.26	0.20	0.37	0.15	0.46	1.03	0.49	0.21	<0.01	0.09	0.33	<0.01
miori	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.28	<0.01	0.09	<0.01	12.1	0.04	<0.01	0.49	<0.01	<0.01	0.26	<0.01	0.01	0.10	<0.01	<0.01	<0.01	0.33	<0.01	0.00	<0.01	<0.01	0.08	<0.01
	NH <sub>4</sub> OAc	<0.01	<0.01	1.11	<0.01	21.3	<0.01	<0.01	14.1	0.02	<0.01	0.23	0.07	0.07	0.28	<0.01	0.10	0.13	0.26	<0.01	0.07	<0.01	0.06	0.19	<0.01
	DTPA/EDTA	0.47	0.00	0.28	<0.01	0.42	0.01	0.81	25.1	1.35	0.01	0.00	4.67	4.80	4.03	0.13	4.65	1.23	0.65	<0.01	4.49	<0.01	3.88	0.01	3.63
	acido citrico	0.89	0.63	1.01	<0.01	0.73	0.70	0.49	0.31	0.18	0.56	0.56	0.31	0.29	0.23	0.60	0.23	0.75	2.37	0.50	0.27	<0.01	0.18	0.51	<0.01
baldessari	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.18	0.01	0.01	<0.01	6.81	0.14	<0.01	8.69	0.01	<0.01	0.54	0.03	0.03	0.08	<0.01	0.04	<0.01	0.43	<0.01	0.03	<0.01	0.08	0.06	<0.01
	NH <sub>4</sub> OAc	0.50	<0.01	0.33	<0.01	6.76	0.18	<0.01	18.5	0.12	<0.01	0.36	0.64	0.46	0.91	0.01	0.96	0.28	0.37	<0.01	0.55	<0.01	0.62	0.06	<0.01
	DTPA/EDTA	<0.01	0.22	1.11	<0.01	3.19	0.63	0.92	31.9	2.83	0.04	0.29	12.3	9.76	13.7	0.15	13.2	3.79	5.35	<0.01	10.0	<0.01	12.47	0.03	<0.01
	acido citrico	0.29	0.12	0.71	<0.01	0.12	0.69	0.19	0.67	0.08	0.05	0.11	0.17	0.17	0.13	0.04	0.14	0.17	0.60	0.90	0.17	<0.01	0.09	0.07	<0.01
folgheraiter	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.58	<0.01	0.21	<0.01	10.7	0.05	<0.01	0.50	<0.01	<0.01	0.49	0.01	0.01	0.08	<0.01	<0.01	<0.01	0.31	<0.01	0.01	<0.01	0.01	0.10	<0.01
	NH <sub>4</sub> OAc	<0.01	<0.01	2.55	<0.01	15.6	<0.01	<0.01	13.4	0.01	<0.01	0.28	0.08	0.08	0.24	0.01	0.11	<0.01	0.25	<0.01	0.07	<0.01	0.07	0.22	<0.01
	DTPA/EDTA	1.13	0.04	0.43	<0.01	0.44	0.04	1.44	42.4	1.34	0.03	0.03	7.33	6.53	8.06	0.20	7.78	1.71	0.60	1.15	6.71	<0.01	7.36	0.04	2.69
	acido citrico	1.76	0.62	1.82	<0.01	0.67	0.63	0.39	1.09	0.20	0.48	0.63	0.29	0.31	0.26	0.53	0.23	0.63	1.86	1.53	0.30	<0.01	0.19	0.54	<0.01
SM	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.51	<0.01	0.10	<0.01	12.6	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.42	<0.01	<0.01	0.17	<0.01	<0.01	0.05	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.19	<0.01
	NH <sub>4</sub> OAc	0.56	<0.01	1.36	<0.01	16.4	<0.01	<0.01	14.6	0.03	<0.01	0.46	0.14	0.12	0.43	<0.01	0.19	0.06	0.09	<0.01	0.14	<0.01	0.06	0.17	<0.01
	DTPA/EDTA	0.22	<0.01	0.14	<0.01	0.88	0.01	1.49	16.9	0.38	0.01	<0.01	1.86	2.01	1.25	0.02	1.51	0.41	0.02	<0.01	1.97	<0.01	0.71	0.07	2.36
	acido citrico	0.53	0.62	0.83	<0.01	0.69	0.70	0.41	0.54	0.08	0.36	0.60	0.16	0.15	0.09	0.44	0.11	0.71	2.13	0.61	0.18	<0.01	0.08	0.80	<0.01
MT	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.11	<0.01	0.02	<0.01	16.8	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.50	<0.01	<0.01	0.35	<0.01	<DL	0.04	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.13	<0.01
	NH <sub>4</sub> OAc	<0.01	<0.01	0.43	<0.01	17.7	<0.01	<0.01	12.03	0.02	<0.01	0.69	0.17	0.15	0.71	<0.01	0.23	0.07	0.06	<0.01	0.17	<0.01	0.11	0.12	<0.01
	DTPA/EDTA	0.08	0.01	0.18	<0.01	0.60	0.01	1.92	29.4	0.69	<0.01	<0.01	6.31	6.42	4.92	0.05	5.69	1.15	0.24	<0.01	6.26	<0.01	3.43	0.03	6.62
	acido citrico	0.33	0.52	0.44	<0.01	0.65	0.57	0.31	0.87	0.12	0.33	0.53	0.25	0.26	0.17	0.35	0.19	0.62	1.55	0.35	0.28	<0.01	0.11	0.50	<0.01

(continua)

**Tab. 4.3-11 (continua)**

vigneto	estraente	Nb	Nd	Ni	Pb	Pd	Pr	Rb	Sb	Se	Sm	Sn	Sr	Ta	Te	Th	Tl	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zr
beltrami	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	<0.01	<0.01	0.94	0.03	2.29	0.01	0.36	0.10	1.49	0.03	<0.01	27.7	<0.01	0.61	0.01	0.65	0.02	0.04	<0.01	<0.01	0.04	0.02	0.12
	NH <sub>4</sub> OAc	<0.01	0.30	0.77	0.31	7.41	0.22	0.28	0.28	6.68	0.47	<0.01	30.4	<0.01	<0.01	0.00	0.74	0.31	2.14	<0.01	2.58	0.63	0.29	<0.01
	DTPA/EDTA	<0.01	9.32	4.77	27.0	18.1	8.76	0.25	0.63	7.61	13.3	0.42	21.9	<0.01	<0.01	1.41	0.62	14.8	1.16	0.28	<0.01	24.8	14.8	2.30
	acido citrico	0.37	0.10	0.44	0.31	1.25	0.09	0.21	0.81	3.15	0.16	0.23	2.18	17.9	0.42	0.24	0.31	0.47	6.92	0.24	0.60	0.36	0.51	1.86
merli	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	0.43	0.17	1.92	0.01	<0.01	2.05	<0.01	<0.01	0.03	0.80	<0.01	0.40	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.18
	NH <sub>4</sub> OAc	<0.01	0.10	0.10	<0.01	4.14	0.09	0.36	0.41	7.53	0.13	<0.01	4.03	<0.01	<0.01	<0.01	1.01	0.05	3.32	0.02	7.90	0.12	0.05	<0.01
	DTPA/EDTA	<0.01	5.92	0.60	7.57	9.38	5.69	0.01	0.59	3.99	6.53	<0.01	0.72	1.25	<0.01	0.30	0.06	6.50	0.28	0.07	<0.01	10.58	6.57	<0.01
	acido citrico	0.54	0.17	0.43	0.31	0.89	0.19	0.46	0.96	2.97	0.19	0.30	0.34	46.8	0.40	0.23	0.47	0.29	0.53	0.58	1.25	0.26	0.30	1.64
zanetti	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	<0.01	<0.01	0.12	<0.01	<0.01	<0.01	0.33	0.13	2.44	0.01	<0.01	17.7	<0.01	1.80	0.01	0.64	0.01	0.06	0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.11
	NH <sub>4</sub> OAc	<0.01	0.06	0.26	0.20	4.39	0.05	0.26	0.30	8.19	0.11	<0.01	21.3	<0.01	<0.01	<0.01	0.77	0.07	0.42	0.02	1.84	0.14	0.07	<0.01
	DTPA/EDTA	<0.01	6.89	4.09	31.83	17.6	6.10	0.22	0.57	8.69	10.3	0.56	18.2	<0.01	<0.01	0.74	0.80	12.9	0.86	0.75	0.73	20.5	13.7	1.67
	acido citrico	0.29	0.07	0.31	0.22	0.55	0.06	0.14	0.61	3.97	0.11	0.14	1.87	15.1	<0.01	0.09	0.23	0.27	1.82	0.24	0.44	0.24	0.30	0.76
flessati	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	<0.01	<0.01	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	0.36	0.22	1.28	<0.01	<0.01	5.68	<0.01	1.80	0.01	0.62	<0.01	0.11	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.15
	NH <sub>4</sub> OAc	<0.01	0.09	0.14	0.80	4.65	0.07	0.32	0.62	7.08	0.12	<0.01	10.33	<0.01	<0.01	<0.01	0.64	0.06	0.88	<0.01	2.92	0.11	0.05	<0.01
	DTPA/EDTA	<0.01	3.93	0.62	18.92	10.7	3.79	0.01	0.40	3.58	5.25	<0.01	1.79	1.26	<0.01	0.13	0.08	5.49	0.03	0.03	<0.01	8.89	5.56	0.40
	acido citrico	0.72	0.13	0.36	0.27	1.70	0.13	0.51	1.25	3.93	0.16	0.47	0.92	54.7	<0.01	0.22	0.63	0.37	0.41	0.50	0.94	0.27	0.35	2.89
gianordoli	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	0.38	0.08	1.99	<0.01	<0.01	9.60	<0.01	0.61	0.01	0.65	0.01	0.11	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.12
	NH <sub>4</sub> OAc	<0.01	0.08	0.04	<0.01	3.39	0.07	0.31	0.23	8.20	0.09	<0.01	12.2	<0.01	<0.01	<0.01	0.74	0.04	0.42	<0.01	5.36	0.07	0.05	<0.01
	DTPA/EDTA	<0.01	5.50	0.33	6.48	12.0	5.76	0.01	0.37	5.71	6.35	<0.01	2.61	0.57	<0.01	0.12	0.09	5.64	0.03	0.04	<0.01	9.37	5.99	0.30
	acido citrico	0.22	0.13	0.31	0.32	0.74	0.12	0.23	0.55	3.49	0.14	0.18	1.22	9.56	0.34	0.11	0.31	0.21	0.23	0.31	0.65	0.19	0.22	0.87
brugnara	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	<0.01	<0.01	0.09	<0.01	<0.01	<0.01	0.47	0.37	0.99	0.01	<0.01	4.60	<0.01	<0.01	0.01	1.18	0.01	0.07	0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.10
	NH <sub>4</sub> OAc	<0.01	0.20	0.35	0.56	4.48	0.14	0.39	0.64	11.7	0.22	<0.01	11.0	<0.01	<0.01	0.01	1.36	0.13	1.24	0.04	1.77	0.23	0.12	<0.01
	DTPA/EDTA	<0.01	1.32	0.44	9.10	3.80	1.21	0.03	0.43	5.03	1.63	<0.01	1.91	<0.01	<0.01	0.11	0.18	1.94	0.02	0.11	<0.01	2.91	2.04	0.22
	acido citrico	0.31	0.11	0.45	0.42	0.65	0.10	0.43	1.18	3.53	0.13	0.24	0.86	19.0	<0.01	0.16	0.54	0.31	0.16	0.44	0.57	0.22	0.34	0.93
miori	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	<0.01	<0.01	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	0.67	0.34	1.76	<0.01	<0.01	1.43	<0.01	0.26	0.02	0.80	<0.01	0.19	0.01	<0.01	0.00	<0.01	0.19
	NH <sub>4</sub> OAc	<0.01	0.07	0.18	0.07	8.21	0.06	0.55	0.88	9.11	0.08	<0.01	3.57	<0.01	<0.01	0.00	1.08	0.05	3.11	0.04	3.56	0.08	0.05	<0.01
	DTPA/EDTA	<0.01	3.52	0.58	8.96	13.78	3.48	0.02	0.59	4.73	3.91	<0.01	0.46	<0.01	<0.01	0.09	0.08	4.50	0.09	0.09	<0.01	6.94	4.96	<0.01
	acido citrico	0.69	0.18	0.58	0.41	0.93	0.19	0.52	1.28	3.51	0.20	0.34	0.23	21.5	0.43	0.28	0.57	0.30	0.52	0.76	0.82	0.27	0.34	1.88
baldessari	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	<0.01	0.04	2.11	0.10	6.26	0.04	0.65	0.09	0.26	0.03	<0.01	16.1	<0.01	<0.01	0.01	0.70	0.03	0.05	<0.01	<0.01	0.06	0.03	0.25
	NH <sub>4</sub> OAc	<0.01	0.66	1.73	0.90	14.2	0.56	0.57	0.16	3.55	0.76	<0.01	17.8	<0.01	<0.01	0.03	0.68	0.32	2.78	<0.01	3.58	0.77	0.30	<0.01
	DTPA/EDTA	<0.01	11.0	5.85	20.2	22.92	11.0	0.53	1.38	7.30	11.8	0.08	10.7	<0.01	<0.01	1.71	0.55	7.65	1.13	0.15	<0.01	14.58	8.03	1.37
	acido citrico	0.16	0.10	0.36	0.16	0.83	0.10	0.09	0.74	1.56	0.12	0.04	1.08	10.3	0.38	0.32	0.11	0.18	6.14	0.08	0.41	0.19	0.22	0.77
folgheraiter	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	<0.01	<0.01	0.06	<0.01	<0.01	<0.01	0.53	0.23	2.37	0.01	<0.01	3.50	<0.01	0.74	0.03	1.41	0.02	0.05	0.02	<0.01	0.01	<0.01	0.17
	NH <sub>4</sub> OAc	<0.01	0.09	0.13	0.50	4.63	0.07	0.41	0.45	8.72	0.10	<0.01	5.08	<0.01	<0.01	0.01	1.34	0.06	0.25	0.11	4.17	0.09	0.06	<0.01
	DTPA/EDTA	<0.01	6.83	1.61	16.6	15.35	6.73	0.04	0.45	4.14	7.12	0.02	1.32	0.31	<0.01	0.12	0.30	6.18	0.04	0.28	<0.01	11.05	5.98	0.31
	acido citrico	0.61	0.18	0.61	0.44	1.17	0.20	0.52	0.86	3.96	0.21	0.30	0.61	16.4	<0.01	0.22	0.70	0.32	0.21	0.80	1.37	0.31	0.32	1.21
SM	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	<0.01	<0.01	0.07	<0.01	<0.01	<0.01	0.55	0.43	2.08	<0.01	<0.01	1.33	<0.01	0.93	<0.01	1.05	0.01	0.17	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.06
	NH <sub>4</sub> OAc	<0.01	0.09	0.56	1.86	2.78	0.07	0.35	0.77	13.4	0.12	<0.01	2.43	<0.01	<0.01	0.01	1.77	0.13	1.93	0.01	8.55	0.09	0.08	<0.01
	DTPA/EDTA	<0.01	0.85	1.17	17.7	3.57	0.76	0.02	0.43	3.02	1.06	<0.01	0.55	8.54	<0.01	0.10	0.13	2.02	0.06	0.09	<0.01	2.59	2.16	<0.01
	acido citrico	0.69	0.08	0.47	0.29	0.93	0.08	0.43	1.40	4.06	0.09	0.40	0.35	84.7	<0.01	0.20	0.66	0.24	0.29	0.42	1.50	0.18	0.27	1.24
MT	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.44	0.14	2.22	0.01	<0.01	1.41	<0.01	0.72	<0.01	0.95	0.01	0.14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.04
	NH <sub>4</sub> OAc	<0.01	0.13	0.13	1.10	2.00	0.11	0.29	0.43	12.8	0.17	<0.01	1.42	<0.01	<0.01	<0.01	1.53	0.13	0.62	<0.01	5.88	0.11	0.10	<0.01
	DTPA/EDTA	<0.01	3.81	1.37	19.01	5.19	3.75	0.01	0.30	3.53	4.58	<0.01	0.44	9.23	<0.01	0.18	0.13	6.03	0.06	0.06	<0.01	7.80	6.28	<0.01
	acido citrico	0.39	0.13	0.41	0.19	0.58	0.13	0.40	0.78	4.02	0.16	0.21	0.32	88.9	<0.01	0.23	0.55	0.31	0.30	0.38	0.59	0.25	0.34	0.80

(continua)

Tab. 4.3-11 (continua)

vigneto	estraente	B	Ca	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	P	Zn
beltrami	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.17	51.23	0.20	0.27	<0.01	0.50	3.60	1.88	<0.01	1.90	0.06	1.75
	NH <sub>4</sub> OAc	<0.01	55.99	0.10	3.54	<0.01	0.55	3.47	0.66	2.28	1.77	0.42	0.59
	DTPA/EDTA	<0.01	0.06	<0.01	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
	acido citrico	0.75	3.89	0.25	2.34	0.27	0.33	0.64	0.44	0.74	1.50	1.28	0.45
merli	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.20	0.68	0.06	0.69	<0.01	2.22	0.54	0.07	1.12	0.81	0.06	<0.01
	NH <sub>4</sub> OAc	0.82	2.72	0.24	2.06	<0.01	2.46	0.86	0.19	2.56	0.99	0.75	<0.01
	DTPA/EDTA	<0.01	nd	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	acido citrico	1.47	0.18	0.25	0.86	0.41	1.18	0.29	0.15	3.56	0.88	0.44	0.49
zanetti	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.13	37.59	0.07	0.26	<0.01	0.62	3.93	0.40	0.75	2.59	0.45	0.23
	NH <sub>4</sub> OAc	0.09	51.38	0.10	2.22	<0.01	0.65	4.38	0.31	4.00	2.53	3.75	0.61
	DTPA/EDTA	<0.01	0.06	<0.01	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01	0.03	0.02
	acido citrico	0.68	4.91	0.21	0.91	0.16	0.26	0.92	0.26	5.07	2.06	3.38	0.26
flessati	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.06	3.50	0.05	0.82	<0.01	1.57	0.82	0.13	2.01	1.55	0.02	0.05
	NH <sub>4</sub> OAc	0.21	8.39	0.12	4.16	<0.01	1.80	1.07	0.14	3.70	1.87	0.34	<0.01
	DTPA/EDTA	<0.01	nd	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	acido citrico	1.32	0.65	0.29	0.85	0.39	1.04	0.33	0.13	8.37	1.64	0.37	0.47
gianordoli	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.31	18.8	0.05	0.48	<0.01	1.84	1.57	0.04	0.41	1.51	0.04	<0.01
	NH <sub>4</sub> OAc	1.75	34.1	0.10	1.27	<0.01	2.02	2.22	0.08	1.46	1.60	0.37	<0.01
	DTPA/EDTA	<0.01	nd	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	acido citrico	2.05	3.78	0.21	0.73	0.22	0.65	0.59	0.13	2.32	1.23	0.36	0.29
brugnara	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.21	2.23	0.07	1.59	<0.01	2.97	0.67	0.19	1.60	1.00	0.49	0.10
	NH <sub>4</sub> OAc	0.26	10.65	0.41	13.4	<0.01	3.42	1.02	1.88	2.48	1.20	3.41	1.85
	DTPA/EDTA	<0.01	nd	<0.01	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
	acido citrico	1.09	0.54	0.29	1.40	0.29	1.78	0.31	0.17	2.46	0.99	1.87	0.46
miori	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.36	0.90	0.07	0.92	<0.01	3.14	0.76	0.14	3.25	0.97	0.22	<0.01
	NH <sub>4</sub> OAc	1.49	2.96	0.27	6.31	<0.01	3.42	1.27	0.47	5.31	1.18	2.56	<0.01
	DTPA/EDTA	<0.01	nd	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
	acido citrico	1.99	0.20	0.35	0.83	0.52	1.58	0.55	0.18	5.77	0.94	1.02	0.65
baldessari	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.32	26.4	1.37	0.90	<0.01	1.28	1.02	1.52	<0.01	4.59	0.05	6.76
	NH <sub>4</sub> OAc	<0.01	31.1	0.23	7.86	<0.01	1.41	0.99	0.33	3.49	4.78	0.66	5.41
	DTPA/EDTA	<0.01	0.03	<0.01	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02
	acido citrico	0.79	2.04	0.23	3.04	0.10	0.51	0.15	0.21	1.76	3.37	1.59	0.72
folgheraiter	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.34	0.70	0.09	0.78	<0.01	2.93	0.41	0.29	0.76	1.42	0.20	<0.01
	NH <sub>4</sub> OAc	1.89	1.32	0.19	2.22	<0.01	2.99	0.72	0.31	1.16	1.49	2.18	<0.01
	DTPA/EDTA	<0.01	nd	<0.01	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
	acido citrico	2.32	0.14	0.36	1.15	0.43	1.51	0.16	0.29	1.74	1.20	1.29	0.95
SM	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.11	0.99	0.06	0.97	<0.01	1.51	0.24	0.07	3.18	0.40	0.26	<0.01
	NH <sub>4</sub> OAc	0.14	4.59	0.45	8.24	<0.01	1.65	0.41	0.57	4.89	0.56	2.56	2.35
	DTPA/EDTA	<0.01	nd	0.00	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	acido citrico	1.40	0.21	0.24	1.06	0.33	1.10	0.11	0.12	6.45	0.59	1.24	0.56
MT	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.17	2.44	0.04	0.38	<0.01	1.07	0.76	0.01	0.61	0.72	0.07	<0.01
	NH <sub>4</sub> OAc	0.51	5.12	0.16	0.69	<0.01	1.34	1.12	0.25	2.18	0.77	0.83	0.62
	DTPA/EDTA	<0.01	nd	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	acido citrico	1.55	0.44	0.26	0.68	0.29	0.69	0.28	0.15	4.37	0.88	0.59	0.35

**Tab. 4.3-12 Contenuto percentuale di ogni elemento minerale e somma degli elementi biodisponibili nelle 4 soluzioni estraenti rispetto al contenuto “pseudototale” del suolo. Sono riportati i valori minimi, medi e massimi calcolati utilizzando i dati della Tab. 4.3-11 (N=11 per ogni metodo estrattivo)**

estraente		Ag	Al	As	Au	Ba	Be	Bi	Cd	Ce	Cr	Cs	Dy	Er	Eu	Ga	Gd	Ge	Hf	Hg	Ho	Ir	La	Li	Lu	
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	6.81	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.20	<0.01	<0.01	0.06	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	<0.01
	media geom.	0.37	<0.01	0.04	<0.01	13.4	0.03	<0.01	0.43	<0.01	<0.01	0.35	<0.01	<0.01	0.16	<0.01	<0.01	<0.01	0.15	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.10	<0.01
	max	1.58	<0.01	0.21	<0.01	27.5	0.14	<0.01	8.69	0.01	<0.01	0.54	0.03	0.03	0.87	<0.01	0.04	0.05	0.43	<0.01	0.03	<0.01	0.08	0.19	<0.01	<0.01
NH <sub>4</sub> OAc	min	<0.01	<0.01	0.13	<0.01	6.76	<0.01	<0.01	8.69	<0.01	<0.01	0.19	0.07	0.07	0.22	<0.01	0.10	<0.01	0.06	<0.01	0.07	<0.01	0.04	0.06	<0.01	<0.01
	media geom.	0.02	<0.01	0.60	<0.01	18.6	0.01	<0.01	15.6	0.03	<0.01	0.30	0.15	0.13	0.49	<0.01	0.21	0.02	0.16	<0.01	0.14	<0.01	0.10	0.15	<0.01	<0.01
	max	0.56	<0.01	2.55	<0.01	34.7	0.22	<0.01	31.8	0.12	<0.01	0.69	0.64	0.46	1.48	0.01	0.96	0.28	0.37	<0.01	0.55	<0.01	0.62	0.31	<0.01	<0.01
DTPA/EDTA	min	<0.01	<0.01	0.14	<0.01	0.17	<0.01	0.62	16.9	0.29	<0.01	<0.01	1.86	2.01	1.25	0.02	1.51	0.41	0.02	<0.01	1.95	<0.01	0.71	<0.01	<0.01	
	media geom.	0.07	0.02	0.37	<0.01	0.97	0.03	1.23	33.1	1.13	0.01	0.01	6.63	6.22	5.86	0.09	6.37	1.21	0.61	<0.01	6.14	<0.01	3.93	0.03	0.20	
	max	1.13	0.30	2.23	<0.01	16.2	0.94	3.20	63.3	2.83	0.15	0.29	20.7	17.8	16.7	0.20	18.1	3.79	5.35	1.15	17.9	<0.01	12.5	0.11	7.32	
acido citrico	min	0.29	0.12	0.42	<0.01	0.12	0.38	0.19	0.31	0.07	0.05	0.11	0.16	0.15	0.09	0.04	0.11	0.17	0.60	0.30	0.17	<0.01	0.05	0.07	<0.01	
	media geom.	0.63	0.43	0.76	<0.01	0.51	0.59	0.34	0.60	0.11	0.29	0.40	0.23	0.26	0.17	0.29	0.18	0.51	1.44	0.70	0.24	<0.01	0.11	0.36	<0.01	
	max	1.76	0.70	1.82	<0.01	1.03	1.18	0.49	1.09	0.20	0.56	0.71	0.34	0.43	0.26	0.60	0.24	1.02	3.76	1.53	0.34	<0.01	0.19	0.80	<0.01	

estraente		Nb	Nd	Ni	Pb	Pd	Pr	Rb	Sb	Se	Sm	Sn	Sr	Ta	Te	Th	Tl	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zr	
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	min	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.33	0.08	0.26	<0.01	<0.01	1.33	<0.01	<0.01	<0.01	0.62	<0.01	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.04
	media geom.	<0.01	<0.01	0.07	<0.01	0.02	<0.01	0.46	0.18	1.50	<0.01	<0.01	4.89	<0.01	0.20	0.01	0.83	<0.01	0.10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.12
	max	<0.01	0.04	2.11	0.10	6.26	0.04	0.67	0.43	2.44	0.03	<0.01	27.7	<0.01	1.80	0.03	1.41	0.03	0.40	0.02	<0.01	0.06	0.03	0.25	0.25
NH <sub>4</sub> OAc	min	<0.01	0.06	0.04	<0.01	2.00	0.05	0.26	0.16	3.55	0.08	<0.01	1.42	<0.01	<0.01	<0.01	0.64	0.04	0.25	<0.01	1.77	0.07	0.05	<0.01	<0.01
	media geom.	<0.01	0.12	0.23	0.22	4.76	0.10	0.36	0.41	8.34	0.16	<0.01	7.47	<0.01	<0.01	<0.01	1.00	0.10	1.12	0.01	3.85	0.15	0.09	<0.01	<0.01
	max	<0.01	0.66	1.73	1.86	14.2	0.56	0.57	0.88	13.4	0.76	<0.01	30.4	<0.01	<0.01	0.03	1.77	0.32	3.32	0.11	8.55	0.77	0.30	<0.01	<0.01
DTPA/EDTA	min	<0.01	0.85	0.33	6.48	3.57	0.76	<0.01	0.30	3.02	1.06	<0.01	0.44	<0.01	<0.01	0.09	0.06	1.94	0.02	0.03	<0.01	2.59	2.04	<0.01	<0.01
	media geom.	<0.01	4.30	1.22	14.8	10.2	4.13	0.03	0.51	4.92	5.21	0.02	2.13	0.12	<0.01	0.24	0.18	5.67	0.12	0.11	<0.01	8.95	5.89	0.11	<0.01
	max	<0.01	11.0	5.85	31.8	22.9	11.0	0.53	1.38	8.69	13.3	0.56	21.9	9.23	<0.01	1.71	0.80	14.8	1.16	0.75	0.73	24.8	14.8	2.30	<0.01
acido citrico	min	0.16	0.07	0.31	0.16	0.55	0.06	0.09	0.55	1.56	0.09	0.04	0.23	9.56	<0.01	0.09	0.11	0.18	0.16	0.08	0.41	0.18	0.22	0.76	<0.01
	media geom.	0.41	0.12	0.42	0.29	0.88	0.12	0.31	0.91	3.37	0.15	0.22	0.71	25.83	0.04	0.20	0.41	0.29	0.63	0.37	0.76	0.24	0.31	1.23	<0.01
	max	0.72	0.18	0.61	0.44	1.70	0.20	0.52	1.40	4.06	0.21	0.47	2.18	88.9	0.43	0.32	0.70	0.47	6.92	0.80	1.50	0.36	0.51	2.89	<0.01

estraente		B	Ca	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	P	Zn	somma%
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	min	0.06	0.68	0.04	0.26	<0.01	0.50	0.24	<0.01	<0.01	0.40	0.02	<0.01	
	media geom.	0.19	4.23	0.09	0.64	<0.01	1.53	0.92	0.16	0.70	1.29	0.10	0.04	1.7
	max	0.36	51.2	1.37	1.59	<0.01	3.14	3.93	1.88	3.25	4.59	0.49	6.76	
NH <sub>4</sub> OAc	min	<0.01	1.32	0.10	0.69	<0.01	0.55	0.41	0.08	1.16	0.56	0.34	<0.01	
	media geom.	0.21	9.66	0.19	3.41	<0.01	1.70	1.26	0.33	2.76	1.44	1.13	0.10	3.4
	max	1.89	56.0	0.45	13.4	<0.01	3.42	4.38	1.88	5.31	4.78	3.75	5.41	
DTPA/EDTA	min	<0.01	nd	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
	media geom.	<0.01	nd	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.2
	max	<0.01	nd	<0.01	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01	0.03	0.02	
acido citrico	min	0.68	0.14	0.21	0.68	0.10	0.26	0.11	0.12	0.74	0.59	0.36	0.26	
	media geom.	1.30	0.71	0.26	1.11	0.28	0.82	0.32	0.19	3.17	1.24	0.97	0.48	0.5
	max	2.32	4.91	0.36	3.04	0.52	1.78	0.92	0.44	8.37	3.37	3.38	0.95	

**Tab. 4.3-13 Contenuto percentuale di ogni elemento nel suolo estratto con 4 diverse soluzioni estraenti rispetto al contenuto “pseudototale” nei suoli con pH acido, nei suoli calcarei e “moderatamente” calcarei. Sono riportate le differenze al test ANOVA e HSD di Tukey per N diseguali. Legenda come in Tab. 4.2-1. Per contenuto “totale” si intende in questa sede la quantità estraibile in acqua regia**

vigneto	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 1M				NH <sub>4</sub> OAc 1M pH 7				DTPA/EDTA				acido citrico 0.1mM											
	suolo acido % sul "totale"	suolo calcareo % sul "totale"	suolo "mod." calcareo % sul "totale"	sign.	suolo acido % sul "totale"	suolo calcareo % sul "totale"	suolo "mod." calcareo % sul "totale"	sign.	suolo acido % sul "totale"	suolo calcareo % sul "totale"	suolo "mod." calcareo % sul "totale"	sign.	suolo acido % sul "totale"	suolo calcareo % sul "totale"	suolo "mod." calcareo % sul "totale"	sign.								
Ag	0.16	0.95	0.43		0.24	0.02	<0.01		<0.01	0.39	0.09		0.49	0.84	0.58									
Al	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01	<0.01		0.22	a	<0.01	b	<0.01	b ***	0.22	a	0.52	a **						
As	0.02	0.08	0.03		0.32	1.17	<0.01		1.18	a	0.26	b	0.22	b *	0.68		1.00	0.63						
Au	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01						
Ba	12.41	11.87	16.16		14.66	18.17	22.77		7.30	a	0.47	b	0.44	b *	0.25		0.65	0.66						
Be	0.06	0.02	0.02		0.14	a	<0.01	b	<0.01	b **	0.71	a	0.01	b	<0.01	b ***	0.68	0.62	0.51					
Bi	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01	<0.01		1.76		1.05	b	1.09		0.26		0.41	0.34						
Cd	4.17	a	0.14	b	0.23	b *	19.25	13.12	15.71		49.97		25.95		31.03		0.61	0.63	0.58					
Ce	<0.01	<0.01	<0.01		0.04		0.02		0.02		2.36	a	1.11	ab	0.67	b *	0.08	b	0.15	a	0.11	ab *		
Cr	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01	<0.01		0.08	a	<0.01	b	<0.01	b *	0.13	b	0.46	a	0.33	ab **				
Cs	0.38	0.36	0.32		0.32		0.29		0.30		0.18	a	<0.01	b	<0.01	b ***	0.20	b	0.57	a	0.49	a *		
Dy	0.01	<0.01	<0.01		0.35	a	0.10	b	0.13	ab *	16.18	a	4.66	b	4.84	b **	0.24		0.24	0.22				
Er	0.01	<0.01	<0.01		0.28	a	0.09	b	0.11	ab *	13.76	a	4.56	b	4.67	b **	0.27		0.25	0.25				
Eu	0.30	0.11	0.15		1.00	a	0.32	b	0.46	ab *	13.54	a	4.08	b	4.49	b **	0.15		0.18	0.18				
Ga	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01	<0.01		0.15		0.09		0.07		0.10	c	0.51	a	0.35	b ***				
Gd	0.02	<0.01	<0.01		0.47	a	0.13	b	0.18	b *	14.94	a	4.49	b	4.76	b **	0.18		0.19	0.18				
Ge	<0.01	<0.01	<0.01		0.05		0.02		<0.01		2.14		0.95		1.00		0.32		0.64	0.58				
Hf	0.25	0.14	0.10		0.27		0.16		0.10		4.02	a	0.23	b	0.39	b ***	0.91		1.87	1.56				
Hg	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01	<0.01		<0.01		<0.01		0.02		<0.01		1.04		0.61	0.59				
Ho	0.02	a	<0.01	b	<0.01	b *	0.32	a	0.09	b	0.12	ab *	13.83	a	4.50	b	4.56	b **	0.24	0.25	0.24			
Ir	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01	<0.01		<0.01		<0.01		<0.01		<0.01		<0.01		<0.01	<0.01				
La	0.02	<0.01	<0.01		0.18		0.07		0.09		7.43		3.31		2.89		0.07	b	0.15	a	0.11	ab *		
Li	0.08	0.13	0.09		0.10		0.21		0.15		0.07		0.03		0.02		0.17		0.55	0.43				
Lu	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01	<0.01		<0.01		<0.01		3.60		0.18		<0.01		<0.01	<0.01				
Nb	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01	<0.01		<0.01		<0.01		<0.01		<0.01		0.26	b	0.63	a	0.37	ab *		
Nd	<0.01	<0.01	<0.01		0.23		0.08		0.12		8.92	a	3.31	ab	3.23	b *	0.09		0.14	0.12				
Ni	0.62	0.04	0.03		0.70		0.19		0.13		4.85	a	0.90	b	0.59	b ***	0.37	b	0.51	a	0.38	b *		
Pb	0.02	<0.01	<0.01		0.39		0.13		0.22		25.89	a	11.88	b	12.07	b *	0.22		0.36	0.29				
Pd	0.42	<0.01	<0.01		7.73		4.57		3.45		19.41	a	9.18	ab	7.08	b *	0.83		0.97	0.83				
Pr	0.01	<0.01	<0.01		0.18		0.07		0.09		8.39	a	3.17	b	3.15	b *	0.08		0.16	0.12				
Rb	0.42	0.54	0.41		0.35		0.41		0.33		0.31	a	0.02	b	0.01	b **	0.14	b	0.48	a	0.38	a **		
Sb	0.11	0.27	0.18		0.23		0.59		0.44		0.79		0.51		0.37		0.72		1.10	0.89				
Se	0.98	2.02	1.54		5.79		9.47		9.66		7.84	a	3.92	b	4.37	b ***	2.69		3.60	3.73				
Sm	0.02	<0.01	<0.01		0.34		0.11		0.14		11.71	a	3.72	b	3.98	b **	0.13		0.16	0.15				
Sn	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01	<0.01		<0.01		0.26	a	<0.01	b	<0.01	b *	0.11		0.33	0.26				
Sr	19.92	a	1.92	b	4.34	b ***	22.59	a	3.65	b	6.67	b **	16.23	a	0.70	b	1.41	b ***	1.64	a	0.36	b	0.75	ab **
Ta	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01	<0.01	<0.01		<0.01		<0.01		0.36		0.43		14.05		34.36	30.65				
Te	0.18	<0.01	0.17		<0.01	<0.01	<0.01		<0.01		<0.01		<0.01		<0.01		0.09		0.05	0.01				
Th	<0.01	0.02	<0.01		<0.01	<0.01	<0.01		<0.01		1.22	a	0.13	b	0.13	b ***	0.19		0.23	0.17				
Tl	0.66	0.99	0.82		0.73		1.27		1.00		0.65	a	0.12	b	0.11	b ***	0.20	b	0.60	a	0.49	a **		
Tm	0.02	<0.01	<0.01		0.19		0.07		0.08		11.35	a	4.37	b	4.36	b *	0.28		0.28	0.30				
U	0.05	0.16	0.10		1.36		1.49		0.73		1.04	a	0.09	b	0.03	b ***	4.26	a	0.36	b	0.26	b **		
V	<0.01	0.01	<0.01		<0.01	<0.01	<0.01		<0.01		0.32		0.11		0.05		0.17	b	0.62	a	0.40	ab **		
W	<0.01	<0.01	<0.01		2.57		5.63		3.57		0.03		<0.01		<0.01		0.48	b	1.20	a	0.67	b **		
Y	0.03	a	<0.01	b	<0.01	b **	0.41	a	0.09	b	0.12	ab *	19.50	a	6.77	b	6.59	b **	0.25	0.25	0.23			
Yb	0.01	<0.01	<0.01		0.18	a	0.06	b	0.07	b *	11.77	a	4.53	b	4.55	b **	0.32		0.30	0.31				
Zr	0.15	0.14	0.09		<0.01	<0.01	<0.01		<0.01		1.74	a	0.01	b	0.11	b ***	1.03		1.47	1.17				

(continua)

**Tab. 4.3-13 (continua)**

vigneto	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 1M				NH <sub>4</sub> OAc 1M pH 7				DTPA/EDTA				acido citrico 0.1mM							
	suolo acido % sul "totale"	suolo calcareo % sul "totale"	suolo "mod." calcareo % sul "totale"	sign.	suolo acido % sul "totale"	suolo calcareo % sul "totale"	suolo "mod." calcareo % sul "totale"	sign.	suolo acido % sul "totale"	suolo calcareo % sul "totale"	suolo "mod." calcareo % sul "totale"	sign.	suolo acido % sul "totale"	suolo calcareo % sul "totale"	suolo "mod." calcareo % sul "totale"	sign.				
B	0.19	0.23	0.16		0.01	0.75	0.47		<0.01	<0.01	<0.01		0.73	b	1.75	a	1.46	b	*	
Ca	37.06	a	0.81	b	4.35	b	11.17	b	**	0.05	nd	nd		3.39	a	0.18	b	0.87	ab	*
Co	0.27		0.07		0.13	0.27	0.17			<0.01	<0.01	<0.01		0.23		0.30		0.26		
Cu	0.40		0.83		0.70		2.64			0.05	a	0.03	b	0.03	b	**		0.87		
Fe	<0.01		<0.01		<0.01		<0.01			<0.01		<0.01		0.16	b	0.42	a	0.29	ab	**
K	0.73	b	2.36	a	1.74	ab	2.02	a	*	0.80	b	2.54	a	2.02	ab	*		0.96	ab	*
Mg	2.43	a	0.45	b	0.90	ab	1.28			2.47		1.28		<0.01		0.23		0.36		
Mn	1.04	a	0.12	b	0.05	b	0.27			0.41		0.36		<0.01		0.17		0.14		
Mo	0.06		1.72		0.95		2.32			3.17		2.96		<0.01		1.88		3.80		
Na	2.83	a	0.82	b	1.14	b	1.29	ab	*	2.78	a	0.99	b	1.29	ab	*		1.15	ab	*
P	0.11		0.16		0.07		0.77			1.02		1.81		<0.01		0.92		0.61		
Zn	1.39		<0.01		0.02		0.07			1.25		0.07		0.01	a	<0.01	b	<0.01	b	*
														0.44		0.64		0.39		



#### 4.4. CONTENUTO DI ELEMENTI MINERALI NELL'ACQUA DEL SUOLO

I lisimetri sono ampiamente impiegati in studi geochimici e ambientali allo scopo di determinare il comportamento di vari elementi o composti nel suolo. Permettono infatti di ottenere utili informazioni sulla solubilità, mobilità, lisciviazione in profondità, biodisponibilità degli analiti di interesse in relazione alle caratteristiche del suolo.

Il campionamento della soluzione del suolo a 3 diverse profondità mediante lisimetri è stato predisposto mensilmente da maggio a ottobre (6 date di campionamento). Tuttavia, in numerosi casi, le condizioni di scarsa disponibilità idrica associate alla buona permeabilità e profondità del suolo, hanno impedito di raccogliere una quantità di soluzione del suolo sufficiente per l'analisi (almeno qualche ml; Tab. 4.4-1).

**Tab. 4.4-1 Disponibilità dei campioni di acqua circolante nel suolo raccolti in diversi momenti nei 2 vigneti SM e MT**

punto di campionamento	profondità di raccolta (cm)	vigneto SM		vigneto MT	
		data	campione disponibile	data	campione disponibile
1	30	23-mag	si	13-giu	si
1	60	23-mag	si	13-giu	si
1	90	23-mag	si	13-giu	si
2	30	09-giu	no	27-giu	no
2	60	09-giu	no	27-giu	si
2	90	09-giu	si	27-giu	si
3	30	11-lug	no	26-lug	no
3	60	11-lug	si	26-lug	no
3	90	11-lug	no	26-lug	no
4	30	08-ago	no	23-ago	si
4	60	08-ago	no	23-ago	no
4	90	08-ago	no	23-ago	no
5	30	11-set	no	25-set	si
5	60	11-set	no	25-set	si
5	90	11-set	no	25-set	no
6	30	09-ott	no	23-ott	no
6	60	09-ott	no	23-ott	no
6	90	09-ott	no	23-ott	no

Sono quindi stati analizzati solo 5 campioni prelevati nel vigneto SM e 8 nel vigneto MT (dei 18 previsti). In particolare nel vigneto SM il campionamento è stato possibile solo fino a metà luglio. La maggior disponibilità di acqua a livello del vigneto MT è probabilmente dovuto ad una serie di fattori tra cui la maggior piovosità, le minori temperature presenti e la maggior ricchezza in sostanza umica che permette un maggior trattenimento dell'acqua (vedi cap. 4.2.1).

Conseguentemente, nella successiva elaborazione e discussione dei dati, è stato considerato solo un dato medio per vigneto senza considerare differenze di data o di profondità. I contenuti misurati

nelle soluzioni del suolo sono stati normalizzati dividendo ogni elemento per la concentrazione totale data dalla somma degli elementi quantificati in ogni campione e moltiplicando per la concentrazione totale media di tutti i campioni prelevati in una zona. Questo calcolo permette di standardizzare i risultati rendendoli indipendenti dal volume di soluzione raccolto. In Tab. 4.4-2 sono indicate le concentrazioni medie normalizzate ottenute.

**Tab. 4.4-2 Concentrazione media dei macro-, micro-elementi ed elementi in traccia quantificati nell'acqua circolante nel suolo dei 2 vigneti SM e MT. Dati normalizzati (vedi il testo per la spiegazione). Legenda come in Tab. 4.2-1**

elemento	vigneto SM µg/L	sign.	vigneto MT µg/L	sign.	elemento	vigneto SM µg/L	sign.	vigneto MT µg/L	sign.	elemento	vigneto SM µg/L	sign.	vigneto MT µg/L	sign.
Ag	0.0253	a***	0.0015	b***	Ge	0.0610		0.0603		Se	0.207		0.120	
Al	14.34		21.9		Hf	0.0162		0.0090		Sm	0.0158		0.0131	
As	8.061	a**	3.539	b**	Hg	2.191	a***	0.3101	b***	Sn	0.621	b*	1.73	a*
Au	0.0044	b*	0.0056	a*	Ho	0.0031		0.0026		Sr	540.5	a***	308.5	b***
Ba	157.2	b**	222.5	a**	Ir	<DL		<DL		Ta	0.942		0.382	
Be	0.006		0.008		La	0.0755		0.0454		Te	0.0043		0.0034	
Bi	0.0096		0.0034		Li	10.52	a*	5.86	b*	Th	0.0136	a**	0.0008	b**
Cd	<DL		0.0020		Lu	<DL		<DL		Tl	0.0357	a***	0.0104	b***
Ce	0.1226		0.0616		Nb	0.756	a**	0.380	b**	Tm	0.0010		0.0011	
Cr	0.223		0.187		Nd	0.0821		0.0557		U	2.214		1.169	
Cs	0.0618		0.0476		Ni	8.803		3.514		V	64.46		49.56	
Dy	0.0136		0.0115		Pb	10.15		20.45		W	4.000		1.998	
Er	0.0105		0.0112		Pd	0.0014		0.0011		Y	0.1064		0.0870	
Eu	0.0094		0.0116		Pr	0.0165		0.0107		Yb	0.0117		0.0185	
Ga	0.006	b***	0.037	a***	Rb	4.26		1.11		Zr	0.461	a*	0.200	b*
Gd	0.0196		0.0179		Sb	3.779	a***	1.193	b***					

elemento	vigneto SM mg/L	sign.	vigneto MT mg/L	sign.	elemento	vigneto SM mg/L	sign.	vigneto MT mg/L	sign.	elemento	vigneto SM mg/L	sign.	vigneto MT mg/L	sign.
B	0.044		0.051		Fe	0.023		0.015		Mo	0.004		0.003	
Ca	148.6		154.1		K	38.37	a**	13.98	b**	Na	4.568	a*	3.574	b*
Co	0.002	a***	0.001	b***	Mg	34.27	b***	53.13	a***	P	1.713		1.204	
Cu	0.074	a**	0.035	b**	Mn	0.090	a***	0.005	b***	Zn	0.063		0.067	

E' possibile osservare come l'acqua circolante nel suolo del vigneto SM risulti statisticamente (test t di Student;  $p < 0.05$ ) più ricca di Ag, As, Hg, Li, Nb, Sb, Sr, Th, Tl e Zr (oltre a Co, Cu, K, Mn, Na tra i macro- e micro-elementi principali) mentre sono presenti in minore concentrazione Au, Ga, Sn e Mg rispetto all'acqua prelevata dal suolo del vigneto MT.

Sb, Sr, Tl, Cu, K e Na sono effettivamente presenti a livelli più elevati nel suolo del vigneto SM mentre Ga e Sn risultano più abbondanti nel suolo MT (Tab. 4.3-2, cap. 4.3.1). Al contrario, Ag, As, Hg, Li, Nb, Th, Zr, Co, Mn sono presenti in maggior concentrazione nella soluzione circolante del suolo prelevata nel vigneto SM rispetto a MT, ma lo stesso non si osserva per i rispettivi suoli estratti con acqua regia. Similmente, Mg risulta più abbondante nell'acqua del suolo del vigneto MT che in quella del vigneto SM pur essendo presente in concentrazione maggiore nel suolo SM. Questo è spiegabile dalla differente solubilità degli elementi e quindi dalla mobilità e disponibilità nei diversi suoli (Tab. 4.4-3). Il rapporto tra la concentrazione di ogni elemento nella soluzione del suolo rispetto alla concentrazione "pseudototale" del suolo (estraibile in acqua regia) è detto coefficiente di ripartizione e può dare un'indicazione sulla solubilità relativa degli elementi, come

proposto anche da Tyler e Olsson (2001a). I coefficienti di ripartizione per ogni elemento nei 2 vigneti indagati sono riportati in Tab. 4.4-3.

La solubilità è abbastanza elevata (rapporto soluzione del suolo / suolo  $> 1 / 10^3$ ) in entrambi i vigneti per Na, K, Sr, Ba, V, Mo, Ta, W, Hg, B, P. Risulta invece bassa (rapporto  $< 1 / 10^5$ ) per Rb, Cs, Be, Cr, Fe, Zr, Pd, Ag, Cd, Hf, Al, Ga, Pb, Bi, tutte le REEs e il Th. Osservazioni in gran parte simili sono riportate da Tyler e Olsson (2001a) per suoli (Cambisol) con pH variabile tra 5.2 e 7.8.

Come atteso per suoli alcalini (pH circa 8), la solubilità di Al e Fe è piuttosto bassa probabilmente per la formazione di composti idrati e idrossidi insolubili. Le REEs sono presenti in scarsa quantità nella frazione solubile in acqua confermando quanto evidenziato da Cao *et al.* (2000) e da Rossi *et al.* (2005) in studi sul frazionamento dei lantanidi. Nonostante le LREEs a basso peso atomico siano ritenute in genere più mobili e solubili delle HREEs, che presentano raggio ionico minore e sono più facilmente complessabili, in questo caso i lantanidi con peso atomico maggiore (insieme all'Y) presentano un coefficiente di ripartizione maggiore e sono forse presenti in soluzione come colloidali o complessi con composti organici. Nel vigneto SM le REEs, così come altri elementi tra cui Fe e P, si trovano in una forma più facilmente solubilizzabile come dimostrato sia dai coefficienti di ripartizione maggiori sia dalle concentrazioni nella soluzione del suolo in genere tendenzialmente più elevate nonostante i maggiori contenuti nel suolo del vigneto MT (Tab. 4.3-2). In precedenti studi (Bertoldi *et al.*, 2008) era stato rilevato un maggior contenuto percentuale di acido citrico nell'essudato xilematico delle viti del vigneto SM rispetto a MT. Si può ipotizzare una maggior mobilizzazione degli elementi da parte degli essudati radicali nel primo vigneto in cui le più alte temperature presenti possono peraltro favorire anche lo sviluppo e l'attività microbica.

**Tab. 4.4-3 Coefficienti di ripartizione (rapporto tra i contenuti normalizzati nelle acque del suolo e quelli presenti nel suolo estratto con acqua regia) per ogni elemento e vigneto. Colori uguali indicano ordini di grandezza uguali. All'interno di ogni gruppo gli elementi sono ordinati per numero atomico crescente**

metalli alcalino e alcalino terrosi			metalli di transizione (gruppo d)			metalli gruppo p			terre rare e attinidi			semi metalli e non metalli		
elemento	vigneto SM	vigneto MT	elemento	vigneto SM	vigneto MT	elemento	vigneto SM	vigneto MT	elemento	vigneto SM	vigneto MT	elemento	vigneto SM	vigneto MT
Li	1.E-03	3.E-04	V	2.E-03	1.E-03	Al	9.E-07	1.E-06	Y	1.E-05	7.E-06	B	2.E-03	3.E-03
Na	1.E-02	2.E-02	Cr	1.E-05	8.E-06	Ga	9.E-07	4.E-06	La	4.E-06	2.E-06	P	3.E-03	2.E-03
K	5.E-03	3.E-03	Mn	2.E-04	6.E-06	Sn	4.E-04	9.E-04	Ce	3.E-06	1.E-06	Ge	2.E-04	2.E-04
Rb	8.E-05	2.E-05	Fe	1.E-06	7.E-07	Tl	1.E-04	4.E-05	Pr	3.E-06	2.E-06	As	7.E-04	2.E-04
Cs	1.E-05	6.E-06	Co	4.E-04	1.E-04	Pb	5.E-05	6.E-05	Nd	4.E-06	2.E-06	Se	2.E-03	7.E-04
Be	1.E-05	1.E-05	Ni	7.E-04	3.E-04	Bi	5.E-05	1.E-05	Sm	4.E-06	3.E-06	Sb	1.E-03	5.E-04
Mg	6.E-04	2.E-03	Cu	5.E-04	2.E-03				Eu	1.E-05	1.E-05	Te	3.E-04	2.E-04
Ca	9.E-04	2.E-03	Zn	6.E-04	7.E-04				Gd	7.E-06	5.E-06			
Sr	3.E-03	2.E-03	Zr	9.E-05	3.E-05				Dy	8.E-06	5.E-06			
Ba	1.E-03	1.E-03	Nb	8.E-04	2.E-04				Ho	1.E-05	6.E-06			
			Mo	1.E-02	7.E-03				Er	1.E-05	1.E-05			
			Pd	6.E-05	4.E-05				Tm	1.E-05	7.E-06			
			Ag	8.E-05	2.E-06				Yb	2.E-05	2.E-05			
			Cd	4.E-06	8.E-06				Lu	6.E-06	9.E-06			
			Hf	7.E-05	3.E-05				Th	2.E-06	1.E-07			
			Ta	1.E-01	5.E-02				U	2.E-03	8.E-04			
			W	2.E-02	4.E-03									
			Ir	2.E-04	2.E-04									
			Au	9.E-04	1.E-03									
			Hg	6.E-02	5.E-03									

## 4.5. CAMPIONI DI LEMBI FOGLIARI

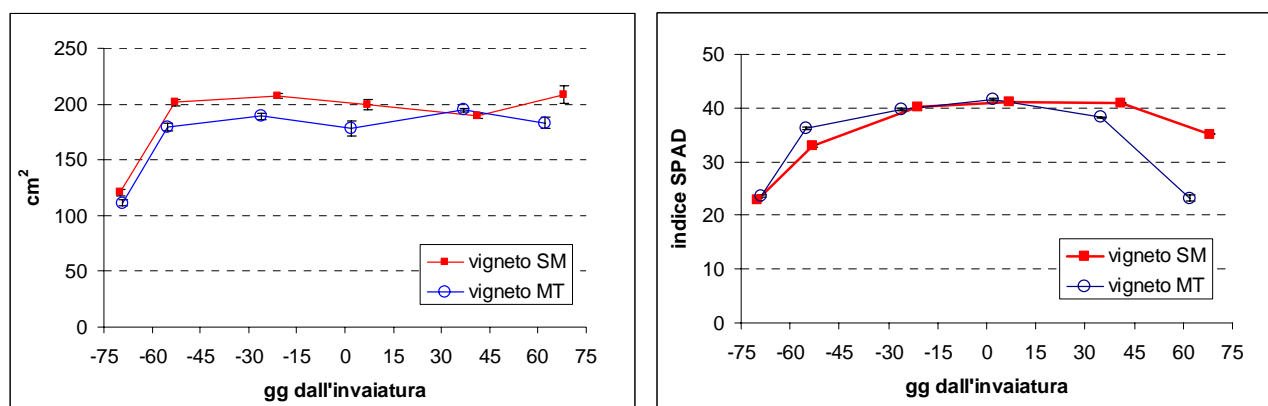
### 4.5.1. Risultati delle analisi fisiologiche

#### *Area foliare e indice di colore SPAD*

L'indice di colore SPAD aumenta nelle prime fasi di crescita della foglia e raggiunge valori di circa 40 successivamente al completo sviluppo dimensionale (Fig. 4.5-1). Questi valori sono mantenuti per gran parte della stagione vegetativa fino al momento precedente alla caduta quando le foglie si presentavano anche visivamente di colore più chiaro e giallastro. Il calo è più repentino nel vigneto MT forse a causa della stagione avanzata (fine ottobre).

Nella fase di inizio allegazione (2° punto in figura) nel vigneto MT si hanno valori tendenzialmente più elevati rispetto al vigneto SM.

**Fig. 4.5-1** Variazione dell'area della quarta foglia dopo il secondo grappolo e dell'indice di colore SPAD nei 2 vigneti durante la stagione. Per ogni data di campionamento sono indicate le medie (N = 80) e l'errore standard della media

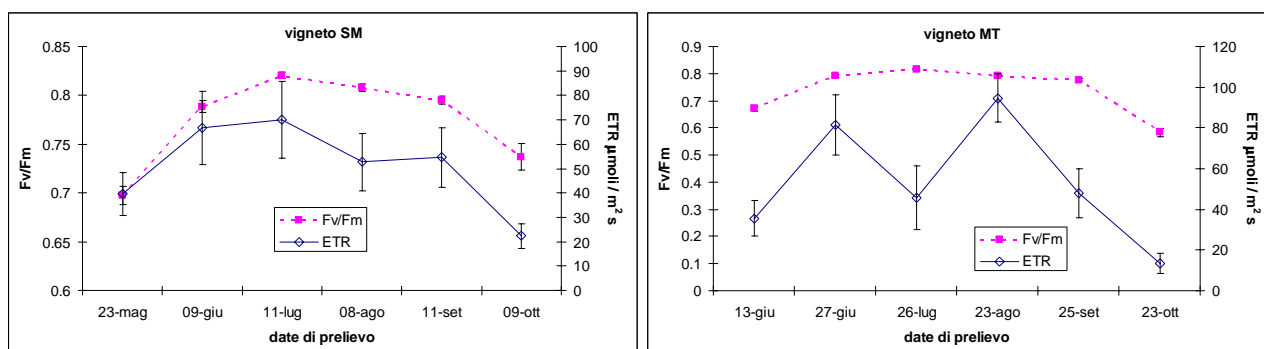


#### *Efficienza fotosintetica del PSII*

Il rapporto  $F_v/F_m$  (Fig. 4.5-2) è generalmente utilizzato per stimare la capacità fotosintetica potenziale della foglia ma come già precedentemente rilevato (Bertamini e Nedunchezian, 2003) è un parametro che permette di evidenziare la bassa capacità fotosintetica della foglia ancora giovane o senescente (primo e ultimo punto della Fig. 4.5-1) ma risulta poco sensibile a piccole variazioni nel periodo intermedio. Il rapporto mostra valori prossimi a 0.8, considerati come ottimali, da giugno a settembre: questo indica che le foglie non presentano problemi da fotoinibizione irreversibile.

Il parametro ETR (Fig. 4.5-2) permette invece di misurare l'attività fotosintetica della foglia. L'ETR rappresenta l'assimilazione potenziale della  $CO_2$  e segue a grandi linee l'andamento già visto per SPAD e  $F_v/F_m$  con un aumento e un calo rispettivamente ad inizio e fine stagione. In entrambi i vigneti è presente un calo a fine luglio-metà agosto probabilmente dovuto ad un deficit idrico che ha portato ad una temporanea riduzione dell'attività fotosintetica ma non ad un reale danno delle strutture fotosintetiche fogliari: non si ha infatti un corrispondente calo del parametro  $F_v/F_m$ . L'elevata variabilità dei dati evidenzia la grande disomogeneità del comportamento delle varie foglie campionate in condizioni micro-ambientali diverse (ombreggiamento, esposizione, temperatura...). Solo disponendo di dati microclimatici raccolti in modo specifico per le varie foglie sarebbe possibile effettuare una discussione più dettagliata non oggetto comunque del presente lavoro.

**Fig. 4.5-2** Andamento dei parametri  $F_v/F_m$  e ETR (misurato ad una PAR di circa 800-1000  $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) durante la stagione vegetativa; media ed errore standard della media (N=20)



In conclusione, le foglie analizzate non presentano evidenti danni da carenze o stress ambientali (quali fotoinibizione e grave degradazione dei pigmenti fotosintetici) che avrebbero potuto influenzare il metabolismo fogliare e quindi la traslocazione/accumulo degli elementi minerali rendendo i risultati del presente studio di limitata applicazione. Tuttavia è necessario evidenziare i seguenti punti:

- al primo prelievo le foglie sono in fase di crescita (la lamina fogliare è ancora in espansione) e presentano SPAD e  $F_v/F_m$  bassi.
- successivamente, a partire dal 2°-3° punto di prelievo la superficie fogliare, così come gli altri parametri fisiologici, sono circa costanti eccetto l'ETR che risulta soggetto a variabilità (soprattutto nel vigneto MT)
- l'ultimo punto di prelievo riguarda foglie in fase di senescenza con ETR,  $F_v/F_m$  e SPAD in calo.

#### 4.5.2. Contenuto minerale in lembi fogliari raccolti alla vendemmia in 11 vigneti

In questo e nei successivi capitoli verranno presentati e discussi i risultati relativi al contenuto di elementi minerali nei campioni vegetali e specificamente: lembi fogliari (cap. 4.5.2), essudato xilematico (cap. 4.6) e bacche (cap. 4.7). E' stata rivolta speciale attenzione agli elementi minerali presenti in traccia e ultratraccia che risultano meno noti e per i quali si possono trovare in letteratura solo rare informazioni. Tra essi, maggior rilievo è stato dato agli elementi appartenenti al gruppo delle terre rare (REEs). Queste sono state studiate in altre specie vegetali e principalmente da autori cinesi in relazione alla loro crescente diffusione ambientale e al loro utilizzo come microfertilizzanti (Hu *et al.*, 2004). Le REEs sono inoltre talvolta utilizzate in studi di tracciabilità dell'origine geografica dei prodotti agro-alimentari. I contenuti dei principali macro- e micro-elementi di interesse agronomico verranno invece presentati senza particolari commenti data la gran mole di dati al riguardo presente in letteratura (Champagnol, 1974, Marschner, 1986); tali conoscenze sono state magistralmente raccolte anche recentemente da Fregoni (2005).

La Tab. 4.5-1 mostra le distribuzioni statistiche dei contenuti degli elementi minerali quantificati nei lembi fogliari (della quarta foglia dopo il secondo grappolo) raccolti al momento della vendemmia in tutti gli 11 vigneti studiati. Per 7 vigneti sono disponibili i dati raccolti su 2 anni per un totale di 18 campioni. In Tab. 4.5-2 sono riportati i dati di concentrazione ottenuti per ogni vigneto.

Tra gli elementi in traccia e ultratraccia presenti nelle foglie troviamo in ordine decrescente di concentrazione (mediana, Tab. 4.5-1): Al, Sr, Ba, Rb, Sb, Ni, Pb, Sn, Ce, Cr, Hg, La, Zr, Nd, V, Li, W, As, Ag, Th, Ga, Pr, Y, Cs, Sm, Se, Nb, Gd, Cd, Ta, Dy, Eu, Tl, U, Hf, Er, Be, Yb, Bi, Ge, Ho, Te, Pd, Tm e Au mentre Lu e Ir non erano mai analiticamente rilevabili nelle foglie analizzate. Tra gli elementi minerali principali si osservano concentrazioni via via decrescenti di Ca, K, Mg, P, Mn, Cu, Fe, Na, B, Zn, Co e Mo.

Le foglie raccolte in vigneti con suolo acido o subacido presentano contenuti significativamente maggiori di Ba, Be, Bi, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Li, Nd, Pb, Pr, Sm, Tm, Y e Yb (test t di Student e HSD di Tukey;  $p < 0.05$  su dati trasformati in logaritmo naturale; Tab. 4.5-3). Sono inoltre tendenzialmente maggiori anche i contenuti di As, Ce, Cr, Ge, Hg e Ni. Le foglie raccolte nei vigneti con suolo calcareo presentano contenuti significativamente minori di Cs, Rb e Tl e tendenzialmente maggiori di Bi, Sn e Sr rispetto agli altri 2 tipi di suolo. Simili risultati verranno mostrati anche per i campioni di bacche (cap. 4.7.2 Tab. 4.7-4).

Non sono state osservate differenze significative tra i campioni raccolti sui 3 tipi di suolo per quanto riguarda i principali elementi minerali (Tab. 4.5-3). P, Cu e Fe sono tendenzialmente ma non significativamente inferiori nelle foglie dei vigneti calcarei rispetto a quelle prelevate su suoli acidi

mentre risultano tendenzialmente maggiori i contenuti di Ca. Questo è in accordo con la bassa solubilità del fosfato e la scarsa disponibilità del Fe a pH alcalino e gli alti contenuti di Ca nei suoli calcarei.

In letteratura sono disponibili solo pochi dati di composizione degli elementi in traccia nelle foglie. Ko *et al.* (2007) indicano livelli di Cr e As in foglie di Chardonnay (coltivate in vaso) pari a 650-730 e 60-410  $\mu\text{g}/\text{kg}$  rispettivamente mentre Todic *et al.* (2006) riportano contenuti medi di Pb, Hg e Ni pari a 860, 60 e 9540  $\mu\text{g}/\text{kg}$  in foglie prelevate da viti situate in una zona non inquinata. Le quantità misurate nel presente studio sono tendenzialmente o significativamente inferiori, soprattutto per quanto riguarda Ni, Pb e Cr rispetto ai dati bibliografici. I 2 autori riportano di aver effettuato un lavaggio dei campioni con acqua, tuttavia, come presentato nel cap. 4.1.1 per rimuovere efficacemente i contaminanti esterni è necessario un lavaggio particolarmente accurato. La non completa eliminazione della frazione di metalli presenti dalla superficie esterna, potrebbe spiegare i più elevati livelli riscontrati. Inoltre, i vigneti esaminati nel presente studio sono situati in zone molto lontane da fonti inquinanti industriali o legate al traffico automobilistico.

**Tab. 4.5-1 Contenuti di elementi minerali in traccia (espressi in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s.) e dei principali macro- e micro- elementi (espressi in  $\text{mg}/\text{kg}$  p.s.) nei lembi fogliari raccolti presso gli 11 vigneti in studio (N=18) a vendemmia**

elemento	min	25° perc.	mediana $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.	75° perc.	max	elemento	min	25° perc.	mediana $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.	75° perc.	max
Ag	11.65	20.48	31.61	42.56	108.6	Nd	24.35	45.01	74.14	151.1	1250
Al	21964	41236	61950	88061	126220	Ni	143.9	239.6	305.1	469.4	7259
As	16.28	24.94	39.94	58.30	205.9	Pb	160.0	209.5	277.0	358.4	525.5
Au	0.067	0.105	0.219	0.264	0.388	Pd	0.220	0.402	0.503	0.729	0.882
Ba	6582	11499	27237	48492	165782	Pr	6.177	11.59	19.12	36.82	337.6
Be	0.881	1.389	1.828	7.816	21.82	Rb	838.9	1313	2535	3750	6132
Bi	0.908	1.374	1.684	2.597	3.677	Sb	130.8	257.2	370.5	460.2	539.6
Cd	3.760	4.483	5.393	6.188	7.433	Se	5.599	9.803	11.89	12.88	79.80
Ce	53.29	95.28	148.5	212.0	611.0	Sm	4.519	7.830	13.15	29.48	154.9
Cr	95.19	116.2	134.3	155.4	329.5	Sn	28.75	149.6	176.2	374.8	1226.5
Cs	5.057	6.163	14.03	23.73	42.28	Sr	23737	30991	37611	43073	61774
Dy	2.741	3.400	5.193	22.08	97.48	Ta	2.706	4.357	5.215	6.896	8.113
Er	1.233	1.526	2.306	9.000	42.32	Te	0.329	0.498	0.603	0.826	1.097
Eu	1.653	2.685	3.945	16.26	31.82	Th	10.84	21.00	25.96	33.68	51.37
Ga	7.741	16.68	20.01	28.49	111.4	Tl	1.256	2.741	3.288	9.504	14.83
Gd	4.129	6.517	9.870	38.43	171.1	Tm	0.169	0.199	0.279	0.897	4.090
Ge	1.136	1.450	1.666	2.538	4.518	U	1.617	2.313	3.029	4.025	4.489
Hf	1.178	2.076	2.841	3.249	4.375	V	32.32	55.03	67.48	85.27	106.0
Hg	29.61	36.9	41.4	59.7	87.7	W	20.10	38.97	47.64	62.48	90.18
Ho	0.475	0.554	0.877	3.978	17.98	Y	10.18	11.78	16.09	136.6	732.5
La	30.79	53.59	84.30	248.5	347.1	Yb	0.936	1.198	1.780	4.44	19.72
Li	29.46	44.55	59.16	99.37	174.9	Zr	29.9	66.9	78.0	107.1	147.0
Nb	5.539	8.790	10.65	13.09	18.64						
elemento	min	25° perc.	mediana $\text{mg}/\text{kg}$ p.s.	75° perc.	max	elemento	min	25° perc.	mediana $\text{mg}/\text{kg}$ p.s.	75° perc.	max
B	11.18	17.79	20.77	25.56	27.96	Mg	1253	2217	2796	3497	5805
Ca	16126	20047	22597	25190	28208	Mn	139.1	191.7	220.5	252.8	486.8
Co	0.088	0.100	0.118	0.131	0.492	Mo	0.062	0.087	0.107	0.144	0.284
Cu	34.54	42.42	69.56	82.13	156.3	Na	5.64	11.62	22.10	39.18	243.6
Fe	41.79	46.61	63.13	78.17	273.5	P	1160	1333	1513	1593	2468
K	6764	10611	11676	13362	18677	Zn	8.923	13.35	17.29	25.28	40.06

**Tab. 4.5-2 Contenuto degli elementi minerali rilevato nei lembi fogliari raccolti negli 11 vigneti in studio. Dati in µg/kg p.s. per gli elementi in traccia e in mg/kg p.s. per i principali elementi nutrienti**

elemento	µg/kg p.s.																					
	beltrami		merli		zanetti		flessati		gianordoli		brugnara		miori		baldessari		folgheraiter		SM		MT	
	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.
Ag	37.35	2.75	52.71	6.15	41.50	13.05	108.61	3.77	15.38	1.35	11.65	0.42	37.14	6.32	34.61	1.05	40.16	1.62	25.68	2.07	23.57	1.26
Al	53602	6118	81343	5529	114076	7679	23293	1881	69911	9876	21964	1335	70374	5618	93645	3304	58094	5981	55849	3450	35727	2040
As	57.41	3.99	18.47	1.67	47.91	2.85	36.63	4.03	23.58	0.94	69.08	3.85	27.33	2.89	205.9	4.8	33.31	1.48	69.23	6.97	47.76	10.67
Au	0.281	0.030	0.249	0.052	0.208	0.032	0.067	0.022	0.304	0.057	0.102	0.036	0.210	0.019	0.105	0.035	0.088	0.005	0.145	0.016	0.247	0.029
Ba	157048	4478	9761	241	116516	5471	22097	1109	10113	641	48492	1145	16986	555	13883	511	6582	342	35855	2482	34476	2522
Be	7.881	0.187	1.881	0.178	14.34	1.65	1.424	0.165	1.654	0.158	0.881	0.151	2.263	0.343	21.82	0.60	1.775	0.083	1.461	0.159	0.972	0.042
Bi	3.125	0.286	1.354	0.288	3.259	0.356	1.951	0.489	1.287	0.233	1.374	0.479	2.193	0.318	2.597	0.394	1.654	0.464	1.418	0.120	1.028	0.062
Cd	5.475	0.540	5.473	0.197	5.361	0.551	7.433	0.447	5.778	0.424	3.857	0.234	5.007	0.405	7.037	0.391	5.241	0.505	4.219	0.352	5.401	0.483
Ce	146.1	10.1	92.95	8.27	280.2	21.0	80.36	8.77	148.5	6.3	53.29	0.83	173.0	17.9	611.0	27.2	83.99	8.82	214.4	20.0	141.0	18.6
Cr	175.8	9.0	112.8	3.9	209.0	26.3	329.5	77.9	112.5	5.5	95.19	6.53	137.5	9.0	150.8	12.7	133.8	17.7	129.0	8.4	128.7	16.5
Cs	26.23	1.39	5.597	0.313	26.49	2.11	10.62	0.57	15.78	0.33	13.98	0.01	5.610	0.311	14.07	0.46	8.752	0.467	6.278	0.317	35.11	5.12
Dy	23.08	1.14	3.55	0.39	89.19	4.30	3.018	0.306	5.370	0.256	2.774	0.043	5.371	0.715	72.35	2.46	3.400	0.212	6.073	0.471	4.21	0.37
Er	9.204	0.438	1.654	0.205	38.65	1.99	1.434	0.147	2.583	0.155	1.290	0.045	2.391	0.336	24.90	0.88	1.526	0.092	2.579	0.177	1.836	0.160
Eu	17.70	1.78	1.918	0.135	23.52	1.25	2.685	0.376	2.586	0.129	3.998	0.353	3.296	0.322	31.82	1.90	1.653	0.147	5.456	0.383	4.463	0.532
Ga	19.87	2.04	23.59	3.53	36.25	2.91	111.4	63.5	19.94	2.71	7.741	0.703	20.35	2.88	36.87	5.29	18.26	2.50	19.99	1.48	13.85	1.78
Gd	39.67	1.98	5.439	0.545	132.8	5.6	5.740	0.558	9.041	0.379	4.129	0.119	10.26	1.22	171.1	6.9	5.424	0.482	12.88	1.16	8.754	0.962
Ge	2.204	0.188	1.491	0.047	2.935	0.193	3.847	0.890	1.736	0.129	1.256	0.105	1.648	0.026	4.518	0.211	1.666	0.196	1.565	0.175	1.179	0.063
Hf	2.499	0.258	2.354	0.076	3.993	0.332	2.076	0.262	3.471	0.246	1.178	0.145	3.343	0.473	3.249	0.199	1.968	0.185	2.842	0.202	2.324	0.295
Hg	70.02	8.78	47.75	5.61	63.29	11.00	50.92	1.85	62.08	9.54	38.45	0.82	40.70	4.68	69.23	0.96	36.93	0.52	35.30	2.43	34.37	2.45
Ho	4.078	0.176	0.593	0.056	16.50	0.78	0.554	0.047	0.940	0.040	0.513	0.019	0.878	0.130	11.712	0.248	0.553	0.017	0.992	0.068	0.694	0.055
La	265.6	13.7	51.85	4.19	465.8	6.1	53.59	5.7	90.27	3.92	30.79	0.54	87.70	9.68	3471	164	47.65	5.11	96.01	8.18	67.59	8.46
Li	165.8	5.0	69.96	5.51	127.3	13.0	55.32	2.75	50.35	10.18	40.65	2.05	52.17	4.60	117.4	4.9	48.10	3.49	54.26	3.25	32.24	1.92
Nb	10.55	2.16	11.61	1.08	12.99	1.25	6.388	0.599	16.65	0.84	5.539	1.092	14.72	2.07	10.50	2.67	5.811	0.488	8.976	0.435	8.849	1.039
Nd	161.3	8.6	37.58	3.75	431.8	14.7	41.16	4.95	68.31	2.85	24.35	0.65	78.00	8.73	1250	58	36.61	3.49	98.21	10.09	64.73	7.88
Ni	827.0	85.1	338.9	43.3	1154	285	150.8	9.4	279.1	8.75	279.1	9.4	279.1	8.75	725.9	712	203.4	15.3	275.6	23.9	154.0	8.6
Pb	435.5	36.2	213.0	14.7	418.9	13.4	270.5	2.0	198.4	9.3	160.0	3.5	240.2	36.3	525.5	14.2	209.5	4.1	293.3	11.4	268.6	14.7
Pd	0.441	0.056	0.471	0.021	0.745	0.041	0.679	0.073	0.639	0.074	0.281	0.015	0.806	0.046	0.795	0.079	0.476	0.066	0.415	0.100	0.311	0.041
Pr	39.51	2.20	10.17	0.96	93.40	3.18	10.52	1.16	18.01	0.68	6.177	0.079	20.27	2.23	337.6	15.2	9.726	1.000	25.09	2.55	16.47	2.05
Rb	4889	583	1665	149	3940	254	3563	356	3751	316	1313	149	1089	103	3170	399	1326	103	875.3	42.7	2501	341
Sb	337.8	37.6	281.2	53.3	361.3	49.7	370.0	13.1	243.4	50.9	264.2	12.4	298.9	61.0	460.2	21.2	527.3	39.6	356.5	66.0	443.2	42.1
Se	11.58	0.70	8.384	0.860	14.42	1.06	79.80	6.11	12.51	0.51	5.599	0.490	11.37	0.94	15.47	0.78	8.369	0.185	11.90	0.66	9.966	1.307
Sm	31.40	1.94	6.503	0.650	91.01	3.91	7.245	0.965	11.61	0.55	4.519	0.129	13.95	1.60	154.9	6.9	6.383	0.533	17.96	1.85	11.64	1.47
Sn	204.3	39.2	326.4	23.8	699.8	236.3	729.4	9.3	141.1	14.5	54.4	1.3	318.7	62.8	149.6	8.2	440.8	32.4	189.9	18.9	107.4	28.2
Sr	42567	1522	36789	1804	51911	2803	35809	1391	28828	1777	58039	3569	36928	2710	30188	1660	36700	2229	50229	4310	26846	1666
Ta	3.672	0.798	5.627	0.782	5.587	0.980	4.336	1.824	7.953	0.608	4.868	2.061	5.049	0.798	5.240	1.768	5.318	1.648	5.807	1.165	6.412	0.977
Te	0.722	0.103	0.573	0.078	0.830	0.108	0.826	0.126	0.463	0.054	0.568	0.080	0.968	0.072	0.703	0.070	0.639	0.017	0.526	0.043	0.402	0.042
Th	18.71	2.33	24.18	2.45	37.53	3.67	27.42	4.13	31.91	3.06	10.84	0.81	38.07	7.48	37.14	5.26	19.64	2.49	28.72	2.80	18.54	1.99
Tl	10.15	0.47	3.095	0.121	10.41	0.38	5.990	0.232	11.011	1.707	3.258	0.076	2.407	0.166	4.602	0.059	3.010	0.128	1.688	0.208	2.666	0.287
Tm	0.920	0.035	0.208	0.017	3.764	0.178	0.189	0.018	0.323	0.022	0.182	0.011	0.293	0.036	2.050	0.035	0.199	0.014	0.300	0.024	0.211	0.017
U	2.608	0.346	3.112	0.208	4.107	0.148	3.594	0.176	3.969	0.302	1.617	0.135	3.225	0.431	4.073	0.122	2.617	0.133	2.431	0.146	2.206	0.212
V	64.13	3.58	74.44	4.25	89.27	2.17	106.0	26.6	65.04	5.50	35.03	0.70	79.06	10.83	88.87	3.10	72.12	5.57	59.06	2.36	42.09	4.26
W	45.20	6.05	55.90	4.24	55.50	5.32	44.27	6.75	76.33	12.19	38.97	5.33	52.51	5.28	42.70	7.90	64.88	5.56	29.37	5.37	27.09	4.37
Y	141.3	6.2	11.76	0.96	655.6	36.2	11.10	0.82	19.54	0.83	10.73	0.66	16.58	1.94	490.9	36.8	11.40	0.84	16.03	1.36	12.29	0.48
Yb	4.742	0.272	1.230	0.141	18.128	0.824	1.136	0.011	2.052	0.139	1.107	0.107	1.808	0.254	9.588	0.401	1.198	0.092	1.892	0.121	1.343	0.136
Zr	60.27	8.22	70.70	9.21	124.4	14.3	88.88	18.47	115.7	20.1	29.93	4.23	102.7	13.4	107.1	20.4	64.02	10.76	76.11	7.88	62.93	10.59

elemento	mg/kg p.s.																					
	beltrami		merli		zanetti		flessati		gianordoli		brugnara		miori		baldessari		folgheraiter		SM		MT	
	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.
B	25.21	1.11	21.10	0.70	20.94	1.25	27.91	0.83	24.27	1.11	17.79	0.57	17.36	0.24	18.17	0.40	27.96	0.74	14.14	1.47	18.64	2.58
Ca	16752	602	26518	1823	21126	1056	22904	1518	24718	1639	26352	2967	23352	1988	16126	1409	22559	1636	22679	1555	21294	1370
Co	0.114	0.009	0.139	0.004	0.113	0.006	0.260	0.031	0.114	0.008	0.088	0.005	0.120	0.004	0.492	0.013	0.100	0.007	0.117	0.005	0.096	0.005
Cu	84.26	6.98	69.31	14.36	119.2	16.8	111.5	3.9	80.36	5.05	48.05	1.53	45.65	5.17	54.24	3.90	75.28	3.17	53.74	5.47	36.41	2.67
Fe	128.0	22.2	45.54	1.55	80.07	7.40	273.5	95.9	68.22	2.74	51.20	2.20	56.72	5.92	78.17	9.25	63.11	4.59	45.67	1.81	44.54	2.06
K	13157	769	12523	410	9478	647	11962	493	16230	1110	9790	422	11965	470	16482	903	11668	832	10089	375	8814	1077
Mg	2796	146	2264	58	3401	154	3340	115	2159	132	2624	137	1365	75	2217	171	5805	378	3824			



**Tab. 4.5-3** Contenuti degli elementi in traccia (espressi in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s.) e dei principali elementi nutrienti (espressi in  $\text{mg}/\text{kg}$  p.s.) in foglie raccolte in vigneti con suolo acido e suolo basico calcareo o "moderatamente" calcareo e differenze statistiche osservate al test ANOVA e HSD di Tukey. Legenda come in Tab. 4.2-1

elemento	suolo acido (N=5)			suolo calcareo (N=7)			suolo "moderatamente" calcareo (N=6)			
	Media ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	err.std	sign.	Media ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	err.std	sign.	Media ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	err.std	sign.	sign. ANOVA
Ag	38.47	9.44		38.94	5.93		32.90	15.29		
Al	85800	14722		67892	5164		42561	10484		
As	83.30	30.76		38.30	9.64		42.60	9.84		
Au	0.216	0.037		0.183	0.025		0.211	0.047		
Ba	112202	26564	a	18992	4817	b	26610	6244	b	**
Be	13.25	2.83	a	1.870	0.222	b	1.259	0.162	b	*
Bi	3.073	0.192	a	1.653	0.173	b	1.325	0.170	b	*
Cd	5.742	0.532		4.970	0.254		5.610	0.479		
Ce	292.7	86.4		151.1	26.5		116.9	19.4		
Cr	184.1	21.0		128.1	6.7		150.9	36.1		
Cs	23.90	2.95	a	6.265	0.467	b	21.36	4.97	a	***
Dy	59.38	15.36	a	4.810	0.653	b	4.121	0.501	b	**
Er	24.12	6.69	a	2.127	0.276	b	1.909	0.253	b	**
Eu	22.85	2.63	a	3.298	0.641	b	3.418	0.441	b	*
Ga	29.82	4.16		20.88	1.66		30.96	16.26		
Gd	103.2	27.1	a	9.048	1.603	b	7.483	0.981	b	*
Ge	2.959	0.457		1.599	0.094		1.821	0.425		
Hf	3.246	0.374		2.720	0.300		2.441	0.419		
Hg	67.17	9.64		40.85	4.05		47.31	7.62		
Ho	10.57	2.83	a	0.789	0.107	b	0.716	0.084	b	**
La	986.8	622.8	a	74.85	10.83	b	65.86	10.34	b	*
Li	140.7	13.9	a	57.42	4.14	b	43.68	6.46	b	**
Nb	11.52	1.38		10.92	1.50		10.48	2.02		
Nd	487.2	200.2	a	67.25	13.04	b	54.49	8.41	b	*
Ni	1918	1340		319.8	38.4		363.4	160.6		
Pb	446.9	32.4	a	243.3	23.4	b	228.0	20.7	b	*
Pd	0.634	0.084		0.561	0.082		0.480	0.089		
Pr	120.7	55.6	a	17.49	3.26	b	14.07	2.23	b	*
Rb	4166	512	a	1228	130	b	2930	431	a	***
Sb	371.7	46.4		349.3	61.9		338.6	55.2		
Se	13.49	0.93		10.24	0.75		21.73	11.66		
Sm	79.95	23.12	a	12.06	2.44	b	9.561	1.466	b	*
Sn	391.6	210.8		303.3	46.4		210.2	106.5		
Sr	43829	4054		41068	3664		34372	5022		
Ta	4.752	0.578		5.410	0.527		6.272	0.676		
Te	0.761	0.098		0.685	0.085		0.524	0.071		
Th	29.92	4.83		28.97	4.10		23.05	3.62		
Tl	9.143	1.155	a	2.505	0.263	b	6.118	1.902	a	*
Tm	2.284	0.647	a	0.259	0.029	b	0.238	0.029	b	**
U	3.501	0.436		2.869	0.268		2.917	0.451		
V	79.13	6.45		71.10	6.43		58.81	11.44		
W	48.82	3.99		48.80	5.46		48.73	9.99		
Y	416.9	119.0	a	14.42	1.49	b	14.23	1.71	b	**
Yb	11.07	3.06	a	1.590	0.196	b	1.490	0.203	b	**
Zr	95.29	15.66		80.87	8.32		78.52	16.77		

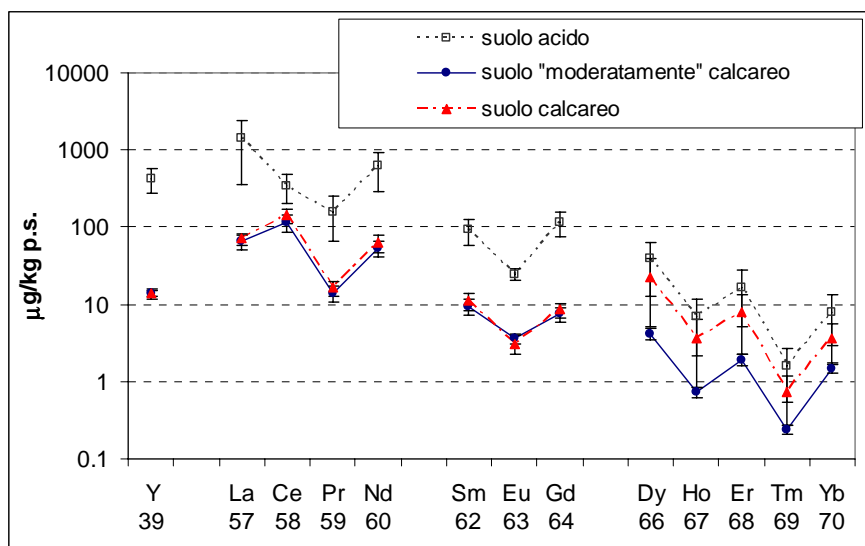
elemento	suolo acido (N=5)			suolo calcareo (N=7)			suolo "moderatamente" calcareo (N=6)			
	Media ( $\text{mg}/\text{kg}$ p.s.)	err.std.	sign.	Media ( $\text{mg}/\text{kg}$ p.s.)	err.std.	sign.	Media ( $\text{mg}/\text{kg}$ p.s.)	err.std.	sign.	sign. ANOVA
B	22.09	1.76		19.16	1.96		22.21	2.30		
Ca	18376	1169		24041	1296		23616	1037		
Co	0.189	0.076		0.122	0.006		0.127	0.027		
Cu	92.24	17.56		59.49	8.61		65.62	12.29		
Fe	98.85	19.27		51.34	3.94		91.59	36.68		
K	12350	1390		11565	451		12087	1635		
Mg	2922	228		2984	632		3455	593		
Mn	203.1	8.1		206.4	18.3		283.2	41.9		
Mo	0.116	0.019		0.140	0.026		0.122	0.031		
Na	22.44	4.82		29.66	10.62		67.70	36.53		
P	1820	182		1420	109		1548	130		
Zn	16.72	4.14		17.87	2.23		22.95	4.41		

Angelova *et al.* (2001) hanno quantificato in lembi fogliari di vigneti situati in zone con elevato livello di inquinamento in media circa 42 mg/kg di Pb e 1.2 mg/kg di Cd. Questi valori sono decisamente superiori a quelli riportati nei campioni in studio ma gli stessi autori hanno osservato che il lavaggio delle foglie rimuove circa la metà dei contenuti indicati e che in zone non altamente industrializzate Pb e Cd non erano presenti in concentrazioni rilevabili.

Teissedre *et al.* (1993) mostrano livelli di Pb variabili tra 262.9 e 1753.7  $\mu\text{g/kg}$  in foglie lavate raccolte in vigneti localizzati in aree con diversa origine geologica: in zone uranifere e acide (valori medi pari rispettivamente a 851 e 798.5  $\mu\text{g/kg}$ ) i contenuti sono superiori rispetto alle zone calcaree (438.1  $\mu\text{g/kg}$ ): i risultati del presente studio confermano queste osservazioni (Tab. 4.5-3).

Per quanto riguarda le REEs, è possibile osservare come anche nelle foglie (come già presentato per i campioni di suolo; cap. 4.3.1) la concentrazione di questi elementi segue, con poche eccezioni, la regola di Oddo-Harkins (Fig. 4.5-3).

**Fig. 4.5-3** Concentrazione ( $\mu\text{g/kg p.s.}$ ) media degli elementi del gruppo delle terre rare nelle foglie raccolte su suoli acidi, calcarei e “moderatamente” calcarei. Gli elementi del gruppo sono ordinati per numero atomico crescente



Il contenuto totale di REEs varia da un minimo di 143.9  $\mu\text{g/kg p.s.}$  per foglie prelevate su suolo basico e “moderatamente” calcareo a 6639  $\mu\text{g/kg p.s.}$  su suolo acido e scistoso. Rispetto a questa somma totale, il contenuto percentuale delle singole REEs varia su suoli basici e acidi (Tab. 4.5-4). Le terre rare con numero atomico minore (LREEs) sono presenti in maggiori quantità confermando quanto osservato sui suoli (cap. 4.3.1): La, Ce e Nd formano poco meno dell’80% su suoli alcalini e circa il 60% su suoli acidi come in seguito evidenziato anche per le bacche (cap. 4.7-2).

Tutti gli elementi del gruppo presentano concentrazioni significativamente (o tendenzialmente per quanto riguarda il Ce) maggiori nei lembi fogliari prelevati su suolo acido (Tab. 4.5-3) ma nei campioni prelevati da questo tipo di suolo il profilo percentuale delle REEs mostra proporzionalmente una maggiore abbondanza di Y, Gd, Dy, Ho, Er e tendenzialmente di La e una minore presenza di Ce (Tab. 4.5-4).

**Tab. 4.5-4 Contributo percentuale medio (media geometrica) delle singole REEs rispetto alla loro somma totale e valore medio dei rapporti Ce/La e Nd/La nei lembi fogliari prelevati su suolo acido, calcareo e “moderatamente” calcareo. Sono indicate le differenze statistiche rilevate al test ANOVA ad una via e al test HSD di Tukey per N diseguali (N=5, 7, 6 per i 3 gruppi). Legenda come in Tab. 4.2-1**

elemento	suolo acido		suolo calcareo		suolo "moderatamente" calcareo		
	% sul totale REEs	sign	% sul totale REEs	sign	% sul totale REEs	sign	sign. ANOVA
Y	19.1	a	4.3	b	5.2	b	***
La	30.5		21.4		22.3		
Ce	13.2	b	41.8	a	39.2	a	***
Pr	4.4		4.8		4.7		
Nd	18.4		18.2		18.4		
Sm	3.4		3.2		3.2		
Eu	1.3		0.9		1.3		
Gd	4.6	a	2.5	b	2.6	b	***
Dy	2.8	a	1.4	b	1.5	b	**
Ho	0.50	a	0.23	b	0.26	b	**
Er	1.15	a	0.62	a	0.67	ab	*
Tm	0.11		0.08		0.09		
Yb	0.55		0.47		0.53		
Ce/La	0.4	b	2.0	a	1.8	a	***
Nd/La	0.6		0.9		0.8		

Le foglie presentano un rapporto Ce/La minore in vigneti acidi e soprattutto scistosi (0.2-0.7 contro 1.5-2.3 su suoli basici; Tab. 4.5-4 e Fig. 4.5-3). Il minor assorbimento di REEs e in particolare di La e Y da parte delle piante coltivate su suoli basici potrebbe essere legato al fatto che questi elementi in ambiente acquoso e alcalino presentano una minore solubilità in quanto tendono a formare triossidi stabili e insolubili (Deberdt *et al.*, 1998; Sheets *et al.*, 2006). Altri autori hanno spesso evidenziato una difficoltà di assorbimento e traslocazione del Ce da parte delle piante rispetto alle altre REEs. Questo viene in genere imputato ad una minor solubilità e maggior tendenza all'adsorbimento del  $Ce^{+4}$  a differenza delle altre terre rare presenti come cationi  $M^{+3}$  (Robinson *et al.*, 1958; Fu *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2002; Wen *et al.*, 2002). Dalla ricerca bibliografica effettuata, l'esistenza di una differenza nel rapporto Ce/La in campioni vegetali prelevati su suoli acidi o basici non era mai stata chiaramente evidenziata neanche per specie differenti. Tuttavia, in base ai dati dei contenuti di REEs in campioni di varie specie vegetali presentati da alcuni autori, nei (rari) casi in cui veniva data una precisa indicazione del pH del suolo d'origine, si è provveduto

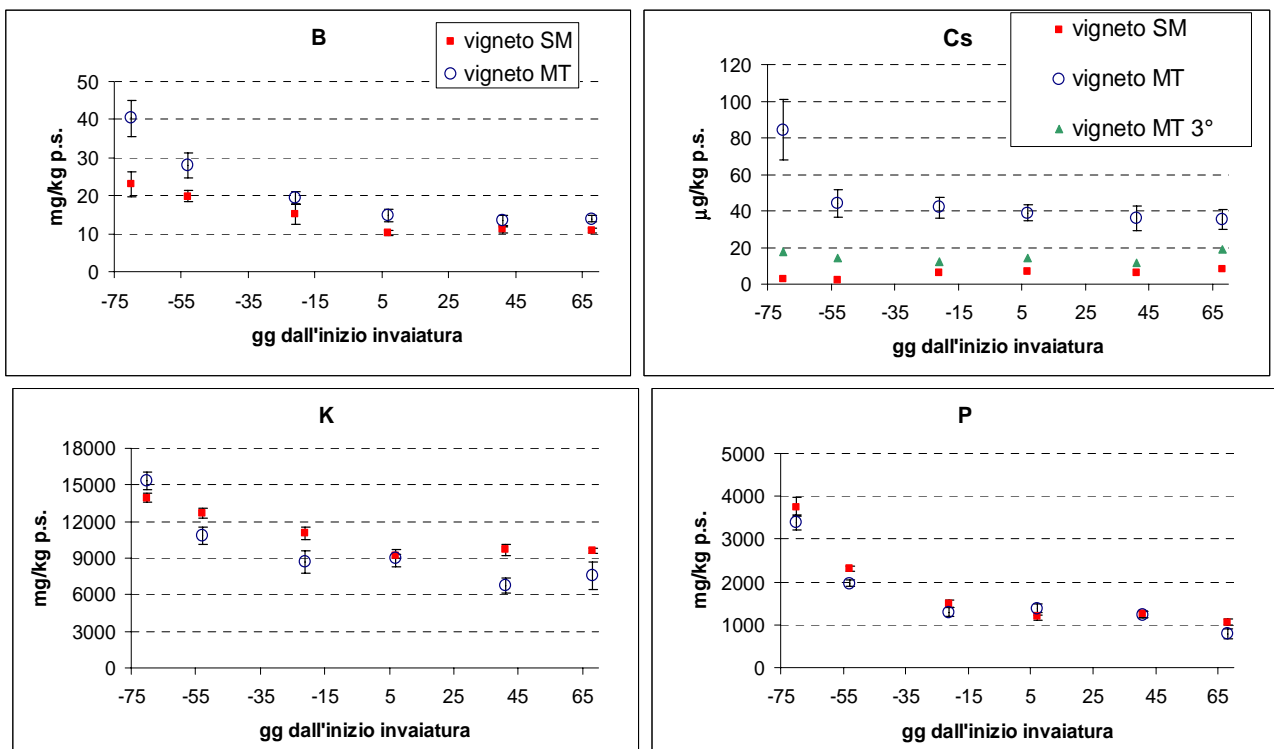
a calcolare il valore del rapporto Ce/La. Questo è risultato essere compreso tra 0.2 e 1.5 per le foglie di varie specie vegetali raccolte su suolo acido (Fu *et al.*, 2001), circa pari a 0.4 per gli aghi di abete prelevati su suoli forestali acidi (Wytttenbach, 1996) e pari a 1.8 in foglie di mais coltivato su suolo con pH > 7 (Wang *et al.*, 2001) confermando in parte i dati osservati in questo studio.

Il rapporto Nd/La risulta tendenzialmente (ma non significativamente) minore nei campioni prelevati su suolo acido.

### 4.5.3. Variazione dei contenuti degli elementi in traccia nei lembi fogliari durante la stagione vegetativa (vigneti SM e MT)

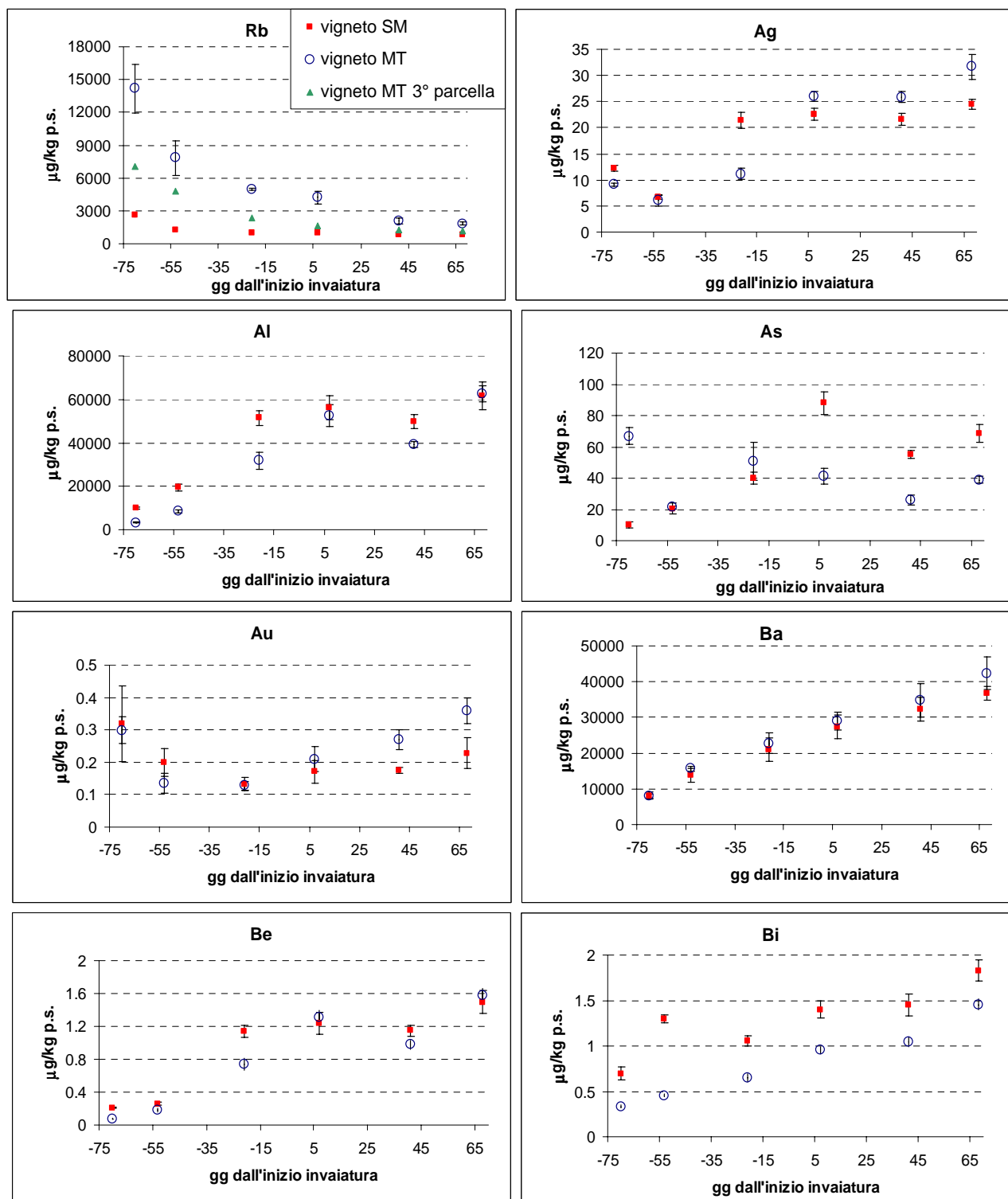
I contenuti di 59 elementi minerali sono stati quantificati in campioni di lembi fogliari (quarta foglia dopo il secondo grappolo) raccolti in 6 momenti dall'inizio della fioritura alla caduta (Fig. 4.5-4) presso i vigneti SM e MT. I livelli di Ir e Lu sono risultati sempre inferiori al limite di rilevamento.

**Fig. 4.5-4** Variazione dei contenuti degli elementi in traccia (espressi in µg/kg p.s.) e dei principali elementi nutrienti (espressi in mg/kg p.s.) quantificati durante la stagione vegetativa in lembi fogliari raccolti nei vigneti SM e MT



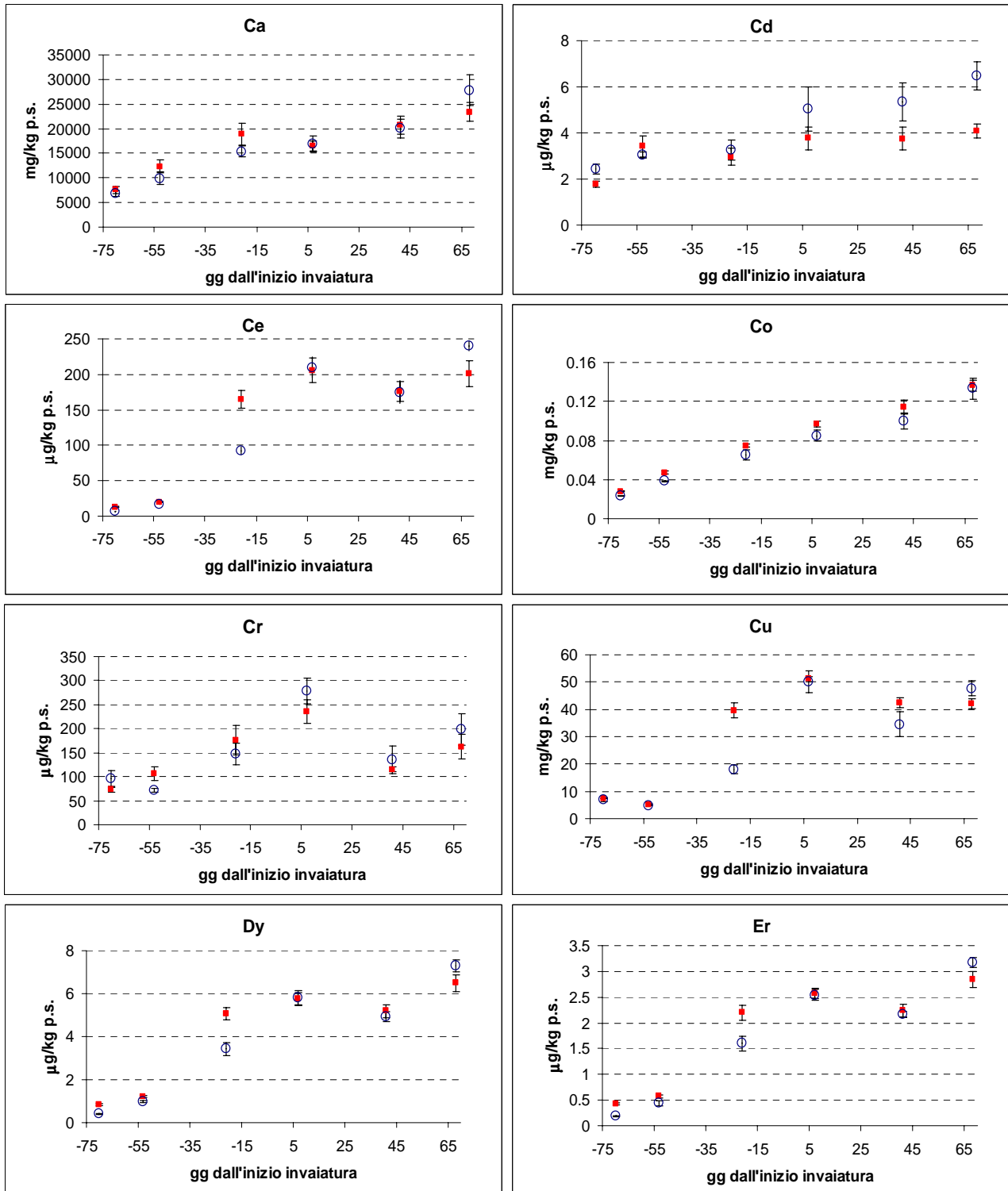
(continua)

Fig. 4.5-4 (continua)



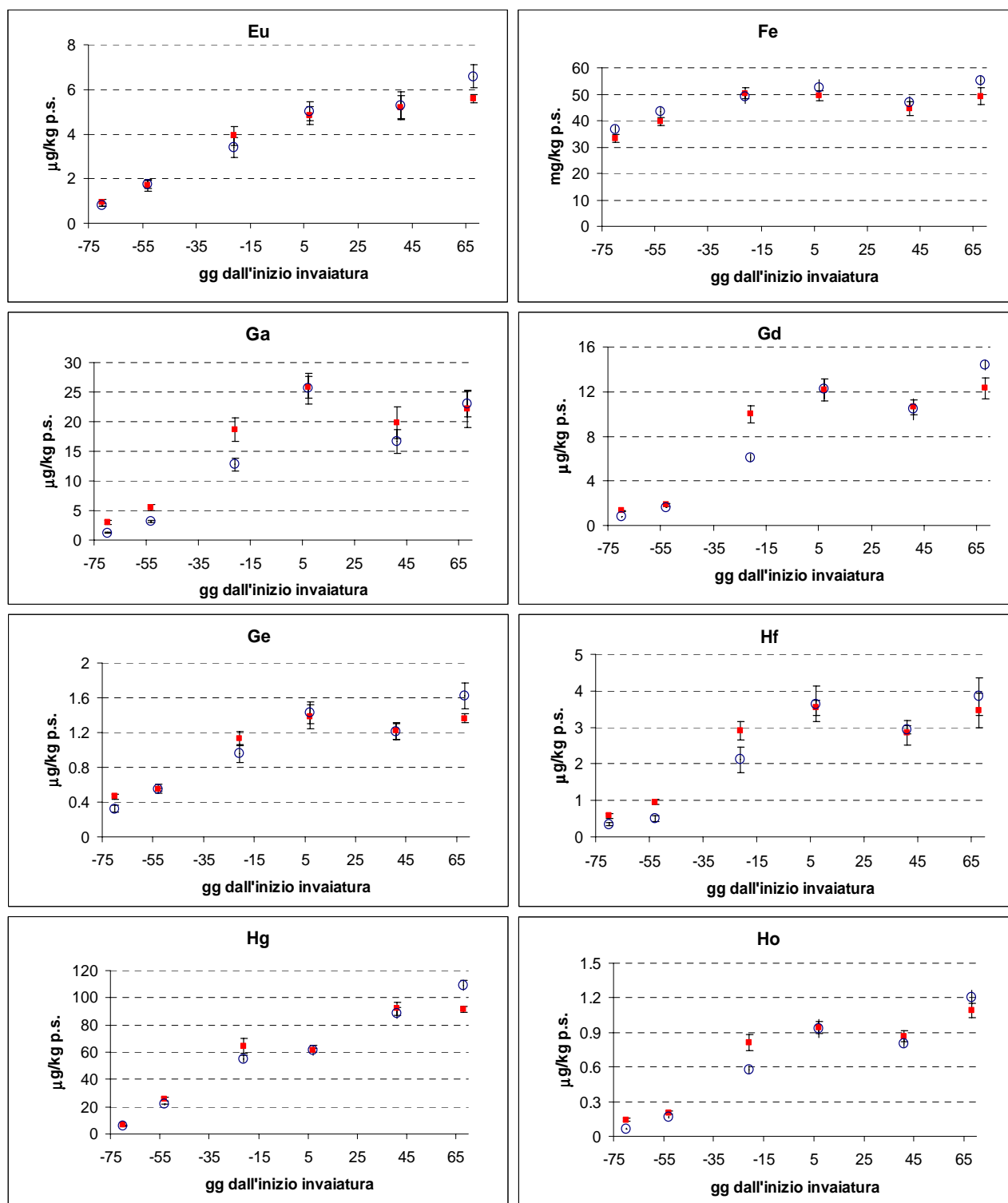
(continua)

Fig. 4.5-4 (continua)



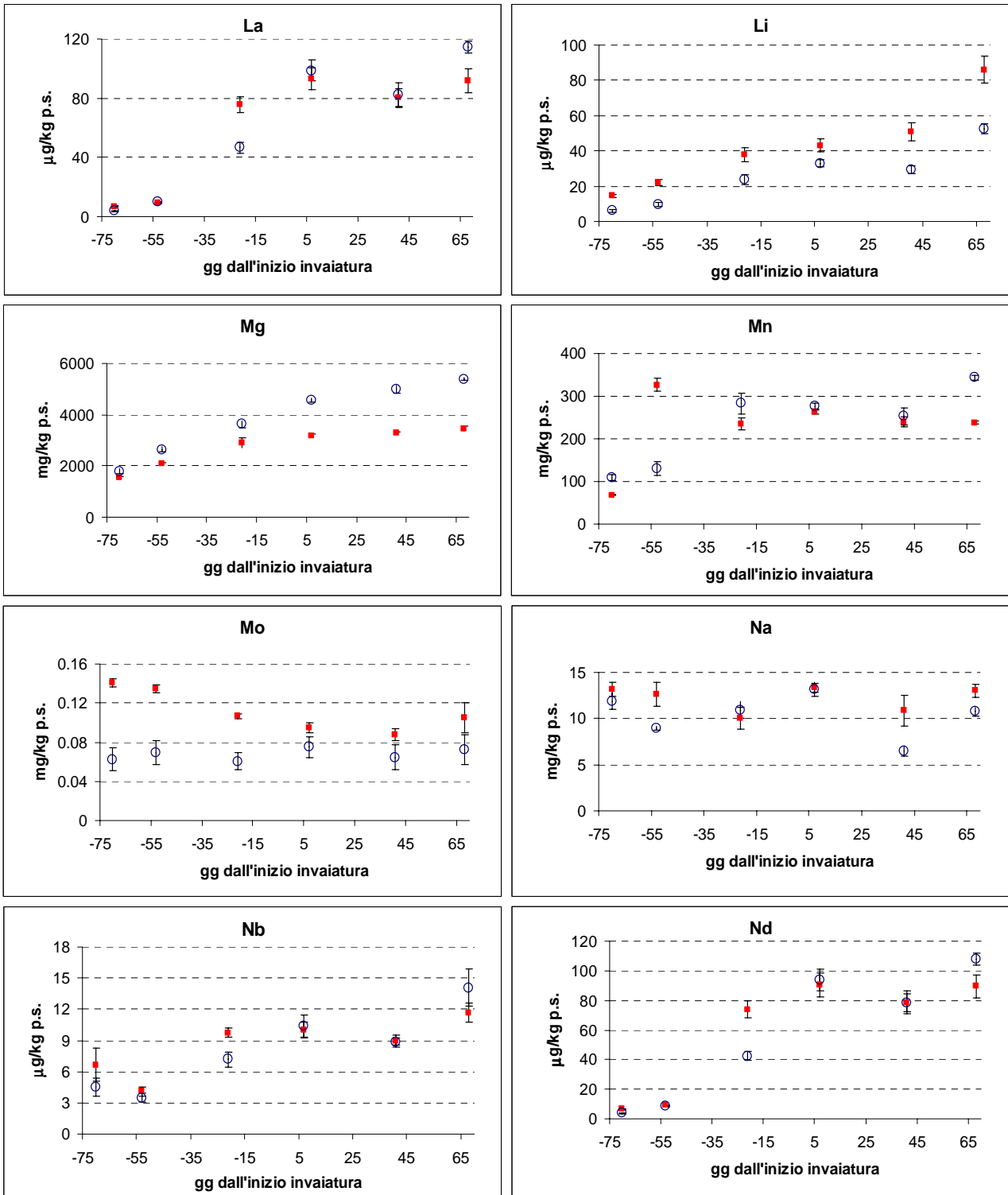
(continua)

Fig. 4.5-4 (continua)



(continua)

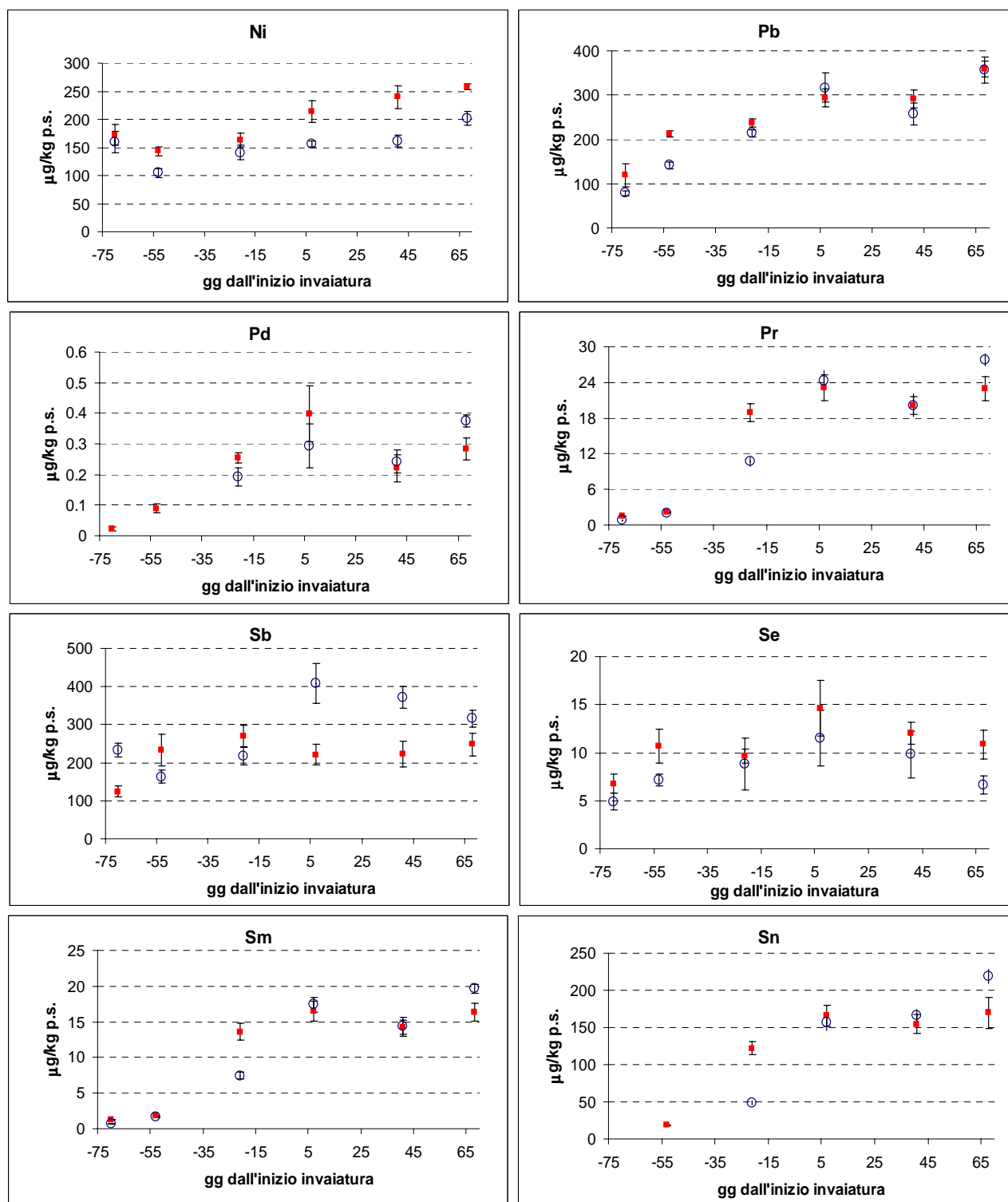
Fig. 4.5-4 (continua)



(continua)

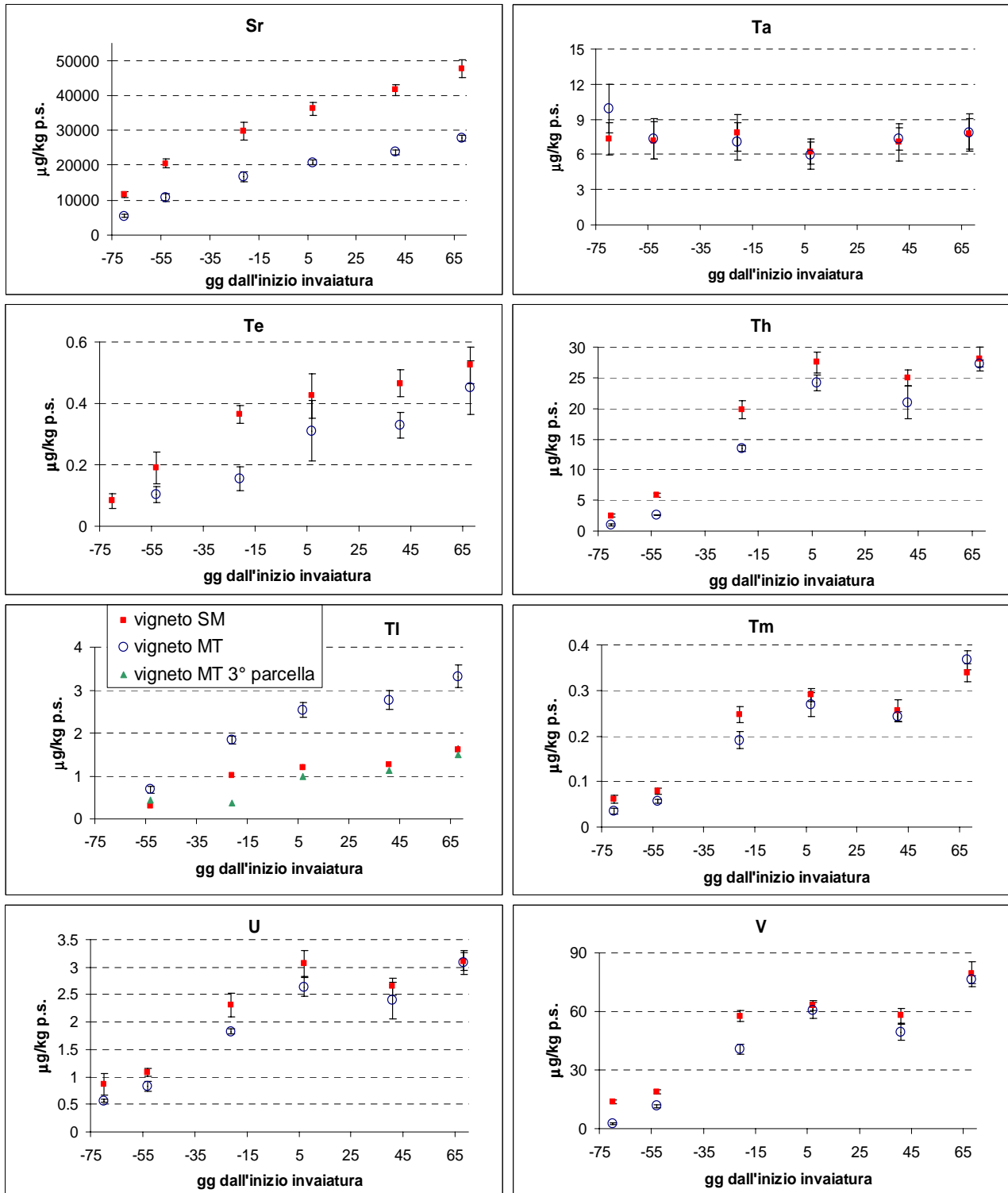


Fig. 4.5-4 (continua)



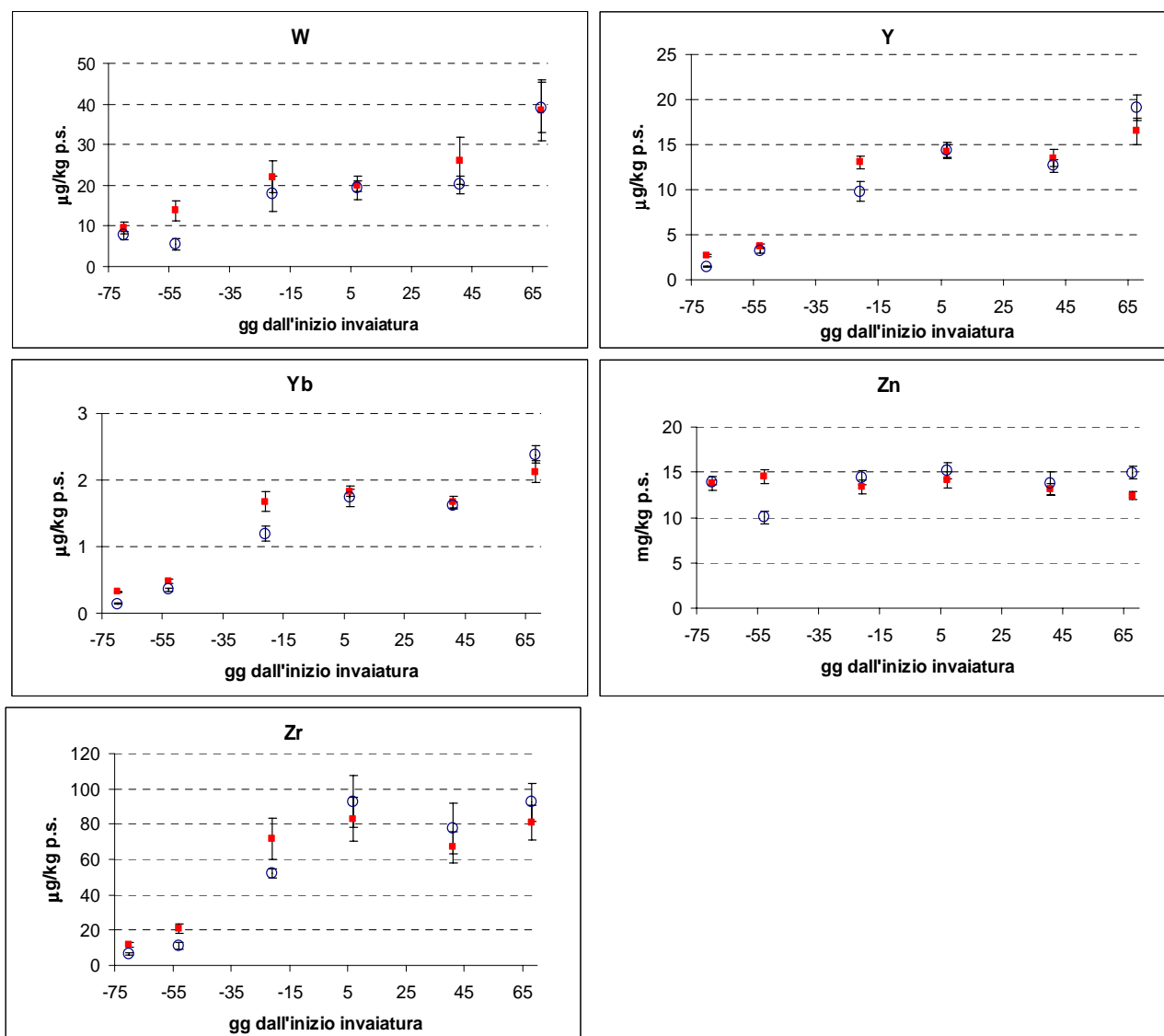
(continua)

Fig. 4.5-4 (continua)



(continua)

Fig. 4.5-4 (continua)



Ag, Al, Ba, Be, Bi, Cd, Ga, Ge, Hf, Hg, Li, Pb, Pd, Sn, Sr, Te, Th, Tl, U, V, W, Zr e REEs, similmente a Ca, Co, Cu, Fe, Mg e Mn, aumentano durante la stagione vegetativa mentre Cs e Rb, così come B, K e P calano. As, Au, Cr, Mo, Na, Nb, Ni, Sb, Se, Ta e Zn presentano andamenti meno chiari o circa costanti durante tutto il periodo studiato (Fig. 4.5-4).

A differenza della maggior parte degli altri elementi in traccia, la concentrazione di Rb e Cs cala durante la stagione vegetativa, presentando un comportamento analogo a quello osservato per il K in entrambi i vigneti. Il calo dei contenuti di K durante la stagione vegetativa è stato evidenziato da vari autori (Conradie, 1981; Christensen, 1984) e associato alla rimobilizzazione dell'elemento verso i tessuti in sviluppo (giovani foglie e bacche). Tuttavia, altri ricercatori hanno osservato contenuti circa costanti di K, almeno fino all'inviaitura (Boselli *et al.* 1998; Poni *et al.*, 2003;

Schreiner *et al.*, 2006). Rb e Cs hanno caratteristiche chimiche e siti di legame a livello delle membrane cellulari simili al K e questo potrebbe giustificare l'analogia di comportamento. Tuttavia Marschner (1986) riporta che Rb e Cs non sostituiscono il K dal punto di vista metabolico e hanno meccanismi di trasporto diversi.

Il calo di P e l'aumento di Ca, Mg e Mn nei lembi fogliari dalla fioritura al momento della vendemmia è stato osservato anche da Schreiner *et al.* (2006).

Angelova *et al.* (2001) hanno osservato un tendenziale aumento dei contenuti di Pb e Cd nelle foglie dalla fioritura al momento della vendemmia similmente a quanto visto nel presente studio. Ko *et al.* (2007) hanno evidenziato che le foglie giovani presentano contenuti minori di As come da noi osservato nei primi 2 punti di campionamento.

Ding *et al.* (2005) hanno riportato in grano minori contenuti di REEs (e soprattutto delle terre rare con peso atomico minore) nelle foglie giovani rispetto alle altre come osservato nel presente studio. Secondo gli stessi autori, questo sarebbe dovuto ad una scarsa mobilità delle terre rare in relazione alla loro elevata carica e affinità per i gruppi COO<sup>-</sup> delle pareti cellulari che limiterebbe il loro trasporto in particolare a livello del floema.

**Nota:**

I contenuti di Rb, Cs e Tl nelle foglie (e nelle bacche, cap. 4.7.2) raccolte nel vigneto MT presentano un'anomalia: le quantità misurate nella parcella numero 3 sono decisamente inferiori alle altre. Apparentemente questa porzione di vigneto non presenta nessuna differenza rispetto alle parcelle circostanti sia per quanto riguarda le viti (non ci sono anomalie nelle curve di maturazione delle uve e nello stato fisiologico delle foglie) che il suolo (non ci sono differenze significative nelle analisi chimico-fisiche del terreno nè nella concentrazione di Rb, Cs o Tl). Tuttavia nei campioni di suolo prelevati in questa parcella è stato notato un maggior contenuto di K scambiabile così come nei campioni di bacche e nelle foglie. L'elevata disponibilità e assorbimento di K potrebbe aver limitato l'assunzione in particolare di Rb e Cs da parte della pianta a causa delle note interazioni di tipo antagonistico tra questi elementi (Marschner, 1996; Drobner e Tyler, 1998).

#### 4.6. CONTENUTO DI ELEMENTI MINERALI NELL'ESSUDATO XILEMATICO

La composizione dell'essudato xilematico è stata analizzata in campioni prelevati al momento del pianto nei vigneti SM e MT. I campionamenti sono stati effettuati in corrispondenza allo stadio B (tempo T0, 25 gg. prima del germogliamento) solo a MT e in entrambi i vigneti allo stadio C di Baggiolini (tempo T1, 10-15 gg. prima del germogliamento; Baggiolini, 1952). Nel vigneto SM è stata raccolta anche la linfa fogliare al momento dell'invasatura (tempo T2). Maggiori dettagli sui metodi e periodi di campionamento sono riportati nel cap. 3.2.2.

La Tab. 4.6-1 mostra per ogni elemento la concentrazione (riportata come media geometrica ed espressa in  $\mu\text{g/L}$ ) dei campioni di pianto prelevati nei vigneti SM (N=4) e MT (N=8). I dati sono stati normalizzati per minimizzare eventuali differenze di concentrazione dovute alle variazioni dei volumi e periodi di raccolta. A tal fine ogni valore è stato diviso per la concentrazione totale di tutti gli elementi analizzati nel singolo campione e moltiplicato per la concentrazione totale media dei 12 campioni in studio. Sono mostrati anche i dati normalizzati di concentrazione dei campioni di linfa fogliare (N=4).

K, Ca, Mg e P costituiscono circa il 98% del contenuto minerale totale dell'essudato xilematico con un contributo medio, rispettivamente nel pianto e nella linfa all'invasatura, pari al 49 e al 69% per il K, al 40 e al 22% per il Ca, al 7 e al 5% per il Mg e al 3 e 2% per il P. Per quanto riguarda il pianto, seguono Na 0.6%, Mn 0.4%, B e Zn 0.3% mentre per la linfa all'invasatura seguono Sr 0.5%, B 0.4%, Na e Mn 0.2% e Fe 0.1%.

I dati relativi alla composizione dei principali elementi minerali sono sostanzialmente in accordo con quanto riportato in letteratura (Roubelakis-Angelakis e Kliewer, 1979; Marangoni *et al.*, 1986; Glad *et al.*, 1992). Pb e Cd sono in concentrazioni circa 100 volte minori rispetto ai livelli misurati nelle zone minerarie o industriali (Leita *et al.*, 1998).

Au, Ga, Ge, Ir, Lu, Nb, Ta, Te, Tl, V, W e Zr non sono risultati mai presenti in concentrazioni analiticamente quantificabili.

E' possibile osservare delle differenze di composizione sia tra i campioni di pianto prelevati nelle 2 zone o nei 2 momenti T0 e T1 sia tra il pianto e la linfa raccolta all'invasatura (Tab. 4.6-1). Dato il basso numero di campioni non è stata effettuata una elaborazione statistica. Tuttavia, al tempo T1, Ag, As, Co, Cu, K, Li, Na, Ni, Sb, Sr, Th e le terre rare risultano tendenzialmente maggiori nel pianto raccolto a SM mentre Ba, Cd, Mg e Rb risultano presenti in maggior quantità a MT come in parte osservato per l'acqua circolante nel suolo (cap. 4.4).

E' noto che la composizione del pianto differisce da quella della linfa xilematica essendo il risultato sia dell'assorbimento da parte delle radici di acqua e minerali dal suolo che della rimobilizzazione di elementi e sostanze di riserva dagli organi di stoccaggio (radici, legno).

La concentrazione totale di elementi minerali è risultata maggiore nel pianto (mediana 195.6 mg/L) che nella linfa (134.8 mg/L, test t di Student,  $p < 0.001$ ; Tab. 4.6-1).

I principali elementi minerali, tra cui K, P, Ca, Mg, Mn, Na, sarebbero rimobilizzati in grande quantità dai siti di stoccaggio in primavera. Al contrario, il Fe è stato riscontrato nel pianto solo al tempo T1, peraltro in basse concentrazioni, e poi nella linfa all'invasatura in concentrazioni decisamente maggiori confermando quanto evidenziato da Andersen e Brodbeck (1989) i quali hanno rilevato la presenza di Fe solo nei campioni di essudato prelevati in aprile e non in marzo. Il Fe sembra quindi venir assorbito direttamente dal suolo in seguito allo sviluppo della chioma più di quanto non venga rimobilizzato al risveglio vegetativo dagli organi di riserva. Soprattutto su suoli ricchi di  $\text{CaCO}_3$ , come quelli in studio, l'assorbimento del Fe richiede probabilmente la presenza di un apparato fogliare efficiente che sostenga la produzione di essudati radicali che favoriscono la dissoluzione degli ossidi di  $\text{Fe}^{+3}$ .

**Tab. 4.6-1 Concentrazione ( $\mu\text{g/L}$ ) normalizzata degli elementi minerali nel pianto e nella linfa fogliare raccolti nei vigneti SM e MT. T0= stadio B di Baggiolini; T1=stadio C; T2=invaiaitura**

campione vigneto	pianto						linfa fogliare	
	MT				SM		SM	
	T0		T1		T1		T2	
tempo	media (N=4)	err.std	media (N=4)	err.std	media (N=4)	err.std	media (N=4)	err.std
Ag	0.3191	0.1055	0.1849	0.1669	0.4145	0.1916	1.4474	0.1583
Al	44.33	1.58	<DL	---	<DL	---	7.41	0.16
As	0.154	0.142	<DL	---	0.113	0.066	0.080	0.003
B	962.4	7.1	426.3	16.3	768.1	79.5	491.0	4.8
Ba	110.7	4.9	137.9	5.7	74.52	10.00	178.9	6.0
Be	0.028	0.002	<DL	---	0.035	0.001	0.002	0.0001
Bi	0.0187	0.0010	<DL	---	0.0229	0.0004	<DL	---
Ca	90380	1369	121543	2588	85057	1748	30099	1165
Cd	0.0112	0.0568	0.0123	0.0050	0.0027	0.0061	<DL	---
Ce	0.0418	0.0086	0.0086	0.0066	0.0154	0.0045	0.0170	0.0014
Co	0.225	0.003	0.161	0.003	0.269	0.029	0.244	0.018
Cr	0.481	0.146	0.552	0.232	0.260	0.061	1.211	0.148
Cs	0.0842	0.0353	0.0531	0.0177	<DL	---	0.0195	0.0032
Cu	110.44	28.55	23.20	6.43	59.34	21.67	93.41	10.25
Dy	0.0045	0.0007	<DL	---	0.0031	0.0001	<DL	---
Er	0.0015	0.0003	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Eu	0.0046	0.0001	0.0017	0.0001	0.0037	0.0002	0.0063	0.0005
Fe	<DL	---	1.35	0.51	<DL	---	189.1	11.3
Gd	0.0017	0.0005	<DL	---	<DL	---	0.0029	0.0002
Hf	0.0110	0.0004	0.0127	0.0005	0.0284	0.0148	0.0027	0.0004
Hg	<DL	---	0.0172	0.0044	<DL	---	1.3315	0.1453
Ho	0.0073	0.0004	<DL	---	0.0088	0.0002	<DL	---
K	131171	1281	99333	2511	134693	1581	93119	1240
La	0.0521	0.0037	0.0244	0.0137	0.0447	0.0143	0.0130	0.0006
Li	<DL	---	0.319	0.035	1.636	0.135	0.280	0.023
Mg	17084	802	19223	621	16174	836	6193	260
Mn	1006.6	12.1	1229.1	47.0	905.7	59.0	201.6	10.3
Mo	0.2037	0.0197	0.2316	0.0579	0.2316	0.0445	0.3600	0.0337
Na	1659	229	792.4	113.6	1833	159	280.3	30.5
Nd	0.0263	0.0034	0.0078	0.0021	0.0108	0.0010	0.0113	0.0010
Ni	0.797	0.127	0.533	0.027	1.062	1.591	3.207	0.236
P	6452	351	6330	575	9069	378	3015	170
Pb	1.1285	0.3736	0.7569	0.2103	0.4327	0.1277	1.2543	0.1059
Pd	0.0050	0.0016	0.0027	0.0003	0.0251	0.0091	0.0010	0.0001
Pr	0.0114	0.0011	<DL	---	0.0090	0.0003	0.0019	0.0001
Rb	38.28	9.45	29.32	5.46	9.862	0.633	11.35	0.46
Sb	0.0114	0.0046	0.0066	0.0008	0.0442	0.0049	0.0632	0.0039
Se	<DL	---	<DL	---	<DL	---	0.011	0.0003
Sm	<DL	---	0.0091	0.0001	<DL	---	0.0019	0.0001
Sn	<DL	---	<DL	---	<DL	---	0.027	0.004
Sr	101.9	3.5	116.3	3.6	148.3	5.3	675.4	16.6
Th	0.1441	0.0071	0.0676	0.0034	0.1832	0.0056	<DL	---
Tm	0.0065	0.0003	<DL	---	0.0080	0.0002	<DL	---
U	<DL	---	<DL	---	<DL	---	0.0034	0.0001
Y	0.0215	0.0035	0.0047	0.0013	0.0040	0.0005	0.0127	0.0004
Yb	0.0048	0.0004	<DL	---	0.0051	0.00001	0.0015	0.0001
Zn	532.1	188.0	428.3	60.9	901.0	124.2	101.7	5.3

## 4.7. CAMPIONI DI BACCHE

Le bacche sono state campionate nel 2006 dalla fine dell'allegagione a surmaturazione nei vigneti SM e MT al fine di determinare la variazione della composizione minerale durante lo sviluppo e la maturazione (cap. 4.7.5). Nella fase finale della maturazione l'acino è stato frazionato per ottenere le porzioni dei semi e della buccia in seguito analizzate separatamente allo scopo di definire come i vari elementi minerali venissero ripartiti a livello dell'acino (cap. 4.7.4). Altri campioni sono stati prelevati al momento della vendemmia anche in ulteriori 9 vigneti trentini come dettagliato nel cap. 3.3. Questa seconda parte del campionamento è stata effettuata con l'obbiettivo di verificare la possibilità di distinguere il profilo compositivo delle uve in base alla provenienza geografica grazie alla presenza di una relazione tra la composizione minerale dei frutti e quella dei suoli d'origine (verifica della tracciabilità, vedi cap. 4.10 e 4.11).

### 4.7.1. Curve di maturazione delle bacche

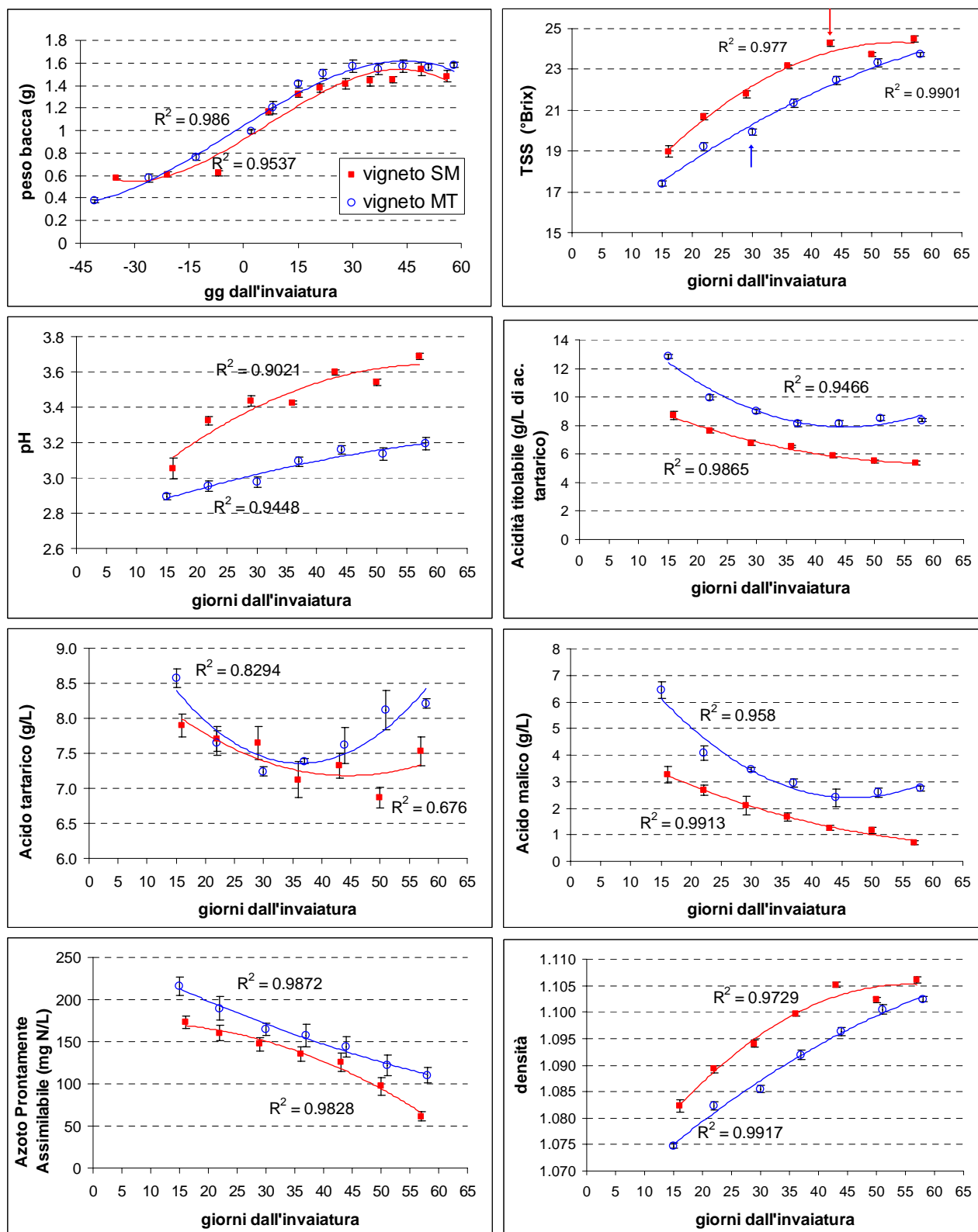
In Fig. 4.7-1 e Tab. 4.7-1 sono riportati gli andamenti dei parametri analitici di base misurati nei 2 vigneti SM e MT (media  $\pm$  errore standard della media delle 4 parcelle) durante la maturazione da 15 a 60 gg. circa dopo l'invaiaitura nel 2006.

**Tab. 4.7-1 Evoluzione della composizione di base del mosto fresco dalla fine dell'invaiaitura a surmaturazione. Sono riportate le differenze statistiche tra i 2 vigneti (test t di Student). Legenda come in Tab. 4.2-1. TSS = solidi solubili totali; APA = azoto prontamente assimilabile**

vigneto SM															
99 dall'invaiaitura	TSS (°Brix)	pH	Acidità titolabile (g ac. tartarico/L)	acido malico (g/L)	acido tartarico (g/L)	densità (kg/dm <sup>3</sup> )	APA (mg N/L)	peso acino (g)							
16	18.98 $\pm$ 0.29	a **	3.05 $\pm$ 0.06	a *	8.68 $\pm$ 0.33	b ***	3.26 $\pm$ 0.32	b ***	7.90 $\pm$ 0.16	b *	1.08232 $\pm$ 0.00120	a **	174 $\pm$ 7	b *	1.32 $\pm$ 0.03
22	20.70 $\pm$ 0.14	a ***	3.33 $\pm$ 0.02	a ***	7.60 $\pm$ 0.33	b **	2.68 $\pm$ 0.19	b **	7.70 $\pm$ 0.18		1.08924 $\pm$ 0.00066	a ***	160 $\pm$ 9		1.38 $\pm$ 0.04
29	21.79 $\pm$ 0.17	a ***	3.44 $\pm$ 0.03	a ***	6.77 $\pm$ 0.28	b ***	2.10 $\pm$ 0.36	b *	7.65 $\pm$ 0.24		1.09409 $\pm$ 0.00072	a ***	147 $\pm$ 8		1.41 $\pm$ 0.05
36	23.15 $\pm$ 0.09	a ***	3.43 $\pm$ 0.01	a ***	6.53 $\pm$ 0.27	b **	1.67 $\pm$ 0.16	b **	7.13 $\pm$ 0.25		1.09967 $\pm$ 0.00035	a ***	135 $\pm$ 8		1.44 $\pm$ 0.04
43	24.27 $\pm$ 0.15	a ***	3.60 $\pm$ 0.02	a ***	5.86 $\pm$ 0.14	b **	1.26 $\pm$ 0.08	b *	7.32 $\pm$ 0.17		1.10517 $\pm$ 0.00053	a ***	125 $\pm$ 11		1.45 $\pm$ 0.03
50	23.71 $\pm$ 0.10	a ***	3.54 $\pm$ 0.02	a ***	5.50 $\pm$ 0.19	b ***	1.18 $\pm$ 0.12	b **	6.86 $\pm$ 0.15		1.10233 $\pm$ 0.00045		97 $\pm$ 11		1.55 $\pm$ 0.05
57	24.50 $\pm$ 0.14	a **	3.69 $\pm$ 0.02	a ***	5.34 $\pm$ 0.22	b ***	0.70 $\pm$ 0.09	b ***	7.53 $\pm$ 0.21	b *	1.10604 $\pm$ 0.00059	a **	62 $\pm$ 6	b **	1.48 $\pm$ 0.05
vigneto MT															
99 dall'invaiaitura	TSS (°Brix)	pH	Acidità titolabile (g ac. tartarico/L)	acido malico (g/L)	acido tartarico (g/L)	densità (kg/dm <sup>3</sup> )	APA (mg N/L)	peso acino (g)							
15	17.41 $\pm$ 0.14	b	2.89 $\pm$ 0.02	b	12.85 $\pm$ 0.43	a	6.45 $\pm$ 0.32	a	8.57 $\pm$ 0.14	a	1.07477 $\pm$ 0.00057	b	216 $\pm$ 11	a	1.41 $\pm$ 0.03
22	19.22 $\pm$ 0.20	b	2.95 $\pm$ 0.03	b	9.97 $\pm$ 0.45	a	4.09 $\pm$ 0.27	a	7.65 $\pm$ 0.18		1.08227 $\pm$ 0.00077	b	189 $\pm$ 14		1.50 $\pm$ 0.04
30	19.92 $\pm$ 0.15	b	2.98 $\pm$ 0.03	b	9.00 $\pm$ 0.24	a	3.46 $\pm$ 0.06	a	7.24 $\pm$ 0.07		1.08551 $\pm$ 0.00069	b	165 $\pm$ 7		1.57 $\pm$ 0.05
37	21.34 $\pm$ 0.21	b	3.09 $\pm$ 0.03	b	8.15 $\pm$ 0.25	a	2.95 $\pm$ 0.15	a	7.39 $\pm$ 0.04		1.09191 $\pm$ 0.00085	b	157 $\pm$ 13		1.55 $\pm$ 0.04
44	22.45 $\pm$ 0.19	b	3.16 $\pm$ 0.03	b	8.13 $\pm$ 0.48	a	2.40 $\pm$ 0.33	a	7.61 $\pm$ 0.26		1.09642 $\pm$ 0.00080	b	144 $\pm$ 12		1.56 $\pm$ 0.05
51	23.34 $\pm$ 0.18	b	3.14 $\pm$ 0.03	b	8.52 $\pm$ 0.36	a	2.60 $\pm$ 0.17	a	8.12 $\pm$ 0.28		1.10052 $\pm$ 0.00093		122 $\pm$ 12		1.56 $\pm$ 0.03
58	23.73 $\pm$ 0.12	b	3.20 $\pm$ 0.03	b	8.37 $\pm$ 0.22	a	2.75 $\pm$ 0.10	a	8.21 $\pm$ 0.07	a	1.10244 $\pm$ 0.00053	b	110 $\pm$ 9	a	1.58 $\pm$ 0.03



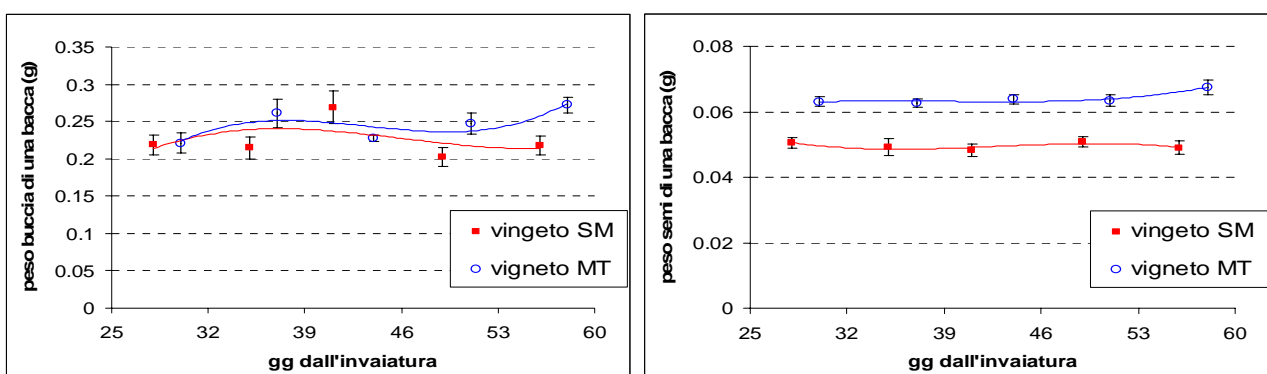
**Fig. 4.7-1** Accrescimento del peso della bacca e variazione dei parametri enologici di base misurati sul succo fresco delle uve raccolte nei vigneti SM (289 m s.l.m.) e MT (723 m s.l.m.) durante la maturazione. Le frecce nel grafico dei solidi solubili totali (TSS) indicano il momento di raccolta delle uve secondo i piani di vendemmia aziendali. Sono indicate la media e l'errore standard della media (N=4)



Il primo grafico in Fig. 4.7-1 rappresenta la variazione del peso dell'acino dalla fine dell'allegagione a surmaturazione. Nel vigneto SM si osserva il tipico andamento a S con un accentuato rallentamento nell'accrescimento pre-invaiaitura dovuto al periodo di deficit idrico (vedi cap. 4.2.1). Il successivo rapido aumento delle dimensioni dell'acino è correlabile invece alle abbondanti piogge di agosto. Nel vigneto MT l'accrescimento è stato meno influenzato dal deficit idrico che è avvenuto in una fase più precoce e in presenza di temperature meno elevate. Le successive piogge hanno portato ad un continuo aumento delle dimensioni dell'acino senza un'evidente fase di rallentamento. Le dimensioni finali degli acini del vigneto MT sono tendenzialmente (ma non statisticamente) maggiori.

L'analisi statistica (ANOVA ad una via) non ha evidenziato differenze significative tra i pesi delle bacche o delle 3 frazioni durante la fase finale della maturazione (ultime 5 date di campionamento; Fig. 4.7-1 e 4.7-2). Nel vigneto SM la polpa, la buccia e i semi rappresentano rispettivamente e mediamente l'81.1, 15.5 e 3.4% del peso totale della bacca mentre nel vigneto MT rappresentano rispettivamente il 79.9, 15.9 e 4.2%.

**Fig. 4.7-2** Variazione del peso (g) della buccia (a sinistra) e dei semi (a destra) di una bacca negli ultimi 5 punti di campionamento degli acini nei vigneti SM e MT



Come atteso, durante la maturazione si ha un aumento della quantità di solidi solubili totali (TSS), della densità e del pH e un calo dell'acidità titolabile (AT) e della concentrazione di acidi organici (Fig. 4.7-1 e Tab. 4.7-1).

Il calo di azoto prontamente assimilabile (APA) conferma quanto osservato negli ultimi anni su uve trentine raccolte a partire da un mese prima della vendemmia. In generale, il contenuto di amminoacidi aumenta durante lo sviluppo e la maturazione dell'acino (Kliewer, 1968; Ribereau-Gayon, 2003). Tuttavia, le concentrazioni di alcuni amminoacidi (es. glutammina) e dello ione ammonio calano. Inoltre, la cv. Chardonnay è definita come una varietà a prolina prevalente. Questo amminoacido si accumula rapidamente e a grandi livelli durante l'ultima parte della

maturazione, dominando sugli altri amminoacidi ma non risulta assimilabile dai lieviti e non viene quindi computato nel calcolo dell'APA.

A causa della differenti caratteristiche climatiche e di altitudine dei 2 vigneti, in SM (289 m s.l.m.) è stato raggiunto un maggior grado di maturazione: si osservano infatti un più elevato grado zuccherino e pH e minori livelli di acidità e soprattutto acido malico. Secondo i piani aziendali, la vendemmia è stata anticipata nel vigneto MT (723 m s.l.m.) - 30 gg. dopo invaiatura, anziché 41 come nel vigneto SM - in quanto queste uve sono state utilizzate per la produzione di vini spumanti. In entrambi i vigneti sono state osservate le seguenti correlazioni (test di Pearson,  $p < 0.001$ ):

- correlazione positiva tra TSS e pH ( $r = 0.92$  e  $0.87$  rispettivamente in SM e MT);
- correlazione positiva tra AT e acido malico ( $r = 0.95$  e  $0.97$  in SM e MT) e APA ( $r = 0.81$  in entrambi i vigneti);
- correlazione negativa tra TSS e AT ( $r = -0.93$  e  $-0.78$  in SM e MT), acido malico ( $r = -0.93$  e  $-0.86$  in SM e MT) e APA ( $r = -0.80$  e  $-0.82$  in SM e MT);
- correlazione negativa tra AT e pH ( $r = -0.88$  e  $-0.82$  in SM e MT);
- correlazione negativa tra pH e acido malico ( $r = -0.84$  e  $-0.82$  in SM e MT) e APA ( $r = -0.80$  e  $-0.91$  in SM e MT).

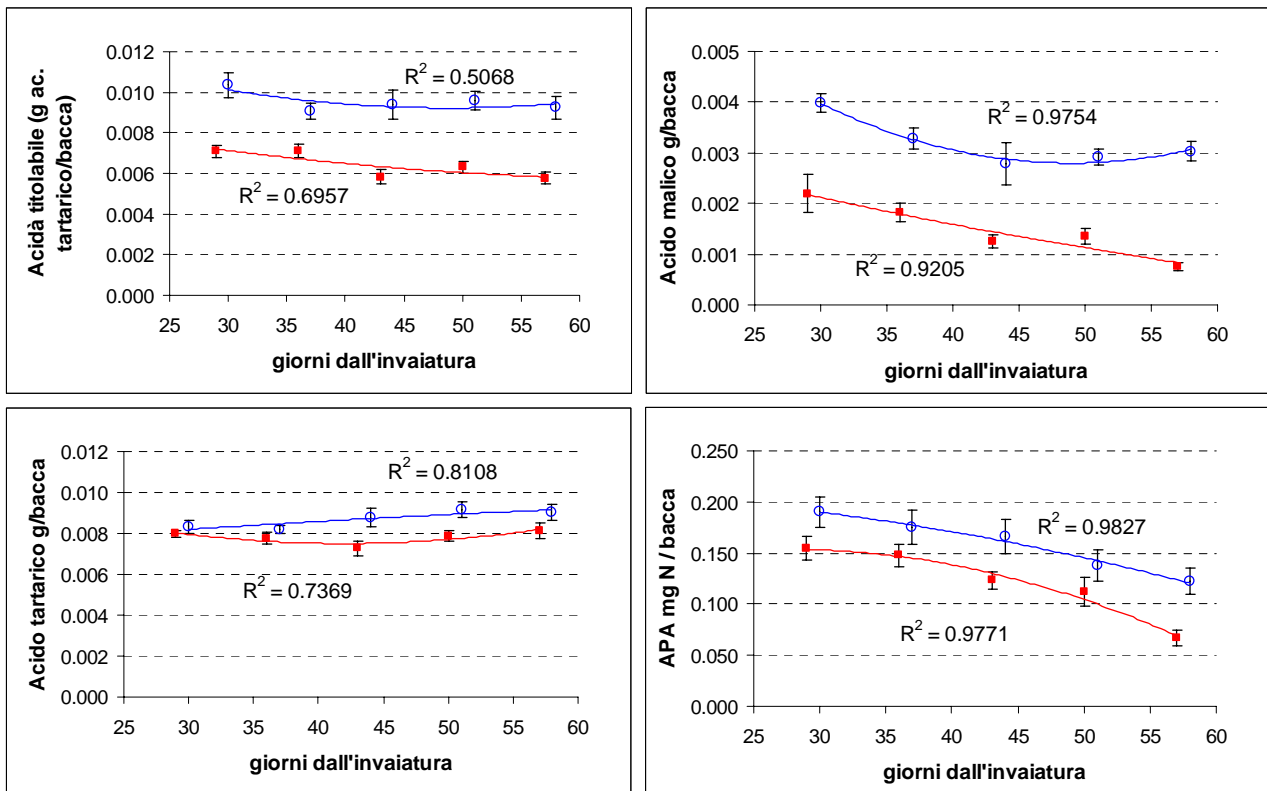
L'APA presenta valori tendenzialmente bassi soprattutto nel vigneto SM, essendo il valore minimo consigliabile per una buona fermentazione pari a 140 mg/L. Tale situazione si è ripetuta anche nel 2007 (Tab. 4.7-2).

Il rapporto tra i contenuti di acido tartarico e acido malico aumenta da 2.4 a 10.7 nel vigneto SM e da 1.3 a 3 nel vigneto MT dimostrando un più rapido e intenso calo dell'acido malico nel primo vigneto.

Negli ultimi 5 punti di raccolta i contenuti di acidità titolabile, acido tartarico, acido malico e APA sono stati espressi anche per bacca. L'acido malico ( $p < 0.01$ ) e l'APA ( $p < 0.001$ ) in SM e solo questo ultimo parametro in MT ( $p < 0.05$ ) calano in modo significativo nel periodo studiato (ANOVA e test dei confronti multipli HSD di Tukey; Fig. 4.7-3).

La Tab. 4.7-2 riporta i principali parametri analitici misurati su tutte le uve raccolte nelle stagioni 2006 e 2007 al momento della maturazione tecnologica negli 11 vigneti trentini in studio. È possibile osservare che nel 2007 la vendemmia è stata anticipata in tutte le zone a causa delle particolari condizioni meteorologiche di questo secondo anno (cap. 4.2). La maggior parte delle uve sono state utilizzate per la produzione di vini spumanti anche in ragione dell'altitudine elevata di molti tra i vigneti considerati.

**Fig. 4.7-3** Variazione dell'acidità titolabile, acido malico, tartarico e APA per bacca nelle uve prelevate nei vigneti SM e MT. Per la legenda fare riferimento alla Fig. 4.7-1



**Tab. 4.7-2** Composizione di base delle uve alla vendemmia negli 11 vigneti nei 2 anni. (nd= non determinato; TSS=solidi solubili totali; AT=acidità titolabile; APA=azoto prontamente assimilabile)

vigneto	anno	data raccolta	TSS (°Brix)	pH	AT (g/L ac.tart.)	ac. malico (g/L)	ac. tartarico (g/L)	APA (mg/L)	peso bacca (g)
SM	2006	11-set	24.27	3.60	5.86	1.26	7.32	125	1.45
SM	2007	20-ago	21.42	3.25	6.53	2.37	7.32	66	1.74
MT	2006	20-set	19.92	2.98	9.00	3.46	7.24	165	1.57
MT	2007	11-set	20.57	2.96	10.90	3.48	7.72	149	1.54
Baldessari	2007	28-ago	17.43	2.83	11.05	5.45	7.35	119	1.49
Beltrami	2006	13-set	20.28	3.05	10.00	5.03	7.40	272	1.73
Beltrami	2007	03-set	19.57	2.96	8.89	4.20	6.50	191	1.62
Zanetti	2006	13-set	19.10	2.99	9.44	4.44	7.01	192	1.61
Zanetti	2007	23-ago	17.00	2.89	9.84	5.01	7.09	222	1.54
Folgheraiter	2007	24-ago	16.44	2.75	14.10	8.48	7.19	169	1.56
Merli	2006	13-set	17.87	2.96	12.64	7.25	8.06	238	1.58
Merli	2007	06-set	19.14	2.99	12.71	6.59	7.65	246	1.46
Miori	2006	13-set	21.58	3.16	9.21	4.29	7.72	265	1.70
Miori	2007	21-ago	16.88	2.96	11.24	5.69	8.11	260	1.54
Brugnara	2007	14-ago	15.12	2.92	10.31	5.62	7.54	218	1.59
Flessati	2007	08-ago	16.76	2.97	11.40	6.36	7.30	nd	1.50
Gianordoli	2006	13-set	19.53	3.10	11.90	7.71	7.56	420	1.72
Gianordoli	2007	31-ago	17.86	2.88	13.13	7.85	8.13	229	1.58

#### 4.7.2. Contenuto di elementi in traccia nelle bacche a maturazione tecnologica

Sui campioni di bacche raccolte in 11 diversi vigneti sono stati misurati i contenuti di 55 tra macro-, micro-elementi ed elementi in traccia. Nei campioni di bacche, la determinazione di Cr, Co, Ni e Mo risulta parzialmente compromessa dall'utilizzo di materiale in acciaio durante la preparazione del campione: conseguentemente il contenuto di questi 4 elementi non è stato riportato (cap. 4.1.2). La Tab. 4.7-3 mostra le distribuzioni statistiche (minimo, 25° percentile, mediana, 75° percentile e massimo) dei contenuti rilevati per ogni elemento minerale nelle bacche raccolte a maturazione tecnologica in tutti gli 11 vigneti in studio e, per 7 di essi, in 2 diversi anni per un totale di 18 campioni.

**Tab. 4.7-3 Contenuti di 55 elementi minerali (espressi in µg/kg p.s per gli elementi in traccia e in mg/kg p.s. per i principali elementi nutrienti) nelle bacche dei vigneti studiati (N=18; 7 vigneti 2006 e 11 vigneti 2007)**

elemento	min	25° perc.	mediana	75° perc.	max	elemento	min	25° perc.	mediana	75° perc.	max	
			µg/kg p.s.						µg/kg p.s.			
Ag	0.246	0.504	0.805	1.442	2.322	Nb	<DL	<DL	<DL	<DL	2.72	
Al	173.9	293.0	363.8	393.1	648.9	Nd	0.122	0.249	0.380	0.513	1.313	
As	<DL	0.034	0.234	0.329	1.316	Pb	<DL	<DL	<DL	<DL	2.634	
Au	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	Pd	<DL	<DL	<DL	<DL	0.030	
Ba	87.45	147.1	452.5	762.3	2970	Pr	0.026	0.052	0.100	0.125	0.368	
Be	<DL	<DL	<DL	0.081	0.188	Rb	392.0	547.2	975.3	1771	2635	
Bi	<DL	<DL	<DL	0.011	0.022	Sb	0.075	0.111	0.135	0.169	0.509	
Cd	0.019	0.057	0.076	0.095	0.153	Se	0.300	0.459	0.599	0.749	1.188	
Ce	0.215	0.488	0.667	0.779	1.417	Sm	0.026	0.048	0.074	0.098	0.159	
Cs	0.249	0.733	2.092	7.059	15.327	Sn	<DL	1.460	3.159	5.328	9.870	
Dy	0.014	0.023	0.034	0.066	0.105	Sr	281.5	399.2	509.6	588.4	927.5	
Er	0.005	0.013	0.020	0.029	0.048	Ta	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	
Eu	0.013	0.020	0.046	0.069	0.270	Te	<DL	<DL	<DL	<DL	0.034	
Ga	0.060	0.089	0.114	0.128	0.203	Th	0.098	0.144	0.179	0.205	0.329	
Gd	0.011	0.039	0.059	0.087	0.158	Tl	<DL	0.084	0.105	0.444	0.884	
Ge	0.021	0.027	0.029	0.033	0.057	Tm	<DL	<DL	0.002	0.004	0.006	
Hf	<DL	<DL	<DL	0.03	0.16	U	0.022	0.027	0.030	0.038	0.067	
Hg	0.253	0.328	0.446	0.568	1.116	V	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	
Ho	0.003	0.005	0.006	0.012	0.021	W	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	
Ir	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	Y	0.056	0.103	0.140	0.411	0.800	
La	0.135	0.235	0.415	0.747	4.351	Yb	<DL	0.012	0.016	0.022	0.026	
Li	0.282	0.600	1.043	2.956	7.411	Zr	0.963	1.461	2.065	2.421	4.393	
Lu	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL							

elemento	min	25° perc.	mediana	75° perc.	max	elemento	min	25° perc.	mediana	75° perc.	max	
			mg/kg p.s.						mg/kg p.s.			
B	2.663	4.857	5.962	6.833	8.257	Mg	93.01	118.0	123.1	148.3	189.6	
Ca	263.2	347.5	363.4	379.9	493.9	Mn	1.020	1.242	1.387	1.764	1.969	
Cu	0.794	1.016	1.114	1.439	1.866	Na	1.407	1.773	2.232	2.915	6.739	
Fe	1.147	1.580	2.022	2.497	3.519	P	143.8	183.4	213.3	235.4	278.0	
K	2427	2680	3101	3171	3863	Zn	0.313	0.399	0.463	0.477	0.641	

Tra gli elementi in traccia e ultratraccia presenti nelle bacche troviamo in ordine decrescente (valori mediani): Rb, Sr, Ba, Al, Sn, Cs, Zr, Li, Hg, Ag, Ce, Se, La, Nd, As, Th, Y, Sb, Ga, Tl, Pr, Cd, Sm, Gd, Eu, Dy, U, Ge, Er, Yb, Ho e Tm.

Be, Bi, Hf, Nb, Pb, Pd e Te erano presenti in meno del 50% dei campioni. Il Be è presente in quantità rilevabili solo nelle bacche prelevate nei vigneti con suolo acido mentre altri elementi quali Au, Ir, Lu, Ta, V e W non erano mai rilevabili nei campioni raccolti.

Come noto, nei suoli acidi molti elementi (es. Mn, Fe) risultano maggiormente disponibili e quindi assorbibili dalle piante. Questo è confermato dai più elevati livelli di Ba, Be, Bi, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Li, Pr, Sm, Y e Yb riscontrati nelle uve dei 3 vigneti con substrato acido o subacido (test ANOVA e test dei confronti multipli HSD di Tukey per N diseguali,  $p < 0.05$ , su dati trasformati in logaritmo naturale; Tab. 4.7-4). Sono inoltre tendenzialmente maggiori nelle uve cresciute su suolo acido anche i contenuti di Al, As, Cd, Cs, Ga, Hg, Nd, Rb, Th e Tl mentre sono minori quelli di Se. Le uve raccolte nei vigneti con suolo calcareo presentano contenuti significativamente minori di Cs, Rb e Tl e tendenzialmente maggiori di Sn e Zr rispetto agli altri campioni. La Tab. 4.7-5 riporta i dati medi di composizione per ogni vigneto.

Per alcuni di questi elementi in traccia sono disponibili in letteratura dei dati di composizione di uve o mosti. Una discussione più dettagliata del contenuto degli elementi che possono presentare un qualche interesse dal punto di vista tossicologico è riportata nel sottocapitolo successivo.

In uve (non lavate) trentine, Larcher e Nicolini (2008) hanno rilevato contenuti variabili tra  $<DL-66$   $\mu\text{g/kg}$  di Ag, 219-5970  $\mu\text{g/kg}$  di Al, 394-734  $\mu\text{g/kg}$  di As, 73-763  $\mu\text{g/kg}$  di Ba, 14-49  $\mu\text{g/kg}$  di Cd, 129-311  $\mu\text{g/kg}$  di Pb, 500-3600  $\mu\text{g/kg}$  di Rb, 412-1292  $\mu\text{g/kg}$  di Sn, 94-1270  $\mu\text{g/kg}$  di Sr e 20-65  $\mu\text{g/kg}$  di V. Gli autori evidenziano come il lavaggio permetta di abbattere notevolmente i contenuti di Al, Pb e Sn. I contenuti misurati nel presente studio sono sostanzialmente in accordo per Ag, Al, Ba, Rb e Sr ma decisamente minori per quanto riguarda As, Cd, Pb, Sn e V.

Oddone *et al.* (2007) hanno rilevato qualche decina di  $\mu\text{g/kg}$  di La e Ce in uve.

Castineira-Gomez *et al.* (2004) riportano 1500  $\mu\text{g}$  di Al, 340  $\mu\text{g}$  di Ba, 2.1  $\mu\text{g}$  di Be, 0.9  $\mu\text{g}$  di Cs, 16.4  $\mu\text{g}$  di Li, 16.1  $\mu\text{g}$  di Pb, 217  $\mu\text{g}$  di Rb, 288  $\mu\text{g}$  di Sr, 4.3  $\mu\text{g}$  di V, 3.1  $\mu\text{g}$  di Y, 9.3  $\mu\text{g}$  di Zr, contenuti inferiori a 1.4  $\mu\text{g}$  per le altre REEs e inferiori o pari a 0.4  $\mu\text{g}$  per Nb, Th e U per litro di mosto mentre Stozhko *et al.* (2007) hanno osservato, sempre in mosti, 14.5-49  $\mu\text{g/L}$  di Pb e 0.18-1.44  $\mu\text{g/L}$  di Cd.

**Tab. 4.7-4** Contenuti degli elementi minerali in uve raccolte in vigneti con suolo acido e suolo basico calcareo o “moderatamente” calcareo e differenze statistiche rilevate al test ANOVA e al test per confronti multipli HSD per N diseguali di Tukey. Legenda come in Tab 4.2-1

elemento	suolo acido (N=5)			suolo calcareo (N=7)			suolo "moderatamente" calcareo (N=6)			sign. ANOVA
	media (µg/kg p.s.)	err.std.	sign.	media (µg/kg p.s.)	err.std.	sign.	media (µg/kg p.s.)	err.std.	sign.	
Ag	1.235	0.376		0.829	0.182		1.188	0.311		
Al	467.3	70.3		372.2	37.0		309.6	35.4		
As	0.482	0.209		0.253	0.109		0.291	0.149		
Ba	1850.7	445.2	a	304.3	97.2	b	389.6	94.3	b	**
Be	0.118	0.019	a	<DL	---	b	<DL	---	b	***
Bi	0.016	0.004	a	<DL	---	b	<DL	---	b	*
Cd	0.102	0.013		0.068	0.011		0.080	0.020		
Ce	0.793	0.070		0.705	0.160		0.668	0.148		
Cs	7.545	2.333	a	0.554	0.110	b	5.626	1.989	a	***
Dy	0.080	0.007	a	0.030	0.005	b	0.027	0.004	b	***
Er	0.035	0.004	a	0.015	0.002	b	0.015	0.003	b	**
Eu	0.163	0.035	a	0.031	0.007	b	0.035	0.007	b	***
Ga	0.150	0.021		0.117	0.012		0.095	0.010		
Gd	0.119	0.015	a	0.044	0.008	b	0.052	0.009	b	**
Ge	0.039	0.006		0.029	0.003		0.031	0.003		
Hf	<DL	---		<DL	---		<DL	---		
Hg	0.667	0.156		0.426	0.032		0.456	0.112		
Ho	0.015	0.002	a	0.006	0.001	b	0.006	0.001	b	***
La	1.563	0.698	a	0.318	0.066	b	0.335	0.059	b	**
Li	5.114	0.928	a	1.084	0.351	b	0.935	0.286	b	***
Nd	0.688	0.158		0.337	0.073		0.321	0.061		*
Pb	<DL	---		<DL	---		<DL	---		
Pd	<DL	---		<DL	---		<DL	---		
Pr	0.181	0.047	a	0.079	0.017	b	0.074	0.016	b	*
Rb	1758.5	306.0	a	542.1	61.9	b	1423.2	227.8	a	***
Sb	0.157	0.012		0.215	0.068		0.134	0.019		
Se	0.475	0.055		0.608	0.052		0.764	0.145		
Sm	0.126	0.012	a	0.064	0.013	b	0.061	0.010	b	*
Sn	3.202	0.970		3.958	0.613		3.157	1.506		
Sr	686.4	70.9		576.5	93.6		431.6	52.2		
Te	<DL	---		<DL	---		<DL	---		
Th	0.220	0.016		0.181	0.027		0.176	0.033		
Tl	0.468	0.114	a	0.065	0.013	b	0.302	0.130	a	**
Tm	0.004	0.001		0.002	0.001		0.002	0.001		
U	0.040	0.008		0.033	0.003		0.030	0.003		
Y	0.567	0.070	a	0.119	0.015	b	0.113	0.014	b	***
Yb	0.023	0.001	a	0.015	0.002	ab	0.011	0.003	b	*
Zr	1.947	0.261		2.335	0.430		2.065	0.361		

elemento	suolo acido (N=5)			suolo calcareo (N=7)			suolo "moderatamente" calcareo (N=6)			sign. ANOVA
	media (mg/kg p.s.)	err.std.	sign.	media (mg/kg p.s.)	err.std.	sign.	media (mg/kg p.s.)	err.std.	sign.	
B	5.678	0.974		5.540	0.327		6.176	0.814		
Ca	333.5	29.4		404.1	26.6		365.1	16.7		
Cu	1.424	0.112		1.087	0.062		1.214	0.154		
Fe	2.624	0.225	a	1.480	0.118	b	2.416	0.240	a	***
K	2828	175		3196	150		3087	182		
Mg	136.8	10.1		135.9	12.6		140.1	12.1		
Mn	1.757	0.094	a	1.314	0.102	b	1.371	0.114	ab	*
Na	2.545	0.504		2.039	0.153		3.725	0.877		
P	203.9	21.6		209.9	14.1		221.2	12.5		
Zn	0.494	0.037		0.442	0.036		0.465	0.034		

**Tab. 4.7-5 Contenuto degli elementi minerali rilevato nelle uve raccolte negli 11 vigneti in studio. I dati sono espressi in µg/kg p.s. per gli elementi in traccia e in mg/kg per i principali macro- e micro-elementi minerali**

azienda	beltrami		merli		zanetti		flessati		gianordoli		brugnara		miori		baldessari		folgheraiter		SM		MT	
elemento	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.
Ag	2.030	0.128	0.719	0.082	0.373	0.127	2.322	0.115	0.664	0.144	0.348	0.029	0.430	0.079	1.368	0.121	0.502	0.048	1.499	0.091	1.565	0.123
Al	428.0	104.6	372.6	20.5	599.1	49.9	173.9	5.5	282.9	29.4	321.6	28.9	331.0	44.4	282.3	22.2	221.9	8.0	488.1	2.6	398.3	9.7
As	0.312	0.020	<DL	---	0.234	0.019	<DL	---	<DL	---	0.920	0.064	0.107	0.004	1.316	0.083	0.203	0.026	0.665	0.010	0.396	0.073
Ba	2494	476	122.3	6.4	2016	88	353.4	10.1	115.6	10.6	551.5	17.0	238.8	36.7	234.2	5.2	87.45	1.13	660.1	96.8	600.6	1.3
Be	0.114	0.008	<DL	---	0.088	0.008	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	0.188	0.012	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Bi	0.021	0.001	<DL	---	0.019	0.002	0.011	0.001	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Cd	0.104	0.020	0.065	0.030	0.080	0.000	0.072	0.013	0.058	0.003	0.019	0.003	0.062	0.010	0.145	0.008	0.047	0.010	0.088	0.028	0.137	0.016
Ce	0.706	0.112	0.457	0.027	0.761	0.018	0.215	0.010	0.576	0.078	0.445	0.050	0.593	0.086	1.031	0.029	0.256	0.014	1.290	0.127	1.098	0.001
Cs	12.42	2.91	0.742	0.018	5.380	1.680	1.282	0.101	3.433	0.961	2.060	0.024	0.262	0.013	2.123	0.161	1.034	0.079	0.420	0.022	11.773	0.062
Dy	0.066	0.000	0.026	0.003	0.091	0.014	0.014	0.001	0.028	0.008	0.023	0.002	0.024	0.004	0.084	0.004	0.018	0.002	0.047	0.005	0.035	0.003
Er	0.029	0.000	0.017	0.002	0.041	0.008	0.005	0.000	0.012	0.001	0.014	0.001	0.011	0.003	0.037	0.004	0.008	0.001	0.022	0.000	0.023	0.002
Eu	0.2186	0.0515	0.0178	0.0001	0.1630	0.0121	0.0271	0.0017	0.0171	0.0022	0.0409	0.0020	0.0252	0.0038	0.0501	0.0016	0.0134	0.0013	0.0582	0.0044	0.0549	0.0030
Ga	0.150	0.039	0.127	0.012	0.179	0.024	0.060	0.002	0.083	0.006	0.100	0.009	0.101	0.013	0.092	0.010	0.073	0.003	0.144	0.024	0.121	0.007
Gd	0.094	0.007	0.033	0.002	0.124	0.028	0.032	0.003	0.043	0.002	0.039	0.002	0.044	0.005	0.158	0.019	0.011	0.004	0.071	0.002	0.078	0.008
Ge	0.042	0.011	0.025	0.002	0.043	0.014	0.031	0.003	0.027	0.002	0.027	0.004	0.030	0.005	0.027	0.000	0.028	0.001	0.034	0.013	0.037	0.008
Hf	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	0.092	0.067
Hg	0.647	0.302	0.388	0.066	0.737	0.379	0.573	0.003	0.643	0.321	0.253	0.023	0.493	0.053	0.568	0.052	0.308	0.034	0.457	0.005	0.313	0.031
Ho	0.0126	0.0005	0.0053	0.0002	0.0171	0.0044	0.0037	0.0004	0.0055	0.0003	0.0046	0.0004	0.0047	0.0011	0.0149	0.0017	0.0033	0.0004	0.0083	0.0015	0.0071	0.0011
La	0.876	0.058	0.220	0.007	0.856	0.109	0.135	0.005	0.312	0.050	0.262	0.031	0.278	0.061	4.351	0.082	0.136	0.007	0.548	0.080	0.496	0.025
Li	7.332	0.080	0.853	0.024	3.600	0.644	2.185	0.028	0.309	0.011	1.186	0.025	0.459	0.099	3.708	0.066	0.282	0.018	2.342	0.486	0.812	0.087
Nd	0.498	0.027	0.216	0.011	0.566	0.052	0.122	0.004	0.292	0.021	0.242	0.036	0.300	0.029	1.313	0.051	0.135	0.006	0.597	0.084	0.490	0.060
Pb	1.068	0.521	<DL	---	<DL	---	2.634	0.112	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Pd	<DL	---	<DL	---	0.022	0.008	<DL	---	<DL	---	<DL	---	0.020	0.002	0.020	0.005	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Pr	0.132	0.003	0.050	0.002	0.136	0.026	0.026	0.001	0.068	0.012	0.041	0.003	0.072	0.018	0.368	0.009	0.030	0.002	0.139	0.020	0.120	0.005
Rb	2311	325	765.7	41.4	1636	376	1052	13	1737	354	542.7	12.5	484.1	76.6	898.3	9.9	450.3	9.8	422.3	30.3	1735	36
Sb	0.170	0.006	0.108	0.008	0.167	0.009	0.123	0.009	0.083	0.008	0.201	0.029	0.110	0.005	0.110	0.011	0.116	0.016	0.475	0.034	0.158	0.011
Se	0.595	0.066	0.681	0.068	0.413	0.030	1.160	0.093	0.970	0.218	0.505	0.106	0.699	0.091	0.357	0.023	0.378	0.040	0.559	0.031	0.489	0.189
Sm	0.1164	0.0186	0.0425	0.0001	0.1192	0.0221	0.0285	0.0009	0.0563	0.0010	0.0479	0.0030	0.0596	0.0105	0.1586	0.0015	0.0265	0.0032	0.1091	0.0186	0.0889	0.0103
Sn	4.037	1.291	4.989	1.004	3.394	2.216	9.870	0.802	1.014	0.490	1.445	0.177	2.588	0.834	1.151	0.006	6.237	0.717	3.159	0.069	2.800	2.253
Sr	689.2	100.8	402.1	30.9	799.8	14.3	565.3	30.4	310.6	29.1	603.4	33.7	491.7	78.2	453.9	16.9	394.5	23.5	926.7	0.8	399.8	25.2
Te	<DL	---	0.027	0.007	<DL	---	<DL	---	0.030	0.000	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---	<DL	---
Th	0.227	0.022	0.159	0.006	0.239	0.021	0.131	0.006	0.161	0.036	0.111	0.010	0.166	0.024	0.168	0.019	0.098	0.005	0.262	0.059	0.244	0.085
Tl	0.652	0.175	0.094	0.003	0.440	0.132	0.221	0.005	0.664	0.220	0.085	0.006	<DL	---	0.157	0.007	0.111	0.003	<DL	---	0.088	0.004
Tm	0.0037	0.0013	<DL	---	0.0047	0.0008	<DL	---	0.0023	0.0018	0.0013	0.0001	<DL	---	0.0031	0.0003	0.0016	0.0011	0.0044	0.0019	0.0034	0.0017
U	0.044	0.023	0.039	0.013	0.040	0.002	0.027	0.003	0.029	0.007	0.045	0.003	0.030	0.003	0.030	0.008	0.027	0.005	0.032	0.003	0.026	0.000
Y	0.500	0.059	0.140	0.018	0.605	0.194	0.056	0.008	0.113	0.013	0.105	0.015	0.085	0.017	0.626	0.056	0.075	0.002	0.156	0.014	0.146	0.008
Yb	0.023	0.002	0.013	0.001	0.022	0.002	<DL	---	0.009	0.005	0.010	0.001	0.017	0.006	0.022	0.001	0.012	0.002	0.017	0.001	0.018	0.005
Zr	2.317	0.203	2.533	0.524	2.069	0.052	1.881	0.205	1.573	0.223	2.421	0.691	2.835	1.558	0.963	0.192	1.009	0.066	2.300	0.086	2.473	1.189

azienda	beltrami		merli		zanetti		flessati		gianordoli		brugnara		miori		baldessari		folgheraiter		SM		MT	
elemento	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.	media	err.std.
B	7.521	0.688	6.382	0.528	5.343	0.981	6.459	0.154	7.234	0.618	2.829	0.026	5.195	0.400	2.663	0.020	6.071	0.062	4.780	0.517	6.650	1.607
Ca	316.0	43.9	383.3	36.5	386.1	34.2	430.4	16.0	336.2	30.7	358.3	10.9	408.7	41.5	263.2	7.0	294.5	16.1	474.9	19.0	364.6	15.3
Cu	1.534	0.095	1.201	0.093	1.525	0.059	1.120	0.009	1.649	0.217	0.821	0.012	0.942	0.148	1.000	0.018	1.092	0.024	1.115	0.119	1.022	0.012
Fe	2.768	0.045	1.320	0.007	2.840	0.421	2.497	0.024	2.956	0.563	1.830	0.026	1.375	0.122	1.902	0.067	1.898	0.028	1.536	0.389	2.130	0.011
K	3185	269	3245	75	2572	144	3146	56	3472	391	2669	21	3205	417	2629	14	2641	30	3417	296	2882	259
Mg	146.4	22.9	118.1	3.9	137.3	14.6	148.3	3.4	118.9	3.2	107.5	1.6	107.0	14.0	117.0	1.9	142.6	3.3	179.1	10.6	173.4	7.2
Mn	1.796	0.032	1.179	0.068	1.893	0.077	1.020	0.026	1.351	0.109	1.173	0.018	1.303	0.062	1.409	0.019	1.035	0.025	1.600	0.267	1.665	0.124
Na	3.625	0.660	2.106	0.266	1.927	0.364	2.915	0.158	6.414	0.325	1.751	0.028	1.576	0.169	1.622	0.012	2.601	0.040	2.155	0.017	2.427	0.487
P	209.8	33.9	196.1	16.4	227.9	33.4	213.7	2.1	236.0	19.1	167.0	2.9	191.3	32.1	143.8	0.1	204.0	2.8	245.4	32.6	237.3	1.9
Zn	0.542	0.099	0.428	0.039	0.472	0.005	0.479	0.001	0.398	0.026	0.391	0.018	0.421	0.039	0.444	0.014	0.313	0.006	0.544	0.074	0.561	0.008

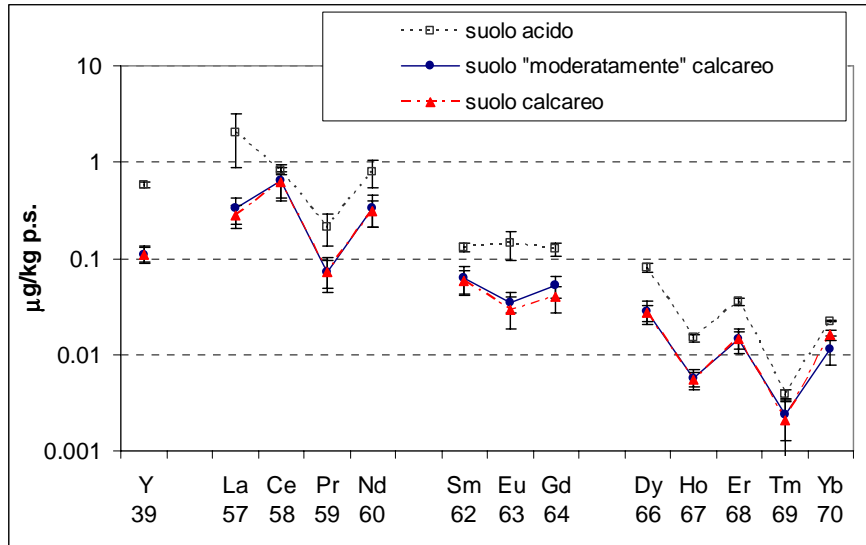


Per quanto riguarda le REEs, è possibile osservare (Fig. 4.7-4) come nelle bacche la concentrazione di questi elementi segua, con poche eccezioni, la regola di Oddo-Harkins come già evidenziato per le foglie (cap. 4.5.2 e Fig. 4.5-3).

Il contenuto totale di REEs varia da un minimo di 0.6  $\mu\text{g/kg}$  p.s. per bacche prelevate su suolo basico e “moderatamente” calcareo a 8.2  $\mu\text{g/kg}$  p.s. su suolo acido e scistoso. Oltre alla concentrazione totale, anche il profilo compositivo delle REEs nelle bacche sembra legato alle varie tipologie di suolo. Rispetto alla somma totale, il contenuto percentuale delle singole REEs varia infatti su suoli basici e acidi (Tab. 4.7-6). Le LREEs sono quelle presenti in maggiori quantità: La, Ce e Nd formano infatti circa l’80% della somma totale delle REEs su suolo alcalino e circa il 60% su suolo acido come osservato per i campioni di foglie (cap. 4.5-2). I contenuti di Y, La ed Eu risultano circa 5 volte maggiori nelle bacche cresciute su suoli acidi mentre le altre REEs presentano contenuti pari a circa il doppio di quelli delle bacche cresciute su suoli basici-calcarei ad eccezione del Ce che mostra contenuti solo lievemente superiori su suoli acidi. Conseguentemente, le bacche presentano un rapporto Nd/La pari a circa 1 (min-max 0.8-1.3) su suoli basici e circa 0.5 (0.3-0.7) su suoli acidi con i valori minori su suoli scistosi. Più interessante risulta il rapporto Ce/La che presenta maggiori differenze tra suoli acidi e alcalini: tale rapporto varia tra 0.2 e 1.0 nelle bacche prelevate in vigneti con substrato acido e soprattutto scistoso mentre risulta più alto, compreso tra 1.6 e 2.5, su suoli basici (Tab. 4.7-6) come già evidenziato e discusso per le foglie (cap. 4.5-2).

Il profilo mostrato per le bacche prelevate su suoli basici è ben confrontabile a quello del suolo estraibile con acqua regia (cap. 4.3-1 e Tab. 4.3-5) mentre è possibile evidenziare alcune differenze per le bacche prelevate su suolo acido. L’estrazione in acqua regia, a differenza della pianta non risente infatti della differente disponibilità di REEs in suoli diversi. L’esistenza di una similarità nel profilo delle REEs in campioni di suolo, foglie e bacche conferma quanto osservato da Schwellenbach (1982) e Oddone *et al.* (2007).

**Fig. 4.7-4** Concentrazione ( $\mu\text{g/kg p.s.}$ ) media degli elementi del gruppo delle terre rare nelle bacche raccolte su suoli acidi, calcarei e “moderatamete” calcarei. Gli elementi del gruppo sono ordinati per numero atomico crescente



**Tab. 4.7-6** Contributo percentuale medio (media geometrica) delle singole REEs rispetto alla loro somma e valore medio dei rapporti Ce/La e Nd/La nelle bacche prelevate su suolo acido, calcareo e “moderatamete” calcareo. Sono indicate le differenze statistiche rilevate al test ANOVA ad una via e al test HSD di tukey per N diseguali (N=5, 7, 6 per i 3 gruppi)

elemento	suolo acido		suolo calcareo		suolo "moderatamete" calcareo		
	% sul totale REEs	sign	% sul totale REEs	sign	% sul totale REEs	sign	sign. ANOVA
Y	13.7	a	7.2	b	7.0	b	**
La	29.6	a	18.0	b	19.7	b	**
Ce	19.4	b	38.7	a	37.3	a	***
Pr	4.1		4.4		4.1		
Nd	15.8	b	18.8	a	18.7	a	**
Sm	3.1		3.6		3.7		
Eu	3.6	a	1.7	b	2.0	ab	*
Gd	2.9		2.4		3.2		
Dy	1.9		1.8		1.6		
Ho	0.36		0.34		0.35		
Er	0.86		0.90		0.87		
Tm	0.09		0.07		0.10		
Yb	0.56		0.95		0.61		*
Ce/La	0.7	b	2.2	a	1.9	a	***
Nd/La	0.5	b	1.0	a	0.9	a	***

La Tab. 4.7-7 mostra le correlazioni esistenti tra tutti gli elementi quantificati nelle bacche intere. E' possibile osservare una correlazione positiva particolarmente significativa ( $r$  di Pearson  $>0.75$ ) tra Li-Ba-Eu, tra Al e Ga, tra Be-Li-Y, tra Rb-Cs-Tl-Fe, tra Sr e Sb, tra tutte le REEs e tra REEs-Mn-Zn-Th.



**Contenuto degli elementi in traccia di interesse tossicologico (As, Be, Cd, Hg, Pb, Sb, Se, Tl, V)**

I contenuti di As nelle bacche (inferiori a 1.5 µg/kg p.s.) non sono tali da determinare problemi di tossicità. E' comunque interessante notare come i maggiori livelli siano stati riscontrati in un vigneto (Baldessari) situato in una zona del Trentino in cui sono presenti depositi di calcopirite e che presenta elevati contenuti di As anche nei suoli (vedi cap. 4.3.1 e Tab. 4.3-2). In precedenti studi era già stato evidenziato come le acque potabili di alcune zone della Valsugana contenessero elevati livelli di As, in alcuni casi anche superiori ai limiti di legge (Bontempo, 2003).

Il Be è presente in quantità rilevabile solo nelle bacche prelevate in vigneti con suolo acido o subacido con contenuti medi pari a 0.118 µg/kg p.s..

Il Cd è stato quantificato nelle bacche in livelli variabili tra 0.019 e 0.153 µg/kg p.s., valori decisamente inferiori (di circa 2-3 ordini di grandezza) a quelli osservati da Favretto *et al.* (1986) su bacche non lavate raccolte a diversa distanza dalla strada o da Pertoldi Marletta e Procida (1996) su uve friulane.

Il Hg è tendenzialmente presente in concentrazioni maggiori nelle bacche raccolte su suoli acidi con contenuti variabili tra 0.253-1.116 µg/kg p.s., contenuti in ogni caso minori di quelli riscontrati da Todic *et al.* (2006) sia in zone inquinate che non.

Nel presente studio il Pb era al di sotto del DL in molti campioni e talvolta più facilmente rilevabile nelle bucce (cap. 4.7.3) mentre altri autori lo hanno quantificato in uve o mosti in livelli non trascurabili, anche 100-1000 volte maggiori (Favretto *et al.*, 1986; Pertoldi-Marletta e Procida, 1996; Tokalioglu *et al.*, 2004; Todic *et al.*, 2006; vedi Tab. 1.8-3). Probabilmente questo può essere dovuto al fatto che spesso la quantificazione dei metalli pesanti è effettuata su campioni prelevati in zone particolarmente inquinate ma soprattutto su campioni non lavati. Come presentato nel cap. 4.1.1 il Pb rimuovibile per mezzo del lavaggio costituisce gran parte se non la totalità del Pb presente nell'uva non lavata confermando che il Pb si trova principalmente sulla superficie esterna dell'uva come osservato da Von Dieter (1975). Angelova *et al.* (2001) hanno evidenziato che le bacche lavate con acqua presentano livelli di Pb circa il 30% minori delle bacche non lavate e Larcher e Nicolini (2008) hanno osservato, dopo lavaggio con HNO<sub>3</sub> al 2%, una rimozione di quasi il 50% del Pb totale presente sulle bacche. Al contrario, Tesseidre *et al.* (1994) hanno rilevato che il Pb rimuovibile mediante un lavaggio con acido acetico al 4% era mediamente pari al 16.3% del contenuto totale della bacca. Nel 58% dei campioni questi autori non hanno trovato Pb sulla superficie esterna dell'uva.

L'Sb mostra contenuti variabili tra 0.075 e 0.509 µg/kg p.s.

Il Se è un elemento essenziale in basse concentrazioni ma tossico se presente in eccessiva quantità. I contenuti di questo elemento nelle uve variano tra 0.300 e 1.188 µg/kg p.s. con contenuti tendenzialmente maggiori in uve cresciute su suoli basici, confermando la maggior disponibilità (e assorbimento) dell'elemento in ambiente alcalino (Kabata-Pendias, 2001) e come osservato in precedenti studi effettuati presso IASMA anche su altre colture (Bertoldi *et al.*, 2007). Sono comunque contenuti insignificanti rispetto alla dose di assunzione consigliata per una donna o uomo adulto pari rispettivamente a 60-75 µg/giorno.

Il Tl è presente in quantità variabile tra <0.05 e 0.884 µg/kg p.s. con valori significativamente maggiori in uve prelevate in vigneti con suolo acido.

Tesseidre *et al.* (1998) hanno quantificato in uve francesi e californiane concentrazioni di V variabili tra 2 e 17 µg/kg mentre nel presente studio il V non era mai analiticamente rilevabile.

Il Pd, elemento utilizzato nelle marmitte catalitiche e rilasciato nell'ambiente in seguito alla loro usura, e da alcuni anni studiato come indicatore di inquinamento da traffico automobilistico, era rilevabile solo in pochi campioni (meno del 25% dei campioni analizzati) e presentava concentrazioni massime pari a 0.030 µg/kg p.s..

#### **4.7.3. Contenuto di elementi in traccia in bucce e semi**

Di seguito sono mostrati i contenuti (µg/kg di matrice) degli elementi in traccia rilevati nelle bucce (Tab. 4.7-8) e nei semi (Tab. 4.7-9) dei campioni raccolti a maturazione tecnologica negli 11 vigneti studiati (N=13, essendo stata effettuata la ripartizione nelle 3 frazioni dell'acino nel 2006 nelle sole bacche raccolte nei vigneti SM e MT e in tutti gli 11 campioni nel 2007).

Diversamente da quanto osservato per la bacca intera, ove esistono maggiori problemi di sensibilità analitica legati alla quantità di campione utilizzato in analisi, nella buccia erano in genere più facilmente quantificabili anche Hf (0.125-0.342 µg/kg p.s. di buccia), Bi (0.018-0.056 µg/kg p.s. di buccia, nell'85% dei campioni) e in parte Te (0.050-0.180 µg/kg p.s. di buccia, nel 69% dei campioni). Non erano invece mai presenti in quantità superiore al limite di rilevamento Au, Ir, Lu, Nb, Ta e W (Tab. 4.7-8).

Tra gli elementi talvolta non rilevabili nei campioni di bacche, il Pd era sempre quantificabile nei semi a livelli variabili tra 0.094 e 0.177 µg/kg p.s. di semi, mentre Au, Be, Bi, Hf, Hg, Ir, Lu, Nb, Pb, Sn, Ta, Te, Th, V, W e Zr non erano mai rilevabili (Tab. 4.7-9).

**Tab. 4.7-8 Contenuto di elementi in traccia (espresso in µg/kg p.s. di bucce) e dei principali elementi nutrienti (espresso in mg/kg p.s. di bucce) nelle bucce (N=13)**

buccia (µg/kg p.s.) N=13							
elemento	min	mediana	max	elemento	min	mediana	max
Ag	0.690	3.243	5.180	Nb	<DL	<DL	<DL
Al	397.8	1737	3182	Nd	0.407	1.652	4.666
As	0.278	1.056	3.658	Pb	<DL	<DL	3.971
Au	<DL	<DL	<DL	Pd	<DL	<DL	0.032
Ba	270.9	984.8	5658	Pr	0.081	0.412	1.327
Be	<DL	<DL	0.294	Rb	924.1	3042	5382
Bi	<DL	0.028	0.056	Sb	0.293	0.472	1.088
Cd	0.044	0.165	0.405	Se	0.759	1.134	1.612
Ce	0.711	3.065	6.940	Sm	0.072	0.293	0.591
Cs	0.507	5.128	31.88	Sn	<DL	10.181	42.37
Dy	0.042	0.167	0.298	Sr	901.9	1535	1921
Er	0.020	0.085	0.120	Ta	<DL	<DL	<DL
Eu	0.035	0.114	0.349	Te	<DL	0.064	0.180
Ga	0.149	0.456	0.928	Th	0.344	0.621	0.945
Gd	<DL	0.224	0.603	Tl	<DL	0.154	0.775
Ge	0.082	0.115	0.164	Tm	0.002	0.011	0.020
Hf	0.125	0.202	0.342	U	0.058	0.121	0.271
Hg	<DL	0.603	2.414	V	<DL	<DL	1.571
Ho	0.008	0.033	0.050	W	<DL	<DL	<DL
Ir	<DL	<DL	<DL	Y	0.203	0.646	2.803
La	0.404	2.145	16.93	Yb	0.018	0.065	0.099
Li	0.546	1.582	3.371	Zr	4.074	5.385	11.79
Lu	<DL	<DL	<DL				

buccia (mg/kg p.s.) N=13							
elemento	min	mediana	max	elemento	min	mediana	max
B	8.813	19.36	40.19	Mg	413.5	516.1	716.7
Ca	0.9	3.0	16.3	Mn	1.754	3.227	5.278
Cu	104.0	156.0	243.9	Na	3.227	5.884	11.10
Fe	292.2	460.9	771.4	P	1.5	2.6	4.4
K	8465	11652	16679	Zn	0.589	0.910	1.379

**Tab. 4.7-9 Contenuto di elementi in traccia (espresso in µg/kg p.s. di smei) e dei principali elementi nutrienti (espresso in mg/kg p.s. di semi) nei semi (N=13)**

semi (µg/kg p.s.) N=13							
elemento	min	mediana	max	elemento	min	mediana	max
Ag	0.835	4.381	7.546	Nb	<DL	<DL	<DL
Al	120.3	261.4	750.2	Nd	0.093	0.336	1.713
As	<DL	0.940	2.453	Pb	<DL	<DL	<DL
Au	<DL	<DL	<DL	Pd	0.094	0.129	0.177
Ba	1064	6010	35110	Pr	<DL	0.038	0.440
Be	<DL	<DL	<DL	Rb	756.8	1664	3737
Bi	<DL	<DL	<DL	Sb	0.075	0.164	2.173
Cd	0.414	0.607	1.203	Se	1.273	3.108	11.70
Ce	0.098	0.425	0.999	Sm	0.029	0.080	0.303
Cs	0.458	6.126	27.40	Sn	<DL	<DL	<DL
Dy	0.016	0.033	0.145	Sr	3799	6439	11754
Er	<DL	<DL	0.042	Ta	<DL	<DL	<DL
Eu	0.084	0.423	2.652	Te	<DL	<DL	<DL
Ga	<DL	<DL	0.131	Th	<DL	<DL	<DL
Gd	0.054	0.072	0.379	Tl	<DL	<DL	0.719
Ge	0.132	0.187	0.242	Tm	<DL	<DL	0.008
Hf	<DL	<DL	<DL	U	0.052	0.080	0.089
Hg	<DL	<DL	<DL	V	<DL	<DL	<DL
Ho	<DL	<DL	0.012	W	<DL	<DL	<DL
Ir	<DL	<DL	<DL	Y	0.109	0.221	1.669
La	0.096	0.341	4.842	Yb	<DL	0.030	0.050
Li	<DL	0.415	2.082	Zr	<DL	<DL	<DL
Lu	<DL	<DL	<DL				

semi (mg/kg p.s.) N=13							
elemento	min	mediana	max	elemento	min	mediana	max
B	7.260	9.730	12.31	Mg	867.3	1037.4	1288
Ca	4384	5811	7895	Mn	12.82	18.56	26.24
Cu	4.856	5.952	7.928	Na	0.692	1.900	5.398
Fe	15.76	18.51	22.70	P	2125	2671	3641
K	3311	3555	4238	Zn	4.372	6.017	9.891

#### 4.7.4. Ripartizione degli elementi in traccia nelle diverse frazioni dell'acino

##### *Valutazione ed elaborazione dei dati*

I contenuti degli elementi in traccia sono stati quantificati separatamente nelle diverse frazioni dell'acino (buccia, semi e polpa) nei campioni raccolti nei vigneti SM e MT nelle ultime 5 date di prelievo (campionamento 2006), quando la bacca presentava già un contenuto di solidi solubili totali maggiore a 20°Brix. L'analisi della varianza e il test per confronti multipli HSD di Tukey, effettuati su dati ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s.) trasformati in logaritmo, rileva la presenza di poche e non sistematiche differenze ( $p < 0.05$ ) tra i contenuti degli elementi in traccia nelle diverse date di campionamento. In particolare, differenze sono state osservate solo tra il 2° e il 4° punto rispetto al 5° per l'Sb e tra il 1° e 2° punto rispetto al 3° e al 5° e tra il 3° e il 4° punto per l'Hg nel vigneto SM. Nel vigneto MT risultano differenti i contenuti del 1° punto rispetto al 2° e 4° per il La, del 1° rispetto al 4° punto per il Ce e del 3° rispetto al 4° per il Hg (Tab. 4.7-10 e Tab.4.7-11).

Anche l'analisi della Fig. 4.7-7 presentata nel successivo cap. 4.7.5 permette di notare come in genere la maggior parte degli elementi minerali raggiungano, nell'ultima fase della maturazione, un certo valore di concentrazione ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s.) in seguito mantenuto circa costante. Per i principali elementi nutrienti sono state riscontrate maggiori differenze, tuttavia non è riconoscibile un chiaro trend in crescita o diminuzione (Tabb. 4.7-10 e 4.7-11). Conseguentemente i dati raccolti sono stati elaborati senza distinzione tra le date di campionamento. L'analisi della varianza effettuata sui dati espressi in  $\mu\text{g}/\text{bacca}$  porta alle stesse conclusioni. Questo è spiegabile in quanto la bacca, negli ultimi 5 punti di prelievo, non presenta un ulteriore significativo aumento di peso (vedi cap. 4.7-1, Fig. 4.7-1) quindi l'espressione dei dati in peso o per bacca non porta a sostanziali differenze.

**Tab. 4.7-10** Contenuto degli elementi minerali e differenze osservate tra le ultime 5 date di campionamento (test HSD di Tukey,  $p < 0.05$ ) nei campioni di bacca intera prelevati nel vigneto SM. N=4 per ogni data. Lettere uguali per lo stesso parametro indicano contenuti non statisticamente differenti

gg dall'invaiaatura	vigneto SM (ug/kg p.s.)														
	28			35			41			49			56		
elemento	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.
Ag	1.391	0.067		1.389	0.041		1.591	0.054		1.354	0.045		1.591	0.088	
Al	471.0	51.8		438.8	62.4		490.7	63.2		386.8	60.0		455.8	54.6	
As	0.540	0.071		0.471	0.056		0.675	0.088		0.573	0.084		0.822	0.152	
Au	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Ba	677.4	105.6		573.4	68.4		756.9	65.7		655.1	81.1		794.6	91.5	
Be	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Bi	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Cd	0.073	0.017		0.065	0.014		0.116	0.007		0.096	0.012		0.112	0.017	
Ce	1.224	0.106		0.996	0.117		1.163	0.263		0.870	0.196		1.181	0.169	
Cs	0.329	0.020		0.364	0.029		0.397	0.040		0.381	0.028		0.393	0.031	
Dy	0.045	0.012		0.036	0.006		0.042	0.006		0.037	0.006		0.043	0.005	
Er	0.025	0.004		0.023	0.004		0.021	0.004		0.019	0.002		0.020	0.002	
Eu	0.061	0.010		0.055	0.009		0.063	0.003		0.055	0.007		0.071	0.013	
Ga	0.125	0.013		0.118	0.022		0.121	0.021		0.099	0.018		0.116	0.020	
Gd	0.068	0.009		0.072	0.017		0.069	0.012		0.060	0.007		0.070	0.009	
Ge	0.042	0.009		0.044	0.006		0.047	0.015		0.057	0.016		0.086	0.017	
Hf	<DL	---		0.070	0.026		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Hg	0.350	0.015	c	0.347	0.016	c	0.452	0.028	a	0.358	0.010	bc	0.444	0.028	ab
Ho	0.010	0.002		0.008	0.001		0.007	0.001		0.008	0.003		0.008	0.001	
Ir	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
La	0.539	0.051		0.470	0.066		0.469	0.076		0.404	0.068		0.454	0.065	
Li	1.699	0.109		1.772	0.035		1.856	0.156		1.968	0.091		1.988	0.052	
Lu	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Nb	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Nd	0.619	0.064		0.556	0.031		0.513	0.077		0.476	0.062		0.550	0.065	
Pb	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Pd	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Pr	0.137	0.012		0.167	0.036		0.119	0.017		0.105	0.013		0.121	0.017	
Rb	405.9	12.3		438.6	29.5		452.5	28.2		428.2	24.8		457.3	27.0	
Sb	0.495	0.006	ab	0.432	0.014	b	0.509	0.034	ab	0.434	0.014	b	0.539	0.010	a
Se	0.477	0.030		0.476	0.096		0.529	0.058		0.498	0.099		0.556	0.041	
Sm	0.106	0.012		0.093	0.007		0.090	0.012		0.086	0.014		0.103	0.014	
Sn	3.951	0.285		3.504	0.742		3.090	0.717		4.475	0.863		4.282	0.689	
Sr	809.4	55.5		730.8	40.5		926.0	33.9		768.0	41.7		938.4	59.2	
Ta	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Te	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Th	0.364	0.091		0.324	0.058		0.320	0.073		0.420	0.067		0.303	0.064	
Tl	<DL	---		<DL	---		0.052	0.009		0.056	0.011		<DL	---	
Tm	0.006	0.001		0.007	0.001		0.006	0.000		0.005	0.001		0.007	0.000	
U	0.028	0.010		0.029	0.001		0.035	0.006		0.027	0.005		0.020	0.008	
V	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
W	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Y	0.157	0.023		0.146	0.027		0.142	0.030		0.110	0.012		0.139	0.022	
Yb	0.023	0.003		0.021	0.001		0.018	0.004		0.022	0.006		0.027	0.007	
Zr	2.312	0.818		4.162	1.143		2.385	0.754		2.586	0.729		2.694	0.706	

gg dall'invaiaatura	vigneto SM (mg/kg p.s.)														
	28			35			41			49			56		
elemento	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.
B	3.599	0.245		3.831	0.245		4.263	0.160		3.972	0.207		4.273	0.225	
Ca	2.1	0.1	bc	2.1	0.1	d	2.1	0.1	a	2.3	0.2	cd	2.4	0.2	ab
Cu	166.595	3.528		161.403	3.447		189.644	2.710		168.205	4.350		189.659	4.515	
Fe	223.298	13.014	abc	220.234	7.509	c	277.977	10.785	ab	237.183	8.591	bc	292.350	4.387	a
K	3278	93	b	3489	53	ab	3712	51	a	3596	41	ab	3738	115	a
Mg	424.0	14.4	b	360.7	9.5	b	493.9	16.8	a	382.8	7.8	b	486.8	22.9	a
Mn	1.601	0.055	bc	1.404	0.022	d	1.868	0.018	a	1.540	0.051	cd	1.761	0.051	ab
Na	1.598	0.094		1.459	0.037		1.924	0.095		1.537	0.125		1.956	0.062	
P	1.0	0.0	b	1.0	0.1	b	1.2	0.1	a	1.0	0.1	ab	1.2	0.1	a
Zn	0.571	0.011		0.553	0.009		0.618	0.050		0.566	0.017		0.573	0.010	



**Tab. 4.7-11 Contenuto degli elementi minerali e differenze osservate tra le ultime 5 date di campionamento (test HSD di Tukey,  $p < 0.05$ ) nei campioni di bacca intera prelevati nel vigneto MT. N=4 per ogni data. Legenda come in Tab. 4.7-10**

gg dall'invasatura	vigneto MT ( $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ )														
	30			37			44			51			58		
elemento	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.
Ag	1.442	0.075		1.559	0.062		1.565	0.083		1.654	0.132		1.763	0.063	
Al	408.0	24.8		571.0	27.5		435.3	25.5		618.0	110.9		544.7	51.4	
As	0.469	0.099		0.370	0.048		0.406	0.093		0.419	0.123		0.446	0.074	
Au	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Ba	599.3	51.8		561.3	63.0		525.0	48.8		626.4	41.4		566.7	93.6	
Be	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Bi	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Cd	0.122	0.012		0.122	0.014		0.136	0.009		0.122	0.007		0.161	0.018	
Ce	1.097	0.126	b	1.523	0.070	ab	1.242	0.077	ab	1.676	0.130	a	1.436	0.169	ab
Cs	11.84	3.42		12.99	3.77		12.41	3.57		11.68	2.53		16.17	4.16	
Dy	0.037	0.004		0.057	0.003		0.043	0.003		0.059	0.006		0.059	0.010	
Er	0.025	0.005		0.028	0.002		0.022	0.003		0.034	0.006		0.028	0.004	
Eu	0.058	0.008		0.059	0.006		0.051	0.002		0.062	0.004		0.052	0.012	
Ga	0.114	0.007		0.167	0.008		0.116	0.012		0.147	0.013		0.150	0.016	
Gd	0.086	0.009		0.100	0.004		0.085	0.003		0.124	0.018		0.089	0.014	
Ge	0.044	0.013		0.044	0.011		0.057	0.015		0.047	0.012		0.065	0.008	
Hf	0.159	0.104		0.101	0.027		<DL	---		0.114	0.052		<DL	---	
Hg	0.282	0.023	ab	0.275	0.013	ab	0.261	0.007	b	0.323	0.012	a	0.282	0.011	ab
Ho	0.008	0.002		0.009	0.002		0.008	0.001		0.014	0.002		0.011	0.003	
Ir	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
La	0.471	0.043	b	0.709	0.048	a	0.542	0.024	ab	0.710	0.045	a	0.653	0.073	ab
Li	0.725	0.047		0.848	0.045		0.791	0.052		0.915	0.062		0.883	0.049	
Lu	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Nb	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Nd	0.550	0.047		0.842	0.079		0.743	0.109		0.780	0.061		0.709	0.077	
Pb	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Pd	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Pr	0.125	0.016		0.191	0.014		0.149	0.005		0.180	0.012		0.171	0.024	
Rb	1698	346		1904	345		1796	349		1722.0	202.3		2191.0	373.3	
Sb	0.146	0.022		0.177	0.029		0.176	0.021		0.196	0.031		0.181	0.018	
Se	0.300	0.033		0.258	0.020		0.299	0.047		0.374	0.029		0.367	0.034	
Sm	0.099	0.015		0.139	0.015		0.120	0.002		0.142	0.012		0.140	0.011	
Sn	5.053	0.777		5.539	0.667		3.795	0.189		5.345	0.920		5.053	0.268	
Sr	374.6	19.4		362.2	19.4		338.4	24.0		423.2	31.0		344.2	26.2	
Ta	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Te	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Th	0.329	0.024		0.401	0.032		0.305	0.045		0.390	0.051		0.342	0.060	
Tl	0.093	0.030		0.084	0.022		0.089	0.022		0.088	0.012		0.105	0.028	
Tm	0.005	0.000		0.007	0.001		0.005	0.001		0.007	0.000		0.007	0.001	
U	0.027	0.004		0.030	0.008		0.025	0.002		0.025	0.002		0.028	0.008	
V	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
W	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Y	0.154	0.019		0.172	0.003		0.150	0.010		0.219	0.034		0.177	0.023	
Yb	0.022	0.002		0.030	0.003		0.019	0.001		0.030	0.005		0.020	0.002	
Zr	3.662	0.733		3.440	0.692		2.306	0.397		4.798	0.977		2.716	0.443	

gg dall'invasatura	vigneto MT ( $\text{mg}/\text{kg p.s.}$ )														
	30			37			44			51			58		
elemento	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.
B	5.043	0.219		5.432	0.286		5.830	0.595		6.290	0.576		6.260	0.221	
Ca	1.9	0.1		2.2	0.1		2.0	0.1		2.2	0.1		2.3	0.2	
Cu	166.230	4.626		170.735	6.524		168.471	3.605		185.282	2.900		175.677	1.933	
Fe	239.223	9.515		236.976	16.225		235.649	6.561		283.154	4.301		247.651	11.704	
K	2623	165		2782	118		2851	122		3001	177		3055	147	
Mg	349.4	17.6	b	342.9	22.8	ab	329.3	13.8	ab	383.5	7.7	a	336.3	14.5	ab
Mn	1.789	0.083		1.801	0.180		1.703	0.040		1.960	0.071		1.881	0.113	
Na	2.119	0.137		2.187	0.105		2.236	0.102		2.489	0.062		2.397	0.077	
P	1.0	0.1		1.1	0.1		1.0	0.1		1.2	0.1		1.3	0.1	
Zn	0.569	0.043		0.561	0.067		0.551	0.046		0.745	0.126		0.623	0.050	

Poche e non sistematiche differenze si osservano anche tra i contenuti ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  di matrice o  $\mu\text{g}/\text{bacca}$ ) misurati nei campioni di bucce e semi nelle ultime 5 date di campionamento come di seguito presentato nelle Tabb. 4.7-12 e 4.7-13 per le bucce e nelle Tabb. 4.7-14 e 4.7-15 per i semi degli acini raccolti presso i vigneti SM e MT.

**Tab. 4.7-12 Contenuto degli elementi minerali e differenze osservate tra le ultime 5 date di campionamento (test HSD di Tukey,  $p < 0.05$ ) nei campioni di buccia delle bacche prelevate nel vigneto SM. N=4 per ogni data. Legenda come in Tab. 4.7-10**

gg dall'invaiaitura		vigneto SM ( $\mu\text{g/kg p.s.}$ )														
		28			35			41			49			56		
elemento	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	
Ag	3.024	0.347		3.215	0.199		2.880	0.072		2.920	0.208		2.736	0.158		
Al	1781	137		1545	130		1530	106		1323	61		1749	160		
As	1.537	0.215	b	2.640	0.270	a	1.572	0.049	ab	2.115	0.136	ab	1.829	0.345	ab	
Au	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		
Ba	1094	135		1145	88		989.8	46.6		1095	121		1017	93		
Be	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		
Bi	0.025	0.002	ab	0.023	0.006	ab	0.018	0.008	b	0.028	0.004	ab	0.044	0.003	a	
Cd	0.251	0.047	ab	0.228	0.019	ab	0.165	0.009	b	0.324	0.017	a	0.188	0.017	b	
Ce	4.928	0.458		4.418	0.419		3.793	0.373		3.491	0.264		4.972	0.460		
Cs	0.875	0.065		0.916	0.049		0.902	0.062		0.940	0.049		0.904	0.011		
Dy	0.157	0.016		0.149	0.015		0.150	0.018		0.123	0.006		0.171	0.013		
Er	0.079	0.005		0.078	0.009		0.069	0.010		0.061	0.007		0.078	0.003		
Eu	0.137	0.009		0.126	0.006		0.114	0.011		0.120	0.007		0.128	0.012		
Ga	0.546	0.065		0.473	0.045		0.424	0.029		0.385	0.012		0.538	0.048		
Gd	0.295	0.037		0.252	0.028		0.223	0.018		0.227	0.016		0.297	0.034		
Ge	0.129	0.014		0.115	0.007		0.108	0.006		0.118	0.007		0.123	0.013		
Hf	0.148	0.026		0.098	0.018		0.125	0.046		0.112	0.022		0.175	0.035		
Hg	0.834	0.048		0.872	0.060		0.881	0.094		0.948	0.056		0.927	0.037		
Ho	0.031	0.004		0.032	0.001		0.029	0.002		0.029	0.001		0.039	0.004		
Ir	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		
La	2.170	0.196		1.947	0.220		1.581	0.165		1.545	0.094		2.114	0.133		
Li	2.471	0.072	ab	2.426	0.158	ab	2.856	0.239	a	2.188	0.073	b	2.568	0.110	ab	
Lu	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		
Nb	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		
Nd	2.268	0.252		2.039	0.219		2.035	0.482		1.751	0.098		2.383	0.246		
Pb	2.657	0.118	a	2.519	0.564	a	2.719	0.333	a	<DL	---	b	<DL	---	b	
Pd	<DL	---		0.023	0.002		<DL	---		0.017	0.003		<DL	---		
Pr	0.588	0.038		0.502	0.056		0.470	0.120		0.373	0.025		0.557	0.055		
Rb	992	98		1025	35		924.1	120.7		1002	30		975.4	15.8		
Sb	1.038	0.080		1.144	0.036		1.015	0.063		1.141	0.061		1.164	0.146		
Se	0.952	0.091		0.990	0.050		0.782	0.056		0.882	0.069		0.880	0.035		
Sm	0.370	0.040		0.361	0.047		0.293	0.038		0.266	0.021		0.377	0.043		
Sn	13.39	1.72		14.23	3.92		11.897	2.493		9.331	1.086		11.620	0.475		
Sr	1745	147		1853	108		1539	71		1852	116		1680	91		
Ta	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		
Te	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		
Th	0.673	0.080		0.559	0.058		0.465	0.028		0.450	0.024		0.559	0.043		
Tl	0.087	0.029		<DL	---		<DL	---		0.100	0.006		<DL	---		
Tm	0.016	0.003		0.022	0.003		0.017	0.000		0.018	0.001		0.018	0.002		
U	0.095	0.010		0.077	0.009		0.089	0.018		0.078	0.006		0.100	0.014		
V	0.183	0.088		0.112	0.074		<DL	---		<DL	---		0.089	0.030		
W	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		
Y	0.602	0.064		0.608	0.063		0.555	0.078		0.422	0.024		0.632	0.103		
Yb	0.071	0.001		0.064	0.013		0.065	0.004		0.054	0.005		0.078	0.011		
Zr	5.424	1.045		4.251	1.120		6.262	0.925		3.057	0.467		5.789	1.277		

gg dall'invaiaitura		vigneto SM ( $\text{mg/kg p.s.}$ )														
		28			35			41			49			56		
elemento	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	
B	11.87	0.56	ab	13.99	0.88	b	12.60	0.60	a	18.42	1.70	ab	16.83	1.55	ab	
Ca	3.1	0.4	a	2.4	0.3	bc	2.3	0.2	b	2.4	0.1	ab	1.8	0.1	c	
Cu	147.951	10.877		159.039	3.678		155.993	5.077		157.898	3.487		159.565	8.728		
Fe	369.525	40.199		437.077	20.250		390.323	26.148		465.163	12.541		432.525	24.120		
K	9172	588		10343	406		8465	422		10053	684		9274	541		
Mg	617.0	51.2		614.4	29.9		543.1	47.6		613.1	10.2		557.9	19.8		
Mn	2.978	0.243		3.256	0.148		2.730	0.260		3.219	0.166		3.126	0.175		
Na	3.277	0.197	a	3.864	0.280	b	3.565	0.227	b	4.039	0.336	b	4.029	0.139	ab	
P	2.3	0.2		2.4	0.2		2.3	0.3		2.2	0.1		2.8	0.5		
Zn	1.423	0.140		1.217	0.067		0.983	0.191		1.148	0.093		0.945	0.133		

**Tab. 4.7-13 Contenuto degli elementi minerali e differenze osservate tra le ultime 5 date di campionamento (test HSD di Tukey,  $p < 0.05$ ) nei campioni di buccia delle bacche prelevate nel vigneto MT. N=4 per ogni data. Legenda come in Tab. 4.7-10**

vigneto MT ( $\mu\text{g/kg p.s.}$ )													
gg dall'inviatura	30			37			44			51		58	
elemento	media	err.std		media	err.std	sign.	media	err.std		media	err.std	media	err.std
Ag	3.609	0.172		3.760	0.337		3.902	0.250		3.706	0.321	3.888	0.051
Al	1418	130		1436	255		1879	198		1707	171	2131	177
As	1.125	0.296		0.844	0.129		0.885	0.136		0.972	0.157	0.946	0.095
Au	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	<DL	---
Ba	1083	88		880.6	103.7		969.7	147.6		959.7	116.1	906.7	41.2
Be	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	<DL	---
Bi	<DL	---		0.013	0.005		0.023	0.003		0.020	0.005	0.025	0.003
Cd	0.300	0.050	ab	0.307	0.035	ab	0.358	0.024	a	0.320	0.014	0.216	0.024
Ce	5.464	0.340		5.259	0.776		6.058	0.759		5.972	0.852	7.246	1.166
Cs	25.10	8.08		23.95	7.22		28.74	8.06		28.43	9.15	19.72	4.40
Dy	0.167	0.010		0.177	0.040		0.247	0.044		0.197	0.009	0.267	0.027
Er	0.092	0.003	ab	0.066	0.003	b	0.125	0.014	a	0.109	0.007	0.144	0.020
Eu	0.123	0.009		0.117	0.016		0.136	0.016		0.127	0.007	0.133	0.007
Ga	0.443	0.034		0.461	0.083		0.598	0.044		0.601	0.049	0.693	0.105
Gd	0.321	0.015		0.275	0.029		0.379	0.030		0.337	0.037	0.396	0.042
Ge	0.124	0.012		0.110	0.005		0.125	0.003		0.107	0.009	0.119	0.012
Hf	0.157	0.025		0.108	0.064		0.217	0.032		0.184	0.010	0.399	0.198
Hg	0.603	0.042	ab	0.531	0.030	b	0.663	0.010	a	0.617	0.029	0.582	0.018
Ho	0.041	0.005		0.039	0.007		0.047	0.005		0.041	0.005	0.052	0.006
Ir	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	<DL	---
La	2.145	0.107		2.428	0.438		2.461	0.328		2.373	0.335	2.784	0.189
Li	1.515	0.209		1.284	0.061		1.612	0.084		1.449	0.115	1.807	0.160
Lu	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	<DL	---
Nb	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	<DL	---
Nd	2.339	0.117		2.505	0.360		2.640	0.276		2.398	0.247	3.213	0.196
Pb	2.599	0.295	a	<DL	---	b	<DL	---	b	<DL	---	3.062	0.318
Pd	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	0.038	0.006
Pr	0.601	0.046		0.581	0.089		0.753	0.133		0.577	0.072	0.731	0.046
Rb	4091	782		3774	768		4391	801		4134	845	3167	448
Sb	0.410	0.055		0.412	0.023		0.456	0.020		0.450	0.040	0.343	0.012
Se	0.759	0.064		0.653	0.029		0.815	0.068		0.724	0.025	0.672	0.012
Sm	0.427	0.021	ab	0.369	0.021	b	0.484	0.027	ab	0.437	0.039	0.529	0.026
Sn	18.07	1.26		16.67	3.17		19.67	1.37		18.90	1.89	23.85	3.22
Sr	901.9	64.0		729.4	68.7		815.1	56.7		813.5	49.1	747.6	22.1
Ta	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	<DL	---
Te	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	<DL	---
Th	0.505	0.036		0.522	0.079		0.601	0.064		0.553	0.049	0.623	0.050
Tl	0.136	0.034		0.119	0.027		0.146	0.020		0.128	0.032	0.119	0.028
Tm	0.021	0.001		0.019	0.002		0.025	0.003		0.025	0.002	0.026	0.002
U	0.067	0.008		0.053	0.013		0.080	0.007		0.070	0.012	0.055	0.015
V	<DL	---	c	0.100	0.063	b	0.139	0.101	b	0.084	0.047	0.452	0.060
W	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	<DL	---
Y	0.646	0.053	ab	0.618	0.123	b	0.811	0.077	ab	0.818	0.036	1.022	0.123
Yb	0.092	0.007		0.073	0.011		0.102	0.009		0.098	0.010	0.104	0.010
Zr	4.793	0.806		4.556	1.522		7.443	1.112		6.908	0.872	7.848	0.868

vigneto MT ( $\text{mg/kg p.s.}$ )													
gg dall'inviatura	30			37			44			51		58	
elemento	media	err.std		media	err.std	sign.	media	err.std		media	err.std	media	err.std
B	19.36	0.66	ab	17.33	0.20	b	21.85	1.34	a	20.81	1.13	19.90	1.09
Ca	2.8	0.2	a	1.6	0.1	bc	1.8	0.1	b	1.8	0.1	2.1	0.3
Cu	179.317	11.118		159.592	4.151		167.713	7.280		173.055	5.287	166.948	5.975
Fe	439.559	24.964		403.443	24.610		475.169	15.891		455.693	11.730	437.553	8.584
K	9003	642		8019	622		9242	295		8398	425	7788	215
Mg	490.5	21.8		386.6	14.1		412.5	6.9		445.7	14.9	353.7	10.7
Mn	3.578	0.243		3.154	0.277		3.541	0.176		3.371	0.170	3.227	0.116
Na	4.486	0.384	a	4.337	0.225	b	5.135	0.136	b	4.883	0.222	5.231	0.553
P	2.2	0.1		2.3	0.2		2.3	0.2		2.3	0.2	2.8	0.1
Zn	1.305	0.127		1.039	0.117		1.062	0.202		0.964	0.039	1.269	0.142

**Tab. 4.7-14 Contenuto degli elementi minerali e differenze osservate tra le ultime 5 date di campionamento (test HSD di Tukey, p<0.05) nei campioni di semi delle bacche prelevate nel vigneto SM. N=4 per ogni data. Legenda come in Tab. 4.7-10**

vigneto SM (µg/kg p.s.)															
gg dall'invasiatura	28			35			41			49			56		
elemento	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.
Ag	5.698	0.418		6.376	0.284		5.940	0.247		6.388	0.248		5.731	0.561	
Al	396.1	35.2	a	365.0	27.1	a	293.0	45.5	ab	248.3	14.6	ab	216.0	36.4	b
As	1.099	0.148		1.544	0.129		1.222	0.163		1.544	0.183		1.179	0.150	
Au	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Ba	9002	705		9307	893		9427	678		9734	868		9799	1050	
Be	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Bi	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Cd	0.659	0.088		0.561	0.088		0.866	0.102		0.726	0.079		0.788	0.073	
Ce	0.511	0.041		0.415	0.075		0.425	0.102		0.502	0.086		0.279	0.103	
Cs	0.635	0.019		0.634	0.044		0.681	0.028		0.642	0.054		0.605	0.038	
Dy	0.052	0.003		0.053	0.005		0.046	0.006		0.063	0.007		0.049	0.008	
Er	0.031	0.004		0.024	0.003		0.029	0.002		0.024	0.004		0.022	0.002	
Eu	0.700	0.076		0.685	0.074		0.716	0.055		0.727	0.062		0.754	0.053	
Ga	0.149	0.011		0.131	0.026		0.131	0.031		0.140	0.011		<DL	---	
Gd	0.067	0.022		<DL	---		0.064	0.030		0.071	0.021		0.065	0.018	
Ge	0.191	0.015		0.185	0.015		0.207	0.009		0.216	0.015		0.206	0.011	
Hf	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Hg	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Ho	0.008	0.003		0.003	0.001		0.005	0.003		0.004	0.001		0.005	0.003	
Ir	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
La	0.435	0.016		0.365	0.033		0.353	0.045		0.358	0.030		0.320	0.058	
Li	0.784	0.055	a	0.597	0.032	ab	0.623	0.051	ab	0.439	0.032	c	0.506	0.027	bc
Lu	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Nb	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Nd	0.430	0.013		0.421	0.042		0.336	0.028		0.397	0.028		0.362	0.061	
Pb	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Pd	0.070	0.029		0.194	0.116		0.177	0.139		0.115	0.061		0.146	0.075	
Pr	0.058	0.006		0.038	0.008		0.038	0.010		0.036	0.008		0.023	0.011	
Rb	862.3	74.6		853.6	50.7		855.7	48.4		867.2	49.2		787.9	31.4	
Sb	2.193	0.056		2.288	0.138		2.173	0.033		2.320	0.167		2.113	0.155	
Se	2.932	0.207		3.377	0.309		3.337	0.286		2.935	0.123		2.710	0.145	
Sm	0.116	0.008		0.120	0.008		0.123	0.004		0.137	0.008		0.123	0.009	
Sn	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Sr	10591	549		10783	291		11003	360		11587	581		11131	438	
Ta	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Te	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Th	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Tl	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Tm	<DL	---		0.006	0.001		0.005	0.001		<DL	---		<DL	---	
U	0.093	0.011		0.062	0.005		0.073	0.006		0.065	0.013		0.060	0.005	
V	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
W	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Y	0.292	0.036		0.304	0.036		0.243	0.019		0.269	0.039		0.209	0.006	
Yb	0.045	0.019		0.029	0.009		0.029	0.016		0.039	0.009		0.032	0.016	
Zr	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	

vigneto SM (mg/kg p.s.)															
gg dall'invasiatura	28			35			41			49			56		
elemento	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.
B	9.780	0.420		9.773	0.652		9.637	0.413		9.879	0.486		9.951	0.764	
Ca	6725	295		6141	479		6701	569		6428	659		6873	361	
Cu	7.050	0.418		7.623	0.324		7.644	0.381		7.986	0.371		7.403	0.117	
Fe	19.11	0.51		20.43	0.57		20.71	0.43		21.24	1.05		19.54	0.23	
K	3795	51		3823	71		3903	33		3787	147		3716	54	
Mg	1192	39		1250	30		1249	27		1280	45		1224	28	
Mn	22.12	0.44		23.35	0.85		24.26	0.44		24.18	1.34		23.45	0.31	
Na	1.491	0.410	b	2.009	0.203	ab	3.483	0.182	a	3.588	0.313	a	2.639	0.093	a
P	3054	170		3285	73		3238	173		3366	181		3071	136	
Zn	9.181	0.562		9.963	0.483		9.891	0.654		11.302	0.344		9.310	0.273	

**Tab. 4.7-15 Contenuto degli elementi minerali e differenze osservate tra le ultime 5 date di campionamento (test HSD di Tukey,  $p < 0.05$ ) nei campioni di semi delle bacche prelevate nel vigneto MT. N=4 per ogni data. Legenda come in Tab. 4.7-10**

vigneto MT ( $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ )															
gg dall'invaiaatura	30			37			44			51			58		
elemento	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.
Ag	4.381	0.488		4.526	0.513		4.382	0.332		4.363	0.233		4.543	0.621	
Al	401.1	69.4		315.4	25.5		344.6	22.1		347.1	38.8		311.5	27.5	
As	0.940	0.080		1.094	0.123		0.974	0.090		1.111	0.083		1.067	0.037	
Au	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Ba	6010	790		6223	655		5788	731		6337	811		6181	345	
Be	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Bi	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Cd	0.645	0.092		0.831	0.112		0.638	0.090		0.660	0.086		0.666	0.084	
Ce	0.401	0.027		0.461	0.072		0.401	0.014		0.610	0.108		0.505	0.131	
Cs	23.21	4.72		26.97	8.40		25.61	5.16		27.74	7.38		22.23	5.13	
Dy	0.046	0.002		0.044	0.009		0.050	0.008		0.077	0.008		0.046	0.010	
Er	0.031	0.001		0.032	0.009		0.033	0.004		0.045	0.004		0.034	0.008	
Eu	0.423	0.050		0.459	0.050		0.426	0.060		0.464	0.053		0.440	0.025	
Ga	0.131	0.027		0.143	0.016		0.159	0.008		0.168	0.014		0.113	0.019	
Gd	0.072	0.022		<DL	---		0.049	0.011		0.057	0.025		0.053	0.019	
Ge	0.132	0.008		0.142	0.020		0.145	0.019		0.148	0.014		0.197	0.035	
Hf	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Hg	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Ho	0.004	0.001		0.003	0.001		0.004	0.002		0.005	0.002		0.006	0.003	
Ir	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
La	0.341	0.026		0.330	0.039		0.353	0.034		0.349	0.025		0.345	0.049	
Li	0.314	0.021		0.290	0.025		0.304	0.021		0.311	0.026		0.332	0.016	
Lu	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Nb	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Nd	0.393	0.033		0.408	0.029		0.417	0.023		0.514	0.043		0.381	0.045	
Pb	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Pd	0.136	0.035		0.171	0.103		0.221	0.147		0.126	0.070		0.056	0.020	
Pr	0.052	0.017		0.042	0.007		0.041	0.005		0.051	0.011		0.046	0.011	
Rb	3716	627		4158	843		4176	652		4385	1014		3604	577	
Sb	0.212	0.026		0.231	0.036		0.226	0.024		0.219	0.037		0.211	0.045	
Se	1.273	0.192		1.791	0.204		1.570	0.239		2.139	0.309		1.555	0.256	
Sm	0.100	0.010		0.102	0.007		0.095	0.011		0.116	0.001		0.108	0.018	
Sn	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Sr	3874	299		3937	179		3708	282		4038	197		3907	320	
Ta	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Te	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Th	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Ti	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Tm	0.006	0.001		0.005	0.002		<DL	---		0.005	0.002		<DL	---	
U	0.059	0.005		0.081	0.008		0.051	0.008		0.059	0.016		0.079	0.016	
V	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
W	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	
Y	0.255	0.035		0.207	0.034		0.231	0.018		0.319	0.080		0.193	0.024	
Yb	<DL	---		0.030	0.007		<DL	---		0.044	0.003		0.033	0.014	
Zr	<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---		<DL	---	

vigneto MT ( $\text{mg}/\text{kg p.s.}$ )															
gg dall'invaiaatura	30			37			44			51			58		
elemento	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.	media	err.std	sign.
B	8.802	0.848		9.412	0.638		9.614	0.678		9.799	1.087		10.01	0.50	
Ca	4620	351		4617	266		4551	421		4681	415		4672	477	
Cu	5.320	0.402		6.112	0.744		5.454	0.377		6.037	0.341		5.843	0.398	
Fe	16.39	0.26		18.10	0.86		17.58	0.50		18.57	1.11		18.28	0.47	
K	3467	139		3761	120		3623	159		3712	114		3679	187	
Mg	1012	41		1134	48		1054	55		1112	44		1097	57	
Mn	17.15	0.79		18.90	1.36		17.69	0.98		19.32	0.39		18.68	1.15	
Na	2.091	0.238		1.840	0.036		2.323	0.163		2.324	0.163		2.614	0.190	
P	2238	103		2658	99		2466	173		2594	124		2490	203	
Zn	6.881	0.320		8.291	1.039		7.132	0.312		8.113	0.374		7.780	0.347	

***Localizzazione degli elementi minerali nelle diverse porzioni dell'acino in campioni raccolti nei vigneti SM e MT***

Mediamente, polpa, buccia e semi rappresentano rispettivamente l'81.0, 15.2 e 3.8% del peso totale della bacca.

Nelle Tab. 4.7-16 e 4.7-17 sono mostrati, rispettivamente per i vigneti SM e MT, i contenuti degli elementi minerali determinati sulla bacca intera e in ogni frazione (buccia, semi e polpa). Dall'analisi delle tabelle 4.7-16 e 4.7-17, risulta evidente come, in entrambi i vigneti, Ba, Ca, Mn, P, Sr, e Zn siano presenti in quantità significativamente maggiore nei semi (test HSD di Tukey;  $p < 0.05$ ). La buccia è la frazione caratterizzata dai più elevati livelli di B, Ce, Ga e La mentre Ag, Cs, Cu, Li, Mg, Na, Rb e Th risultano più abbondanti nella polpa. Nel vigneto SM, anche Eu e Fe risultano essere presenti particolarmente nei semi rispetto alle altre 2 frazioni mentre Hg, K, Sb e Se sono localizzati in modo predominante nella polpa. La maggiore concentrazione di Dy, Ho e Pr è riscontrabile nella porzione della buccia solo nelle uve del vigneto MT caratterizzate anche da maggiori contenuti di Tl e Zr a livello della polpa.

I risultati relativi alla ripartizione nella bacca degli elementi nutrienti principali è sostanzialmente in accordo con quanto recentemente osservato da Rogiers *et al.* (2006).

Nonostante la concentrazione di numerosi elementi minerali in bacca intera, buccia, semi e polpa prelevati nei 2 vigneti sia differente (test t di Student,  $p < 0.05$ ), come indicato nella Tab. 4.7-18, la ripartizione percentuale nelle diverse frazioni risulta piuttosto simile (Tab. 4.7-19) in SM e MT indicando che ogni elemento presenta generalmente una specifica zona preferenziale di stoccaggio nella bacca.

In particolare, tra gli elementi in traccia As e Cs presentano contenuti percentuali nella frazione della buccia significativamente maggiori nel vigneto SM mentre Ag, Li, Se e Tm (oltre a Hf e Tl non quantificabili nelle uve del vigneto SM) risultano percentualmente più abbondanti in questa frazione nelle uve raccolte a MT. La porzione dei semi mostra contenuti percentuali di Cd, Eu e Sb maggiori negli acini del vigneto SM rispetto a MT. Infine, Li, Se e Tm sono percentualmente presenti nella polpa in maggior quantità nei campioni del vigneto SM rispetto a MT; il contrario si osserva per Sb e Tl (Tab. 4.7-19).

Tra gli elementi rilevati nella bacca intera, Zr, Sn, Hg, Hf, Tl e Th sono presenti solo nella buccia e nella polpa mentre non risultano analiticamente rilevabili nei semi (Tab. 4.7-18).

**Tab. 4.7-16 Contenuto degli elementi minerali in traccia ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.f. di bacche) e dei principali macro- e micro-elementi ( $\text{mg}/\text{kg}$  p.f. di bacche) nella bacca intera e nelle frazioni di buccia, semi e polpa prelevati nel vigneto SM. Sono indicate le differenze statistiche rilevate al test HSD di Tukey tra le frazioni ( $p < 0.05$ ). Lettere uguali per lo stesso parametro indicano contenuti non statisticamente differenti tra le diverse porzioni. nc= non calcolabile**

	vigneto SM ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.f. di bacche)											
	bacca			buccia			semi			polpa		
	media (N=20)	err.std.	media (N=20)	err.std.	sign.	media (N=20)	err.std.	sign.	media (N=20)	err.std.	sign.	
Ag	1.113	0.024	0.337	0.015	b	0.169	0.005	c	0.608	0.026	a	
Al	341.3	18.4	180.8	9.0	a	8.540	0.627	b	151.9	17.6	a	
As	0.469	0.036	0.217	0.013	a	0.037	0.002	b	0.215	0.038	a	
Au	< DL	---	< DL	---		< DL	---		nc	---		
Ba	526.1	28.3	121.7	6.4	b	265.3	11.1	a	139.1	18.3	b	
Be	< DL	---	< DL	---		< DL	---		nc	---		
Bi	< DL	---	< DL	---		< DL	---		nc	---		
Cd	0.070	0.005	0.026	0.002		0.020	0.001		0.024	0.006		
Ce	0.826	0.058	0.489	0.024	a	0.012	0.001	c	0.325	0.048	b	
Cs	0.283	0.009	0.103	0.003	b	0.018	0.0004	c	0.163	0.009	a	
Dy	0.031	0.002	0.017	0.001	a	0.002	0.0001	b	0.012	0.002	a	
Er	0.017	0.001	0.008	0.0004	a	0.001	0.0001	b	0.007	0.001	a	
Eu	0.047	0.003	0.014	0.001	b	0.020	0.001	a	0.012	0.002	b	
Ga	0.088	0.006	0.054	0.003	a	0.004	0.0003	c	0.031	0.006	b	
Gd	0.051	0.003	0.030	0.002	a	0.002	0.0003	b	0.020	0.003	a	
Ge	0.042	0.005	0.013	0.000	a	0.006	0.0002	b	0.023	0.005	a	
Hf	< DL	---	0.015	0.002		< DL	---		nc	---		
Hg	0.297	0.010	0.101	0.003	b	< DL	---	c	0.192	0.009	a	
Ho	0.006	0.001	0.004	0.0002	a	0.0001	0.00003	b	0.003	0.001	a	
Ir	< DL	---	< DL	---		< DL	---		nc	---		
La	0.356	0.021	0.212	0.010	a	0.010	0.001	c	0.133	0.017	b	
Li	1.413	0.033	0.287	0.015	b	0.017	0.001	c	1.109	0.039	a	
Lu	< DL	---	< DL	---		< DL	---		nc	---		
Nb	< DL	---	< DL	---		< DL	---		nc	---		
Nd	0.413	0.020	0.237	0.014	a	0.011	0.001	b	0.166	0.017	a	
Pb	< DL	---	< DL	---		< DL	---		nc	---		
Pd	< DL	---	< DL	---		0.004	0.001		nc	---		
Pr	0.099	0.007	0.056	0.004	a	0.001	0.0001	b	0.041	0.007	a	
Rb	332.1	7.5	110.9	3.3	b	23.63	0.64	c	197.5	7.1	a	
Sb	0.367	0.009	0.124	0.004	b	0.062	0.002	c	0.181	0.009	a	
Se	0.386	0.021	0.101	0.004	b	0.085	0.003	b	0.199	0.022	a	
Sm	0.073	0.004	0.038	0.002	a	0.004	0.0001	b	0.032	0.003	a	
Sn	2.938	0.224	1.380	0.123	a	< DL	---	b	1.490	0.282	a	
Sr	634.8	19.1	195.6	5.8	b	308.4	6.7	a	130.8	19.3	c	
Ta	< DL	---	< DL	---		< DL	---		nc	---		
Te	< DL	---	< DL	---		< DL	---		nc	---		
Th	0.263	0.023	0.062	0.004	b	< DL	---	c	0.198	0.023	a	
Tl	< DL	---	< DL	---		< DL	---		nc	---		
Tm	0.005	0.0003	0.002	0.0001	a	0.0001	0.00002	b	0.003	0.0003	a	
U	0.021	0.002	0.010	0.001	a	0.002	0.0001	b	0.009	0.002	a	
V	< DL	---	< DL	---		< DL	---		nc	---		
W	< DL	---	< DL	---		< DL	---		nc	---		
Y	0.106	0.008	0.064	0.004	a	0.007	0.0004	b	0.034	0.007	ab	
Yb	0.017	0.001	0.008	0.001	a	0.001	0.0002	b	0.008	0.002	a	
Zr	2.151	0.283	0.571	0.059	a	< DL	---	b	1.532	0.293	a	

	vigneto SM ( $\text{mg}/\text{kg}$ p.f. di bacche)											
	bacca			buccia			semi			polpa		
	media (N=20)	err.std.	media (N=20)	err.std.	sign.	media (N=20)	err.std.	sign.	media (N=20)	err.std.	sign.	
B	3.036	0.080	1.647	0.061	a	0.274	0.007	c	1.114	0.064	b	
Ca	326.8	9.7	66.5	2.0	b	183.9	5.9	a	76.3	10.1	b	
Cu	0.845	0.022	0.268	0.012	b	0.211	0.005	c	0.366	0.021	a	
Fe	1.289	0.042	0.423	0.012	b	0.565	0.011	a	0.301	0.040	b	
K	2711	30	1066	28	b	107	2	c	1539	41	a	
Mg	133.3	2.1	17.8	0.6	c	34.7	0.6	b	80.8	2.2	a	
Mn	1.244	0.029	0.344	0.008	b	0.657	0.014	a	0.242	0.032	b	
Na	1.680	0.047	0.274	0.019	b	0.074	0.006	c	1.332	0.052	a	
P	190.3	5.4	47.2	1.4	b	89.5	1.9	a	53.5	5.6	b	
Zn	0.439	0.009	0.130	0.008	b	0.277	0.007	a	0.032	0.011	c	

**Tab. 4.7-17 Contenuto degli elementi minerali in traccia ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.f. di bacche) e dei principali macro- e micro-elementi ( $\text{mg}/\text{kg}$  p.f. di bacche) nella bacca intera e nelle frazioni di buccia, semi e polpa prelevati nel vigneto MT. Sono indicate le differenze statistiche rilevate al test HSD di Tukey tra le frazioni ( $p < 0.05$ ). Lettere uguali per lo stesso parametro indicano contenuti non statisticamente differenti tra le diverse porzioni. nc= non calcolabile**

	vigneto MT ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.f. di bacche)										
	bacca		buccia			semi			polpa		
	media (N=20)	err.std.	media (N=20)	err.std.	sign.	media (N=20)	err.std.	sign.	media (N=20)	err.std.	sign.
Ag	1.243	0.032	0.449	0.014	b	0.154	0.007	c	0.640	0.025	a
Al	400.5	22.0	203.9	12.7	a	11.95	0.63	b	184.7	20.2	a
As	0.348	0.037	0.113	0.008	a	0.036	0.002	b	0.199	0.034	a
Au	< DL	---	< DL	---	---	< DL	---	nc	---	---	---
Ba	448.2	20.0	114.6	5.7	b	212.7	10.4	a	121.0	13.6	b
Be	< DL	---	< DL	---	---	< DL	---	nc	---	---	---
Bi	< DL	---	< DL	---	---	< DL	---	nc	---	---	---
Cd	0.103	0.005	0.035	0.002	a	0.024	0.001	b	0.044	0.006	a
Ce	1.084	0.049	0.715	0.048	a	0.017	0.001	c	0.352	0.059	b
Cs	10.11	1.13	2.943	0.324	b	0.862	0.084	c	6.307	0.827	a
Dy	0.040	0.002	0.025	0.002	a	0.002	0.0001	c	0.013	0.002	b
Er	0.021	0.001	0.013	0.001	a	0.001	0.0001	b	0.007	0.002	ab
Eu	0.044	0.002	0.015	0.001	---	0.015	0.001	---	0.013	0.002	---
Ga	0.108	0.005	0.067	0.005	a	0.005	0.0003	c	0.036	0.005	b
Gd	0.075	0.004	0.041	0.002	a	0.002	0.0003	b	0.033	0.005	a
Ge	0.043	0.007	0.014	0.000	a	0.005	0.0004	b	0.023	0.007	ab
Hf	0.072	0.019	0.026	0.006	---	< DL	---	---	0.043	0.021	---
Hg	0.222	0.006	0.071	0.002	b	< DL	---	c	0.145	0.006	a
Ho	0.008	0.001	0.005	0.0003	a	0.0002	0.00003	c	0.002	0.001	b
Ir	< DL	---	< DL	---	---	< DL	---	nc	---	---	---
La	0.480	0.022	0.290	0.017	a	0.012	0.001	c	0.177	0.017	b
Li	0.647	0.018	0.183	0.009	b	0.011	0.000	c	0.453	0.018	a
Lu	< DL	---	< DL	---	---	< DL	---	nc	---	---	---
Nb	< DL	---	< DL	---	---	< DL	---	nc	---	---	---
Nd	0.564	0.029	0.312	0.016	a	0.015	0.001	b	0.237	0.026	a
Pb	< DL	---	< DL	---	---	< DL	---	nc	---	---	---
Pd	< DL	---	0.003	0.0004	---	0.005	0.001	---	nc	---	---
Pr	0.127	0.006	0.077	0.005	a	0.002	0.0002	c	0.048	0.006	b
Rb	1448	106	460.6	32.5	b	137.8	9.8	c	849.2	78.4	a
Sb	0.136	0.008	0.049	0.001	a	0.008	0.001	b	0.079	0.008	a
Se	0.249	0.013	0.086	0.002	a	0.058	0.004	b	0.105	0.012	a
Sm	0.099	0.005	0.053	0.002	a	0.004	0.0002	b	0.042	0.004	a
Sn	3.856	0.220	2.318	0.148	a	< DL	---	b	1.446	0.280	a
Sr	286.9	9.0	94.9	2.8	b	135.2	4.2	a	56.7	7.7	c
Ta	< DL	---	< DL	---	---	< DL	---	nc	---	---	---
Te	< DL	---	< DL	---	---	< DL	---	nc	---	---	---
Th	0.275	0.015	0.067	0.003	b	< DL	---	c	0.204	0.015	a
Tl	0.071	0.007	0.015	0.001	b	< DL	---	c	0.053	0.006	a
Tm	0.005	0.0003	0.003	0.0001	a	0.0002	0.00002	b	0.002	0.0003	a
U	0.021	0.002	0.008	0.001	a	0.002	0.0002	b	0.011	0.002	a
V	< DL	---	< DL	---	---	< DL	---	nc	---	---	---
W	< DL	---	< DL	---	---	< DL	---	< DL	---	---	---
Y	0.136	0.008	0.093	0.007	a	0.008	0.001	b	0.034	0.009	ab
Yb	0.019	0.001	0.011	0.001	a	0.001	0.0001	b	0.007	0.001	a
Zr	2.627	0.255	0.745	0.063	b	0.057	0.001	c	1.825	0.271	a

	vigneto MT ( $\text{mg}/\text{kg}$ p.f. di bacche)										
	bacca		buccia			semi			polpa		
	media (N=20)	err.std.	media (N=20)	err.std.	sign.	media (N=20)	err.std.	sign.	media (N=20)	err.std.	sign.
B	4.491	0.150	2.366	0.079	a	0.331	0.012	c	1.794	0.103	b
Ca	271.2	6.1	49.56	1.46	b	160.6	5.6	a	61.13	8.04	b
Cu	0.876	0.037	0.287	0.014	b	0.200	0.008	c	0.389	0.022	a
Fe	1.780	0.038	0.573	0.022	---	0.617	0.011	---	0.591	0.041	---
K	2228	51	1003	16	a	126.6	2.6	b	1098	39	a
Mg	134.9	1.7	20.15	0.50	c	37.54	0.85	b	77.25	1.62	a
Mn	1.423	0.038	0.399	0.007	b	0.638	0.018	a	0.387	0.024	b
Na	1.662	0.043	0.242	0.017	b	0.078	0.004	c	1.342	0.041	a
P	193.5	4.5	52.44	0.97	b	86.39	2.52	a	54.69	4.44	b
Zn	0.475	0.026	0.135	0.008	b	0.266	0.010	a	0.074	0.022	c



**Tab. 4.7-18 Concentrazione media (N=20) espressa in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.f di bacche per gli elementi in traccia e in  $\text{mg}/\text{kg}$  p.f. di bacche per i principali macro- e micro- elementi, nelle frazioni della buccia, polpa e semi e differenze statistiche osservate tra i 2 vigneti al test t di Student. Legenda come in Fig. 4.2-1. nc= non calcolabile**

	bacca ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.f.)				buccia ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.f.)				semi ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.f.)				polpa ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.f.)			
	SM	sign.	MT	sign.	SM	sign.	MT	sign.	SM	sign.	MT	sign.	SM	sign.	MT	sign.
Ag	1.113	b**	1.243	a**	0.337	b***	0.449	a***	0.169		0.154		0.608		0.640	
Al	341.3	b*	400.5	a*	180.8		203.9		8.540	b***	11.95	a***	151.9		184.7	
As	0.469	a**	0.348	b**	0.217	a***	0.113	b***	0.037		0.036		0.215		0.199	
Ba	526.1	a*	448.2	b*	121.7		114.6		265.3	a**	212.7	b**	139.1		121.0	
Cd	0.070	b***	0.103	a***	0.026	b***	0.035	a***	0.020		0.024		0.024	b*	0.044	a*
Ce	0.826	b**	1.084	a**	0.489	b***	0.715	a***	0.012	b*	0.017	a*	0.325		0.352	
Cs	0.283	b***	10.11	a***	0.103	b***	2.943	a***	0.018	b***	0.862	a***	0.163	b***	6.307	a***
Dy	0.031	b**	0.040	a**	0.017	b***	0.025	a***	0.002		0.002		0.012		0.013	
Er	0.017	b**	0.021	a**	0.008	b***	0.013	a***	0.001	b***	0.001	a***	0.007		0.007	
Eu	0.047		0.044		0.014		0.015		0.020	a***	0.015	b***	0.012		0.013	
Ga	0.088	b*	0.108	a*	0.054	b*	0.067	a*	0.004	b**	0.005	a**	0.031		0.036	
Gd	0.051	b***	0.075	a***	0.030	b***	0.041	a***	0.002		0.002		0.020		0.033	
Ge	0.042		0.043		0.013		0.014		0.006		0.005		0.023		0.023	
Hf	< DL		0.072		0.015		0.026		< DL		< DL		nc		0.043	
Hg	0.297	a***	0.222	b***	0.101	a***	0.071	b***	< DL		< DL		0.192	a***	0.145	b***
Ho	0.006		0.008		0.004	b***	0.005	a***	0.0001		0.0002		0.003		0.002	
La	0.356	b***	0.480	a***	0.212	b***	0.290	a***	0.010	b*	0.012	a*	0.133	b*	0.177	a*
Li	1.413	a***	0.647	b***	0.287	a***	0.183	b***	0.017	a***	0.011	b***	1.109	a***	0.453	b***
Nd	0.413	b***	0.564	a***	0.237	b***	0.312	a***	0.011	b***	0.015	a***	0.166	b**	0.237	a**
Pr	0.099	b**	0.127	a**	0.056	b**	0.077	a**	0.001	b*	0.002	a*	0.041		0.048	
Rb	332.1		1448	a***	110.9	b***	460.6	a***	23.63	b***	137.8	a***	197.5	b***	849.2	a***
Sb	0.367	a***	0.136	b***	0.124	a***	0.049	b***	0.062	a***	0.008	b***	0.181	a***	0.079	b***
Se	0.386	a***	0.249	b***	0.101	a***	0.086	b***	0.085	a***	0.058	b***	0.199	a***	0.105	b***
Sm	0.073		0.099	a***	0.038	b***	0.053	a***	0.004		0.004		0.032		0.042	
Sn	2.938	b**	3.856	a**	1.380	b***	2.318	a***	< DL		< DL		1.490		1.446	
Sr	634.8	a***	286.9	b***	195.6	a***	94.9	b***	308.4	a***	135.2	b***	130.8	a**	56.7	b**
Th	0.263		0.275		0.062		0.067		< DL		< DL		0.198		0.204	
Tl	< DL	b***	0.071	a***	< DL	b**	0.015	a**	< DL		< DL		nc		0.053	
Tm	0.005		0.005		0.002	b***	0.003	a***	0.0001		0.0002		0.003		0.002	
U	0.021		0.021		0.010	a*	0.008	b*	0.002		0.002		0.009		0.011	
Y	0.106	b**	0.136	a**	0.064	b***	0.093	a***	0.007		0.008		0.034		0.034	
Yb	0.017		0.019		0.008	b***	0.011	a***	0.001		0.001		0.008		0.007	
Zr	2.151		2.627		0.571		0.745		< DL	b***	0.057	a***	1.532		1.825	

	bacca ( $\text{mg}/\text{kg}$ p.f.)				buccia ( $\text{mg}/\text{kg}$ p.f.)				semi ( $\text{mg}/\text{kg}$ p.f.)				polpa ( $\text{mg}/\text{kg}$ p.f.)			
	SM	sign.	MT	sign.	SM	sign.	MT	sign.	SM	sign.	MT	sign.	SM	sign.	MT	sign.
B	3.036	b***	4.491	a***	1.647	b***	2.366	a***	0.274	b***	0.331	a***	1.114	b***	1.794	a***
Ca	326.8	a***	271.2	b***	66.5	a***	49.56	b***	183.9	a**	160.6	b**	76.3		61.13	
Cu	0.845		0.876		0.268		0.287		0.211		0.200		0.366		0.389	
Fe	1.289	b***	1.780	a***	0.423	b***	0.573	a***	0.565	b**	0.617	a**	0.301	b***	0.591	a***
K	2711	a***	2228	b***	1066		1003		107	b***	126.6	a***	1539	a***	1098	b***
Mg	133.3		134.9		17.8	b**	20.15	a**	34.7	b**	37.54	a**	80.8		77.25	
Mn	1.244	b***	1.423	a***	0.344	b***	0.399	a***	0.657		0.638		0.242	b**	0.387	a**
Na	1.680		1.662		0.274		0.242		0.074		0.078		1.332		1.342	
P	190.3		193.5		47.2	b**	52.44	a**	89.5		86.39		53.5		54.69	
Zn	0.439		0.475		0.130		0.135		0.277		0.266		0.032		0.074	

**Tab. 4.7-19** Contenuto percentuale di ogni elemento nelle frazioni della buccia, polpa e semi (media, N= 20) e differenze statistiche osservate tra i 2 vigneti al test t di Student. Legenda come in Fig. 4.2-1

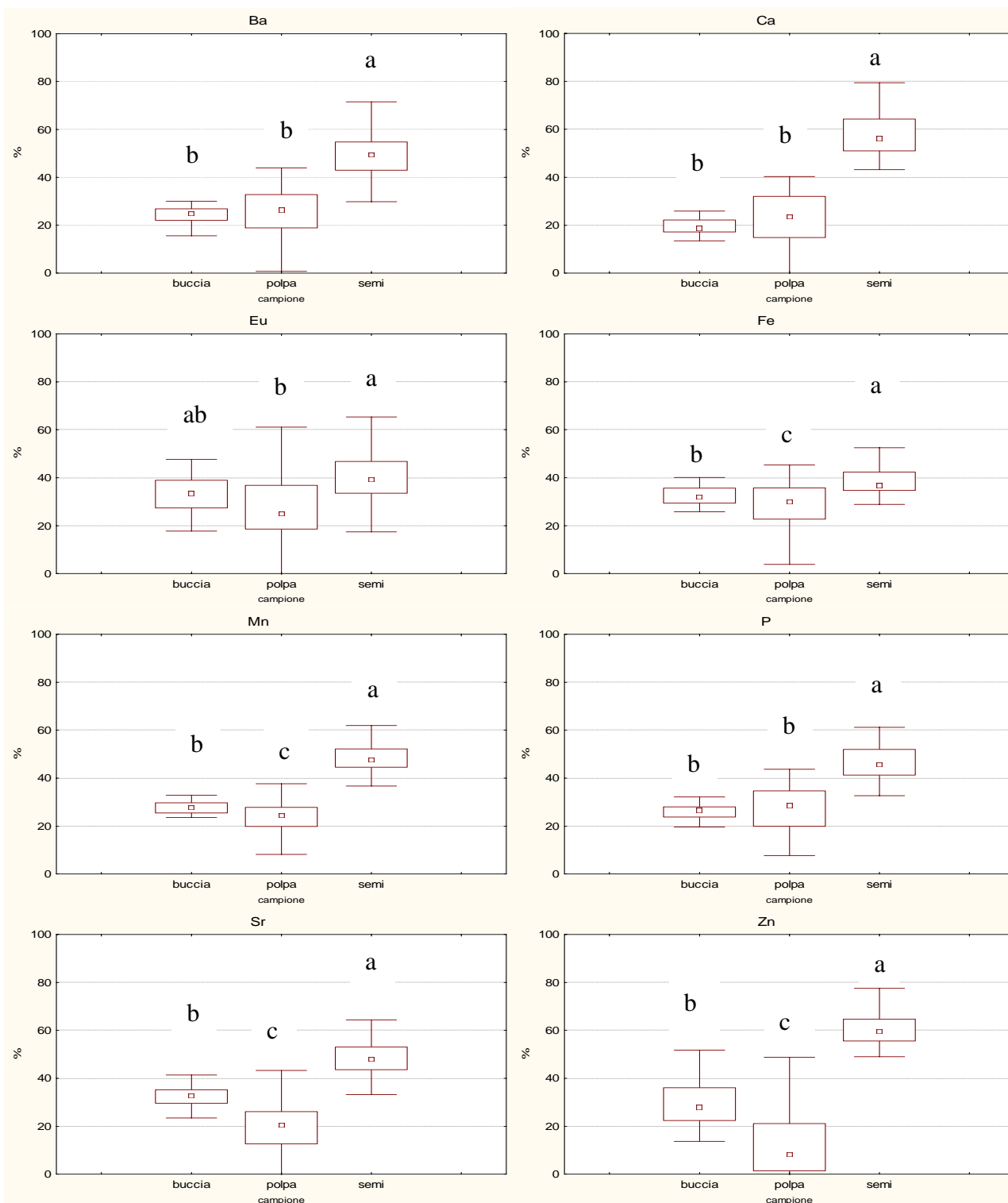
	buccia %				semi %				polpa %			
	SM	sign.	MT	sign.	SM	sign.	MT	sign.	SM	sign.	MT	sign.
Ag	30	b***	36	a***	15		12		55		52	
Al	53		51		3		3		44		46	
As	46	a*	33	b*	8		10		46		57	
Ba	23		26		50		47		27		27	
Cd	37		34		29	a*	23	b*	34		43	
Ce	59		66		1		2		40		32	
Cs	36	a*	29	b*	6		9		58		62	
Dy	56		64		5		5		39		31	
Er	50		60		4		6		46		34	
Eu	30		35		43	a*	35	b*	27		30	
Ga	61		62		4		5		35		33	
Gd	57		54		3		2		40		44	
Ge	32		33		13		13		55		54	
Hf	---		36		---		0		---		64	
Hg	34		32		0		0		66		68	
Ho	58		68		2		2		40		30	
La	60		61		3		2		37		37	
Li	20	b***	28	a***	1		2		79	a***	70	b***
Nd	57		55		3		3		40		42	
Pr	57		61		1		1		42		38	
Rb	33		32		7		10		60		58	
Sb	34		36		17	a***	6	b***	49	b*	58	a*
Se	26	b**	35	a**	22		23		52	a*	42	b*
Sm	52		54		5		4		43		42	
Sn	47		60		0		0		53		40	
Sr	31		33		49		47		20		20	
Th	23		24		0		0		77		76	
Tl	---		22		---		0		---		78	
Tm	43	b**	56	a**	3		3		54	a**	41	b**
U	47		38		9		11		44		51	
Y	61		69		7		6		32		25	
Yb	45		59		6		5		49		36	
Zr	27		28		0		0		73		72	

	buccia %				semi %				polpa %			
	SM	sign.	MT	sign.	SM	sign.	MT	sign.	SM	sign.	MT	sign.
B	54		53		9		7		37		40	
Ca	20		18		56		59		24		23	
Cu	32		33		25		23		43		44	
Fe	33		32		44	a***	35	b***	23	b**	33	a**
K	39	b***	45	a***	4		6		57	a***	49	b***
Mg	13		15		26		28		61		57	
Mn	28		28		53	a***	45	b***	19	b**	27	a**
Na	16		15		4		5		80		80	
P	25		27		47		45		28		28	
Zn	30		28		63	a*	56	b*	7	b*	16	a*

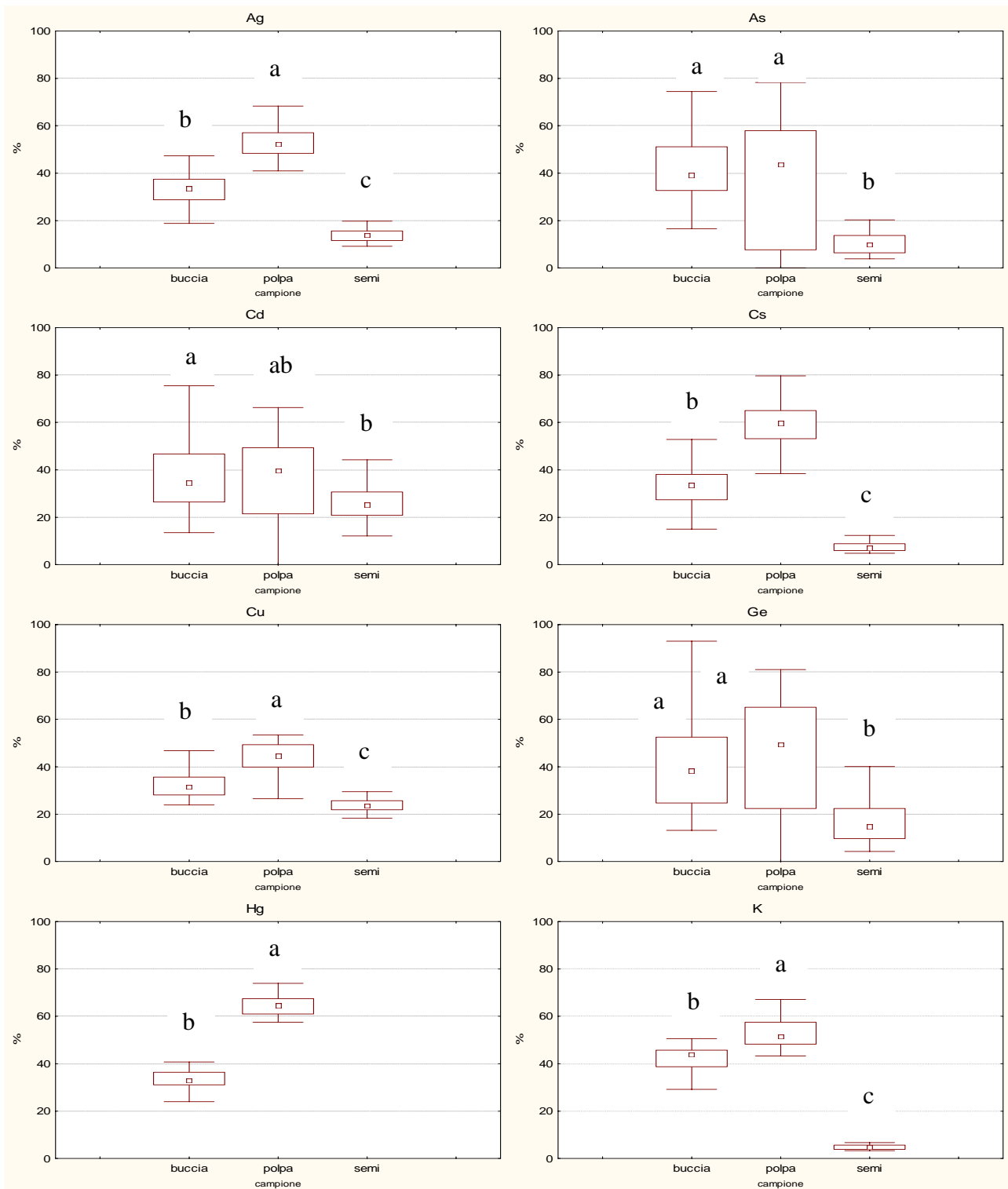
Di seguito viene presentata la distribuzione (mediana, 25° e 75° percentile e intervallo senza outliers) dei contenuti percentuali degli elementi in traccia nelle 3 frazioni dell'acino considerando insieme tutti i dati ottenuti per i 2 vigneti SM e MT (N = 40; Fig. 4.7-5). Sono riportati solo gli elementi presenti in concentrazioni quantificabili nella maggior parte dei campioni analizzati.

**Fig. 4.7-5 Distribuzione dei contenuti percentuali nelle diverse frazioni dell'acino (buccia, semi, polpa)**  
**Punto = mediana; scatola = 25° e 75° percentile, baffi = intervallo non outlier. Sono indicate con lettere diverse le differenze statistiche tra le frazioni evidenziate al test HSD di Tukey ( $p < 0.05$ ;  $N = 40$ )**



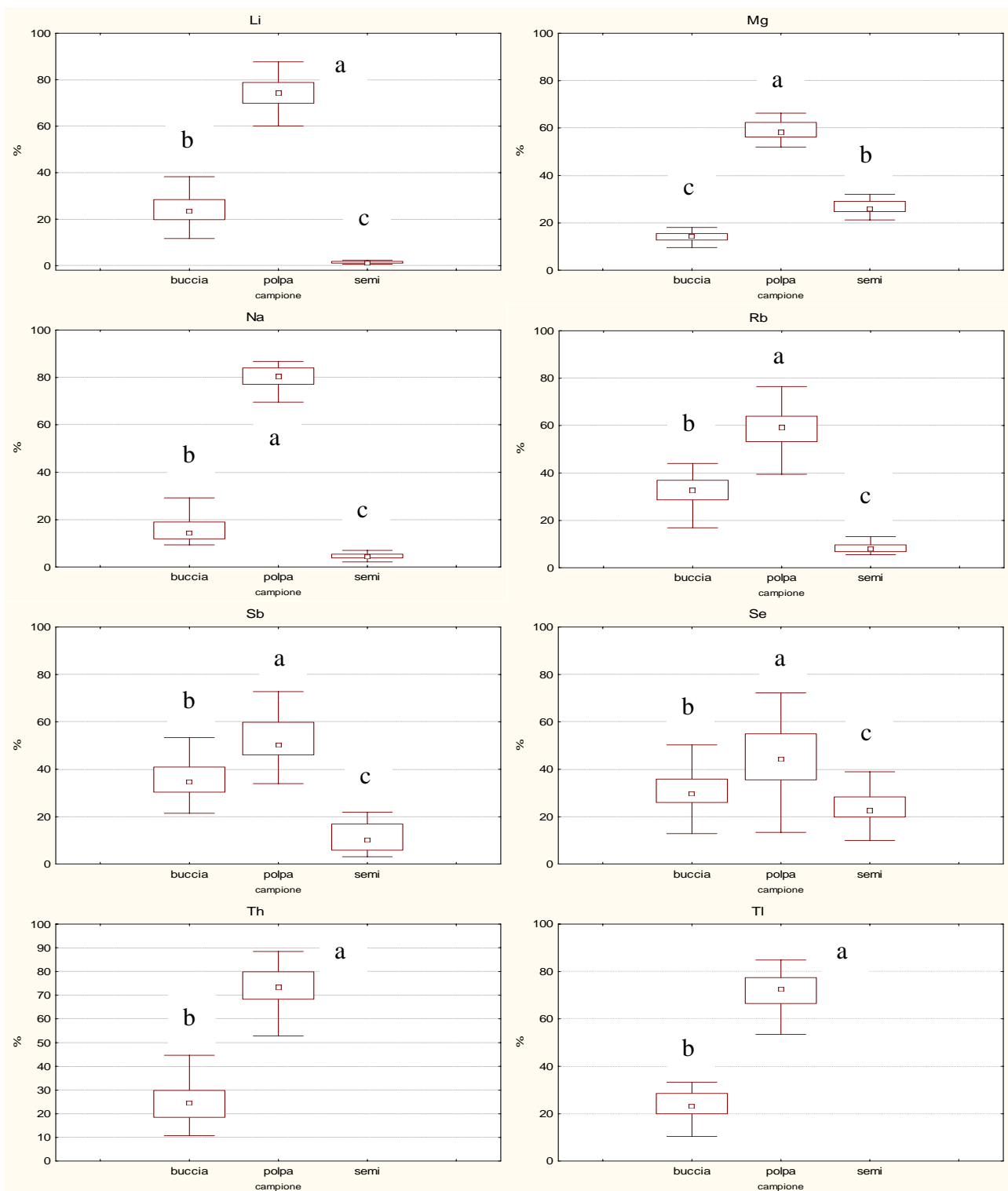
(continua)

**Fig. 4.7-5 (continua)**



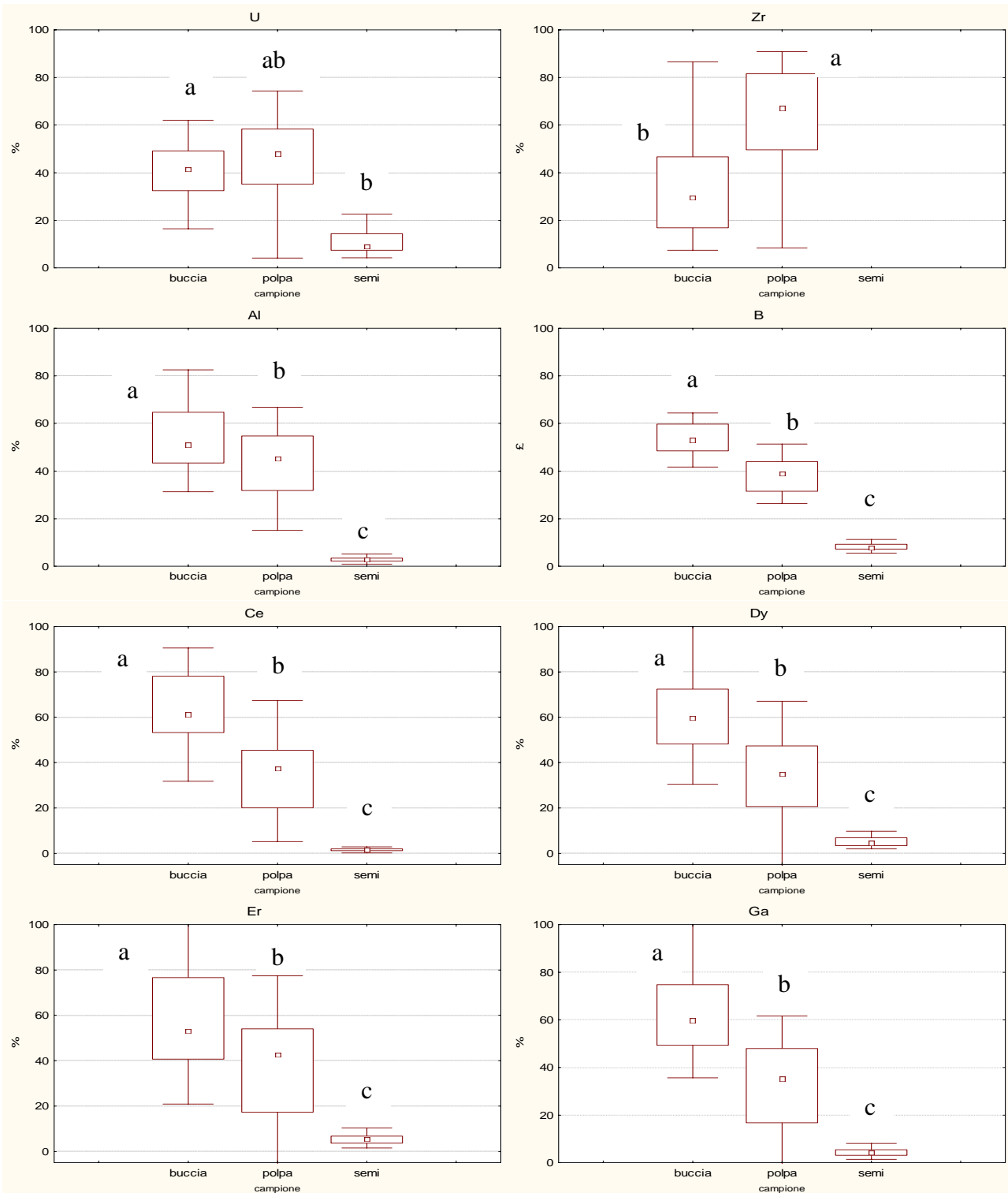
(continua)

Fig. 4.7-5 (continua)



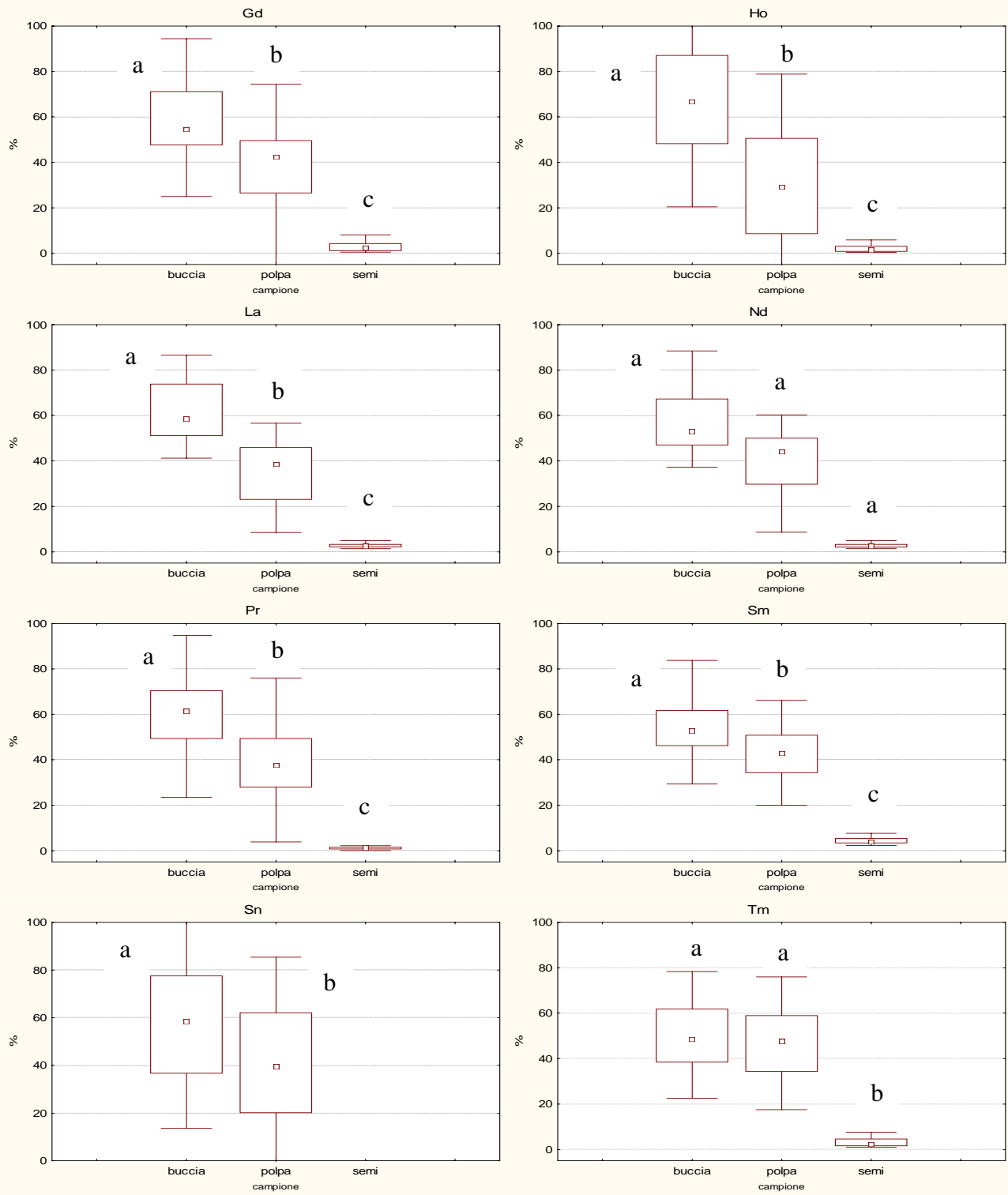
(continua)

Fig. 4.7-5 (continua)

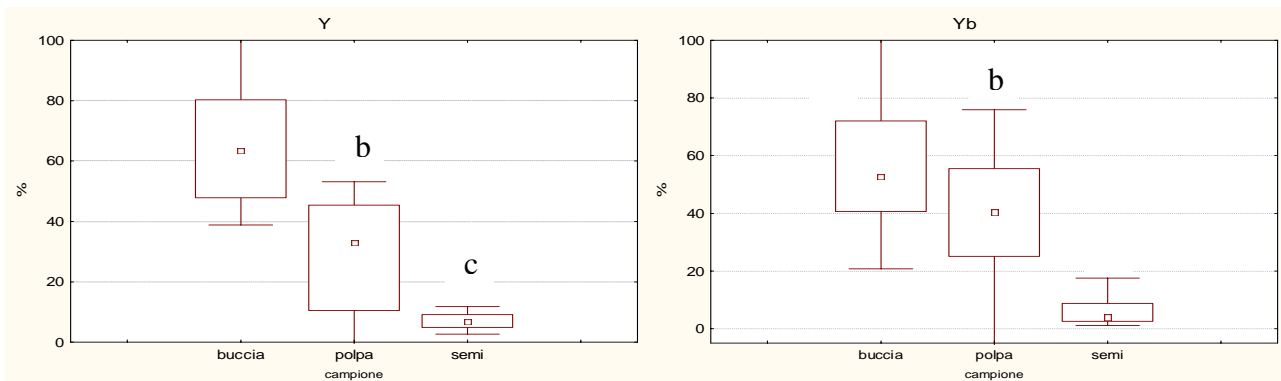


(continua)

Fig. 4.7-5 (continua)



(continua)

**Fig. 4.7-5 (continua)**

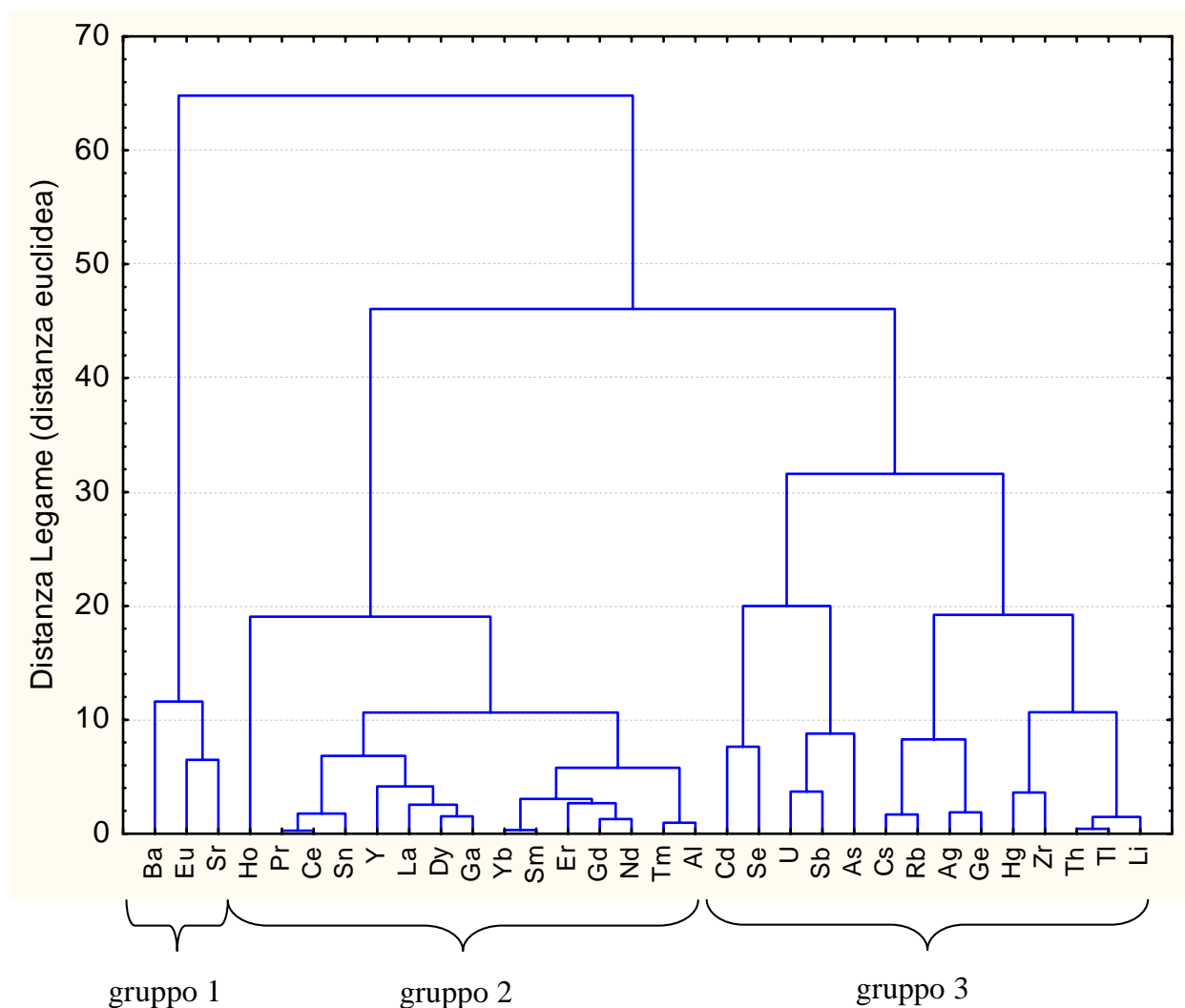
Mediante una Cluster Analysis, effettuata utilizzando come parametri il contenuto percentuale medio di ogni elemento in traccia nelle frazioni della buccia e dei semi, è possibile suddividere e classificare i vari elementi in 3 gruppi (Fig. 4.7-6):

- gruppo 1 (metalli alcalino terrosi Sr, Ba e il lantanide Eu). Sono gli elementi che si accumulano in gran parte a livello dei semi, con un contenuto percentuale in questa frazione superiore al 35-40% (Figg. 4.7-5 e 4.7-6);
- gruppo 2 (alcuni metalli del blocco p Al, Sn, Ga e le REEs eccetto Eu). Sono gli elementi che si ripartiscono equamente tra buccia e polpa ma presenti solo in minima parte nei semi. I contenuti percentuali nella buccia sono in genere superiori al 40-45% fino a circa il 50-60% e spesso più elevati di quelli riscontrati nella polpa (Figg. 4.7-5 e 4.7-6);
- gruppo 3 (i metalli alcalini Li, Rb, Cs, il Tl, i semimetalli e non metalli Ge, As, Sb, Se, alcuni metalli Ag, Hg, Cd, Zr e gli attinidi Th e U). Sono accumulati principalmente a livello della polpa - con contenuti percentuali in genere superiori al 55-60% in questa frazione - mentre nella buccia è presente normalmente meno del 35% del totale dell'acino. All'interno di questo gruppo Cd, Se, U, Sb e As presentano caratteristiche diverse da quanto sopra indicato; essi vengono posti dalla Cluster Analysis in 2 sottogruppi così formati:
  - Cd e Se che presentano un contenuto percentuale nei semi maggiore degli altri elementi (>20%) e conseguentemente contenuti percentuali minori a quelli sopra indicati per la polpa, in particolare il Cd,



- U, Sb e As che presentano contenuti percentuali nella polpa inferiori al 60% ma lievemente superiori a quelli riscontrabili nella buccia. Questi elementi hanno quindi una localizzazione nella bacca molto simile a quella degli elementi del gruppo 2 (Fig. 4.7-5 e 4.7-6).

**Fig. 4.7-6 Raggruppamento mediante Cluster Analysis degli elementi in traccia in base alla loro modalità di ripartizione nelle 3 frazioni dell'acino. I parametri utilizzati sono il contenuto percentuale medio degli elementi nelle frazioni di buccia e semi (media dei 2 vigneti SM e MT). La regola di unione utilizzata è il legame completo**

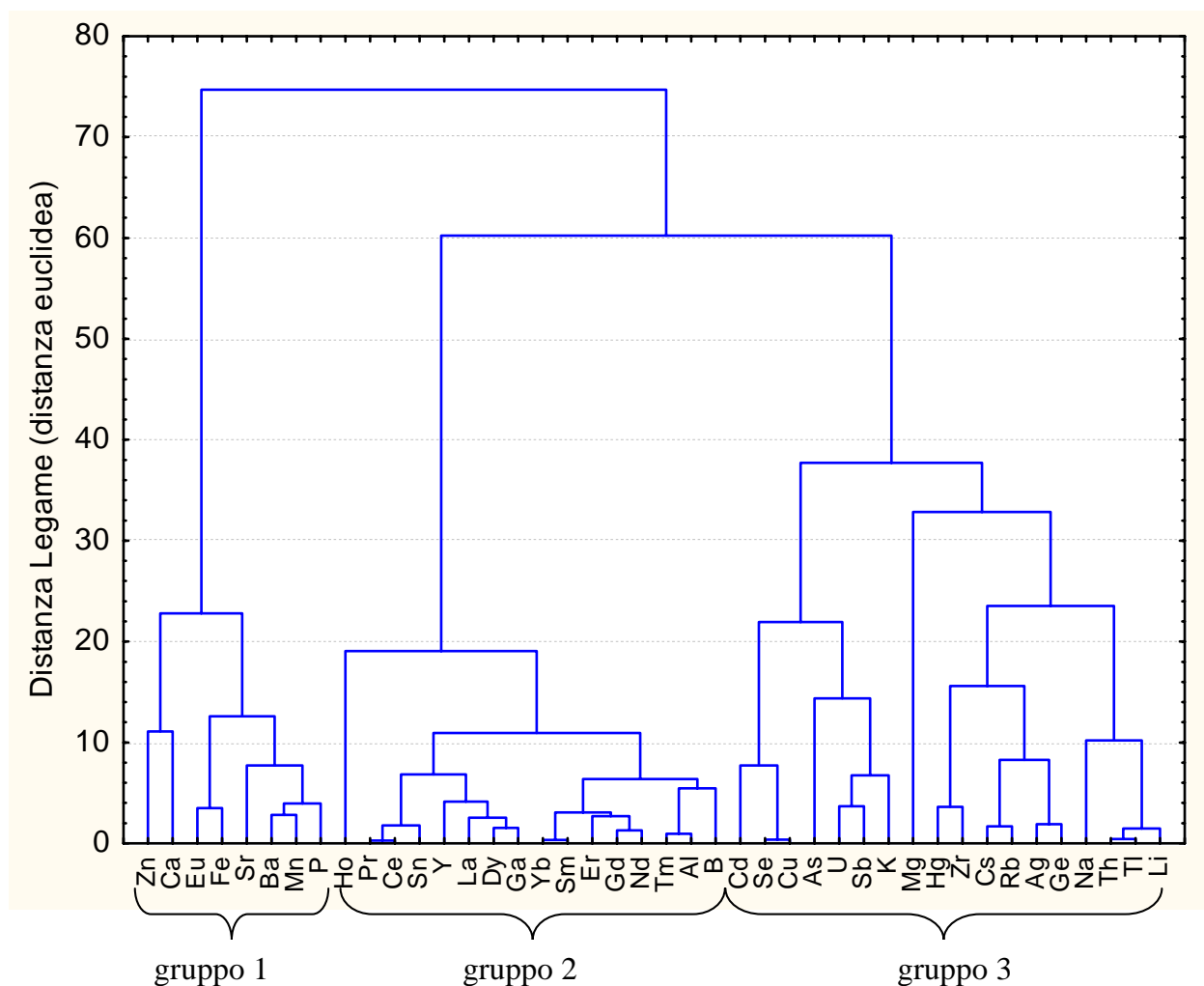


Considerando tutti gli elementi quantificati nelle 3 frazioni (macro- e micro-elementi ed elementi in traccia), la Cluster Analysis pone nel gruppo 1 anche Ca, Fe, Mn, P e Zn, nel gruppo 2 il B e nel gruppo 3 Cu, K, Mg e Na (Fig. 4.7-7). Questo è sostanzialmente in accordo con quanto osservato da Rogiers *et al.* (2006) che hanno suddiviso gli elementi traslocati nei semi (Ca, Mn, P e Zn) da quelli stoccati nella polpa o buccia (B, K). Tuttavia, questi autori hanno riscontrato maggiori quantità di B nella polpa e contenuti di Fe inferiori nei semi rispetto ai dati qui presentati.

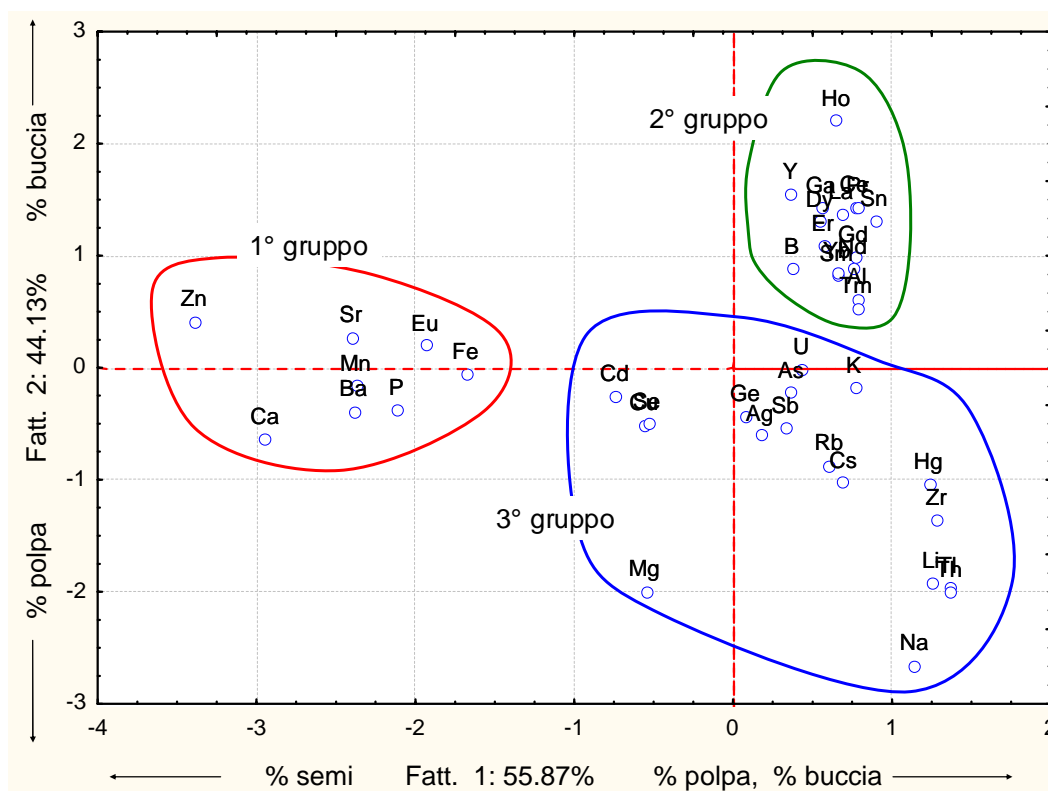
Una suddivisione degli elementi comparabile è ottenibile anche utilizzando l'algoritmo di raggruppamento *k*-means: questo tipo di elaborazione statistica permette di unire gli elementi simili per formare dei gruppi il più distinti possibile tra loro e in numero definito scelto a priori (in questo caso 3). Questa seconda modalità di analisi suddivide gli elementi nei 3 gruppi in modo del tutto simile a quanto proposto dalla Cluster Analysis ma pone U e As all'interno del gruppo 2 anziché nel 3. Come sopra accennato, questi 2 elementi - così come Sb - presentano effettivamente contenuti percentuali prossimi al 40% nella buccia e mostrano quindi una localizzazione simile a quella degli elementi precedentemente classificati nel gruppo 2.

Un'altro modo di visualizzazione dei risultati è ottenibile mediante un'Analisi delle Componenti Principali e Analisi di Classificazione (PCCA) effettuata utilizzando come parametri il contenuto percentuale medio dei vari elementi nelle 3 frazioni dell'acino (Fig. 4.7-8).

**Fig. 4.7-7 Raggruppamento mediante Cluster Analysis degli elementi minerali e in traccia in base alla loro modalità di ripartizione nelle 3 frazioni dell'acino. I parametri utilizzati sono il contenuto percentuale medio degli elementi nelle frazioni di buccia e semi (media dei 2 vigneti SM e MT)**



**Fig. 4.7-8** Proiezione degli elementi minerali sul piano fattoriale (Fatt. 1 vs Fatt. 2) individuato mediante l'Analisi delle Componenti Principali e Analisi di Classificazione utilizzando come variabili il contenuto percentuale medio di ogni elemento nelle frazioni di buccia, polpa e semi (media dei vigneto SM e MT). Gli elementi minerali e in traccia sono raggruppati in base alla loro modalità di ripartizione nelle 3 frazioni dell'acino. Gruppo 1: elementi prevalentemente presenti nei semi; gruppo 2: elementi prevalentemente presenti nella buccia o equamente distribuiti in buccia e polpa; gruppo 3: elementi caratteristici della frazione della polpa



Gli elementi del gruppo 1 sono probabilmente mobili nello xilema come riportato per il Ca, chimicamente molto simile e da loro sostituibile sia in strutture minerali che in alcune funzioni biologiche. Questi elementi sarebbero quindi trasportati prima dell'invasatura nelle bacche ancora verdi e traspiranti e allocati soprattutto a livello dei semi. Gli elementi mobili nello xilema, in maturazione, dopo l'ingrossamento della bacca, non sono accumulati nella polpa e nella buccia a causa della formazione di una discontinuità a livello dei vasi xilematici della parte più esterna dell'acino che ne impedisce il flusso (Findlay *et al.*, 1987; Creasy *et al.*, 1993; Cabanne e Doneche, 2003; Rogiers *et al.*, 2006).

Gli elementi del gruppo 2 e 3 sono invece probabilmente mobili nel floema. Tuttavia, in questo studio non è stata effettuata un'analisi compositiva dei flussi xilematici e floematici per confermare questa ipotesi. Come suggerito nel caso dei nutrienti Na, B, Cu da Rogiers *et al.* (2006), questi elementi, dopo l'invasatura, potrebbero risultare "esclusi" dai semi a causa di processi di trasporto

selettivo più che di fenomeni di discontinuità del flusso floematico. Altri elementi e composti (amido, K) sono infatti accumulati nei semi anche durante la maturazione della bacca.

Per quanto riguarda più in particolare le REEs, in genere la buccia mostra i contenuti percentuali maggiori. Tuttavia, non sempre si osservano differenze statisticamente significative tra i contenuti nella buccia e nella polpa (es. Tm; Fig. 4.7-5). I semi presentano in genere quantità trascurabili di REEs, eccetto l'Eu il cui contenuto percentuale nei semi è maggiore o comunque non statisticamente diverso da quello delle altre 2 frazioni.

La ripartizione delle REEs osservata nella bacca conferma quanto notato da altri autori in diverse specie vegetali: Sun *et al.* (1994) e Zhu *et al.* (1984, riportato da Hu *et al.*, 2004) hanno quantificato maggiori contenuti di REEs nelle porzioni più esterne del frutto rispetto al seme in riso e grano. Studi citologici hanno evidenziato che le REEs sono aggregate sulla superficie esterna della membrana citoplasmatica, combinate con la parete cellulare, accumulate nello spazio intercellulare o a livello del nucleo (Hu *et al.*, 2004). Le cellule della buccia sono caratterizzate da vacuoli di dimensioni minori con un conseguente "addensamento" di membrane, pareti cellulari e nuclei. Inoltre, le LREEs sono legate alla clorofilla e quindi potrebbero essere presenti nella buccia come residuo della presenza di questi pigmenti e della precedente attività fotosintetica svolta da questo tessuto prima dell'invasatura.

La particolare ripartizione dell'Eu nelle frazioni dell'acino conferma la somiglianza del comportamento di questo elemento con quello del Ca, Sr e Ba. Questo è giustificabile ricordando che l'Eu può essere presente con stato di ossidazione (II) oltre che (III) e, come le altre REEs, può sostituire il Ca in varie funzioni. Nonostante i manuali di chimica inorganica (Cotton e Wilkinson, 1984) descrivano l'Eu come un elemento moderatamente riducente in soluzione, altri autori riportano che l'Eu<sup>+2</sup> non è stabile a bassa temperatura e che le condizioni necessarie alla riduzione di Eu<sup>+3</sup> a Eu<sup>+2</sup> non sono in genere osservate nelle piante (Henderson, 1984; Ding *et al.*, 2006). Secondo questi ultimi autori, l'accumulo di Eu in particolari compartimenti della pianta sarebbe legata alla sua precipitazione come fosfato. I risultati ottenuti nel presente lavoro sono in accordo con entrambe le ipotesi infatti sia il Ca che il P sono prevalentemente localizzati nei semi (Fig. 4.7-5 e Tab. 4.7-19).

L'Hf era rilevabile solo in alcuni campioni prelevati presso il vigneto MT e non è quindi possibile trarre da questi dati informazioni generali. Tuttavia l'Hf sembra presente nella buccia in quantità pari mediamente al 36% del totale con il restante 64% nella polpa mentre non è stato rilevato a livello dei semi.

***Localizzazione degli elementi minerali nelle diverse porzioni dell'acino in campioni prelevati su diversi tipi di suolo (N=11)***

Lo studio della ripartizione dei vari elementi minerali nelle diverse porzioni dell'acino è stata effettuata anche su ulteriori 11 campioni prelevati nel 2007 in vigneti diversi a maturazione tecnologica.

I risultati ottenuti in seguito all'analisi di questi campioni confermano in gran parte i risultati sopra esposti, tuttavia si osservano alcune differenze tra i singoli campioni (vigneti) e tra zone con diverso tipo di suolo (Tab. 4.7-20). A causa del basso numero di campioni, l'analisi statistica evidenzia comunque poche differenze significative ( $p < 0.05$ ):

- la frazione di As e Pr accumulata nelle bucce è maggiore sui suoli calcarei rispetto agli altri;
- la frazione di La, Ce, Nd e Sm accumulata nelle bucce su suoli calcarei risulta maggiore rispetto a quella su suoli “moderatamente” calcarei a sua volta maggiore di quella su suoli acidi;
- la frazione di Sb accumulata nei semi su suoli “moderatamente” calcarei è maggiore rispetto a quella su suoli acidi o calcarei;
- la frazione di Nd e La accumulata nei semi su suoli calcarei è minore rispetto agli altri tipi di suolo;
- la frazione di Pr accumulata nella polpa è maggiore su suolo acido;

La variabilità osservata sarebbe frutto della grande eterogeneità dei terreni di queste ulteriori 9 zone studiate rispetto ai vigneti SM e MT, più simili tra loro.

Oltre a queste differenze statistiche si osserva come le maggiori variazioni rispetto a quanto precedentemente osservato per i vigneti SM e MT (Tab. 4.7-19) riguardino Ge e Th che presentano più elevati contenuti percentuali a livello della buccia (e anche dei semi per quanto riguarda il Ge) con contributi minori nella polpa: questi elementi mostrano quindi un comportamento più simile a Al, U e lantanidi, elementi considerati chimicamente affini. Il B, Sn e le REEs (eccetto Eu) mostrano invece contenuti percentuali nella buccia mediamente inferiori rispetto a quelli riscontrati nelle uve 2006 dei vigneti SM e MT con un conseguente aumento del contenuto nella frazione della polpa (Tab. 4.7-20). Le differenze riguardano principalmente i campioni prelevati su suolo acido nei quali la frazione di REEs presente nelle bucce è pari al 23-39% anziché al 41-56% come su suolo calcareo e come precedentemente osservato nel vigneto calcareo SM. Su suoli acidi, sono state osservate maggiori quantità di REEs sia nel suolo che nei campioni vegetali (cap. 4.3.1 e 4.5.2). Si può ipotizzare che un eventuale eccesso di elementi assorbiti possa essere stoccato nei vacuoli (quindi nella polpa) anziché essere traslocato nella buccia.

Su suoli “moderatamente” calcarei si osservano valori intermedi, inferiori a quelli sopra riportati per il vigneto MT. Questo sembra imputabile alla presenza nelle bucce di contenuti percentuali di REEs

particolarmente bassi in un campione (vigneto Brugnara con contenuto percentuale di REEs nelle bucce variabile tra 16 e 29%) che avrebbe determinato un abbassamento della media dei campioni. Senza i dati raccolti per questo vigneto infatti si ottengono per le bucce contenuti percentuali di lantanidi variabili tra il 38 e il 56% del totale nell'acino (similmente a quanto osservato per il vigneto MT, Tab. 4.7-19). Un discorso analogo vale anche per lo Sn. La ripetizione in triplo delle analisi effettuate su questo campione ha dato risultati ripetibili; tuttavia la disponibilità di un unico campione non permette di capire se ci siano stati errori nel prelievo/conservazione delle bacche o se questo risultato rappresenti la reale composizione delle uve di questo vigneto.

**Tab. 4.7-20 Ripartizione percentuale dei vari elementi nelle frazioni della buccia, polpa e semi (N=11)**

	suolo acido						suolo calcareo						suolo "moderatamente" calcareo					
	buccia %		semi %		polpa %		buccia %		semi %		polpa %		buccia %		semi %		polpa %	
	media geom.	err.std	media geom.	err.std	media geom.	err.std	media geom.	err.std	media geom.	err.std	media geom.	err.std	media geom.	err.std	media geom.	err.std	media geom.	err.std
Ag	23.4	2.2	13.1	2.3	63.5	2.2	33.5	5.6	11.4	1.3	55.1	5.5	26.1	2.9	14.5	2.0	59.4	4.0
Al	48.8	10.4	2.0	0.4	49.2	10.8	58.3	8.8	2.1	0.7	39.6	9.4	37.2	5.5	4.2	1.2	58.7	6.4
As	25.6	1.1	5.0	1.0	69.4	1.9	43.3	2.6	5.4	0.3	51.3	11.9	35.0	11.7	13.9	3.7	51.1	17.8
Ba	25.2	3.2	50.3	3.3	24.5	6.3	25.1	2.5	46.8	3.2	28.1	2.8	23.5	1.0	48.3	4.7	28.2	5.0
Be	12.7	1.0	---	---	87.3	1.0	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Bi	25.7	0.7	---	---	74.3	2.3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	72.6
Cd	16.5	4.3	23.7	3.3	59.8	7.0	30.9	8.7	37.3	4.1	31.9	12.8	25.7	3.1	37.7	19.1	36.6	19.9
Ce	34.9	2.1	3.0	0.4	62.0	2.4	55.0	1.5	1.4	1.0	43.5	2.1	37.9	7.4	3.5	1.4	58.5	8.4
Cs	25.1	0.9	9.2	0.7	65.6	1.3	22.6	1.3	7.4	1.1	70.0	2.2	26.2	1.4	10.3	1.3	63.5	2.5
Dy	30.9	0.9	5.8	0.7	63.3	1.6	47.2	3.6	3.5	1.2	49.3	3.0	43.8	8.1	3.2	0.4	53.0	8.2
Er	31.1	1.0	3.8	0.3	65.1	0.9	47.2	8.4	---	---	52.8	8.4	39.6	7.4	---	---	60.4	7.4
Eu	20.9	3.4	37.2	7.2	41.9	5.1	28.1	0.9	30.0	4.8	41.9	5.7	25.2	3.0	37.2	7.2	34.0	6.3
Ga	47.8	4.7	---	---	52.2	4.7	60.1	7.2	---	---	39.9	7.2	48.5	9.1	3.2	---	48.3	9.2
Gd	31.2	1.4	9.1	0.3	59.7	1.2	41.1	7.2	6.0	4.6	52.9	8.3	44.0	1.5	6.9	0.5	49.1	12.3
Ge	26.5	7.6	15.5	2.8	58.0	10.4	45.2	4.2	25.2	4.6	29.6	8.7	45.1	2.7	24.8	1.5	30.2	2.4
Hg	37.8	---	---	---	62.2	12.6	14.9	2.2	---	---	85.1	2.2	18.5	3.7	---	---	81.5	5.7
Ho	30.6	0.4	1.9	0.5	67.5	0.5	41.7	4.4	---	---	58.3	4.4	36.9	8.5	---	---	63.1	8.5
La	33.8	0.4	4.8	0.4	61.4	0.2	54.8	3.1	2.2	0.8	42.9	3.5	35.7	7.7	5.4	1.3	58.9	8.7
Li	5.9	0.9	1.2	0.3	93.0	1.0	14.0	3.4	1.5	0.4	84.5	3.4	13.0	4.8	1.3	0.9	85.7	5.7
Nd	32.1	0.3	4.6	0.2	63.3	0.2	48.4	1.6	2.2	1.1	49.4	1.6	39.9	8.5	4.7	0.9	55.5	8.8
Pb	23.5	---	---	---	76.5	---	---	---	---	---	---	---	15.7	---	---	---	84.3	---
Pd	3.4	---	19.1	3.9	77.5	8.8	---	---	15.5	---	84.5	---	---	---	---	---	---	---
Pr	32.4	2.5	3.7	0.4	63.8	2.7	55.5	0.5	0.9	0.5	43.6	0.3	40.2	7.2	2.5	0.9	57.3	7.9
Rb	27.7	1.6	6.3	0.3	66.0	1.8	30.6	1.7	6.9	0.7	62.4	2.2	28.5	1.1	6.8	0.3	64.7	1.4
Sb	30.9	2.1	3.6	0.7	65.5	2.8	35.5	3.7	3.9	2.5	60.6	2.4	33.3	6.3	6.4	0.9	60.3	5.5
Se	23.5	3.5	25.6	2.8	51.0	5.6	22.2	2.9	19.3	3.4	58.4	5.9	16.6	1.5	19.9	5.6	63.6	4.4
Sm	29.5	1.2	7.7	1.3	62.8	1.7	46.1	3.3	2.3	0.7	51.6	3.2	36.8	8.7	4.2	0.9	59.0	8.0
Sn	35.2	6.5	---	---	64.8	6.5	47.6	8.8	---	---	52.4	8.8	21.4	19.8	---	---	78.6	15.3
Sr	27.6	4.8	42.9	3.5	29.5	8.2	31.7	3.6	44.8	1.9	23.5	4.4	27.8	1.1	42.2	3.1	30.1	3.1
Th	29.1	4.7	---	---	70.9	5.1	49.0	3.9	---	---	51.0	5.0	46.6	7.2	---	---	53.4	7.2
Tl	15.8	0.7	4.5	0.2	79.7	0.8	15.1	2.8	---	---	84.9	4.8	16.4	1.4	3.8	---	79.8	1.0
Tm	23.0	3.5	4.9	0.7	72.1	4.2	47.4	10.0	7.2	3.7	45.4	17.2	31.6	7.6	13.7	1.0	54.7	13.6
U	58.9	9.1	7.9	1.0	33.3	9.4	48.5	10.7	8.3	1.3	43.2	11.8	35.2	5.7	10.1	1.4	54.7	6.8
Y	39.4	2.1	10.4	0.6	50.2	2.6	44.4	9.7	4.8	1.8	50.8	10.1	45.7	8.2	6.9	1.3	47.4	7.0
Yb	29.3	1.4	7.4	0.6	63.3	0.8	44.1	4.8	8.4	0.4	47.5	4.0	44.6	9.1	11.3	1.8	44.1	15.4
Zr	29.0	4.1	---	---	71.0	4.1	25.5	8.2	---	---	74.5	8.2	39.6	7.3	---	---	60.4	7.3

	suolo acido						suolo calcareo						suolo "moderatamente" calcareo					
	buccia %		semi %		polpa %		buccia %		semi %		polpa %		buccia %		semi %		polpa %	
	media geom.	err.std	media geom.	err.std	media geom.	err.std	media geom.	err.std	media geom.	err.std	media geom.	err.std	media geom.	err.std	media geom.	err.std	media geom.	err.std
B	36.7	4.5	7.4	1.3	55.9	5.8	40.1	1.9	6.0	0.4	53.9	2.2	38.2	1.3	6.4	1.5	55.5	1.6
Ca	15.0	1.3	60.6	3.0	24.5	4.0	15.2	1.3	58.8	2.7	26.0	3.0	15.2	1.6	55.3	2.0	29.5	2.6
Cu	26.3	1.9	16.0	2.3	57.7	0.7	25.7	0.9	19.7	1.2	54.6	2.0	25.3	1.4	20.1	1.8	54.7	1.6
Fe	25.6	3.6	26.3	3.7	48.2	7.3	32.2	3.8	39.0	5.4	28.8	9.0	30.4	3.4	31.6	2.8	38.0	1.1
K	41.0	1.4	4.4	0.3	54.6	1.7	41.7	1.1	4.3	0.4	54.0	1.4	40.1	0.8	4.4	0.2	55.5	1.0
Mg	12.5	0.4	28.3	0.7	59.1	0.9	11.7	1.2	27.4	0.3	60.9	1.1	12.0	0.2	26.8	3.2	61.2	3.2
Mn	21.1	0.6	43.2	5.7	35.7	5.3	23.1	0.8	50.7	4.6	26.2	5.2	23.6	2.3	46.6	4.3	29.8	3.1
Na	16.1	4.2	1.9	0.4	82.0	4.6	20.9	8.0	2.4	0.9	76.7	8.8	15.5	6.1	2.4	0.4	82.1	6.5
P	24.1	1.3	50.0	2.4	25.9	3.1	26.2	0.5	47.1	5.1	26.6	4.9	24.8	1.4	47.0	4.7	28.2	3.4
Zn	20.9	1.2	47.1	3.4	32.0	4.6	21.7	1.7	48.6	4.4	29.7	5.0	19.9	1.3	45.2	3.0	34.9	3.1

Inoltre, pur trattandosi di un unico campione per zona, i dati relativi alle bacche prelevate negli 11 vigneti permettono di ottenere indicazioni sulla ripartizione di Be, Bi, Pb e Pd che non erano rilevabili nei vigneti SM e MT. I primi 3 elementi risultano quantificabili solo nei campioni di polpa

e buccia ma non nei semi. Il Be era presente solo nei campioni prelevati nei vigneti con substrato acido: mediamente il 12.7% dell'elemento risulta stoccato nella buccia mentre il restante 87.3% è accumulato nella polpa. Il Bi è stato riscontrato nei campioni di 3 vigneti (Zanetti, Beltrami e Flessati) con contenuti percentuali di circa il 26-27% nella buccia (e il restante 74-75% nella polpa) mentre il Pb era quantificabile in 2 vigneti (Zanetti e Flessati) e la buccia conteneva il 16-24% del totale della bacca (il restante 84-76% è stoccato nella polpa). Il Pd, presente solo in 3 campioni, risulta stoccato principalmente nella polpa (78-85%) e in minor parte nei semi.

In conclusione, considerando tutti i dati disponibili (quelli ottenuti per i campioni di uva raccolti nei vigneti SM e MT per i quali era disponibile un maggior numero di campioni insieme a quelli - purtroppo presenti in numero ridotto - raccolti in altri 9 vigneti trentini), e pur consapevoli che ogni classificazione è il risultato di un compromesso tra situazioni talvolta molto differenti, è possibile descrivere la ripartizione degli elementi minerali analizzati nelle diverse porzioni della bacca nel seguente modo (Tab. 4.7-21):

- Ba, Ca, Eu, Fe, Mn, P, Sr e Zn presentano contenuti percentuali elevati nei semi, in genere superiori al 40% (eccetto Fe >30%). Mediamente il Fe è ripartito equamente nelle 3 porzioni buccia, polpa, semi. Su suolo acido una maggior frazione del Fe sembra localizzata a livello della polpa rispetto a quanto osservato su suolo calcareo in cui è stoccato principalmente nei semi. Il Cd, pur presentando un contenuto percentuale notevole nei semi (circa il 30%), risulta localizzato principalmente nella polpa.

- Ag, As, Cd, Cs, Cu, Hg, K, Li, Mg, Na, Rb, Sb, Se, Tl e Zr sono presenti con contenuti percentuali mediamente maggiori nella polpa (e in genere >60%). Pur rilevabili solo in un numero limitato di campioni, anche Be, Bi, Hf, Pb e Pd sembrano prevalentemente distribuiti nella frazione della polpa.

- Al, B, Ga, Ge, Sn, Th, U e le REEs (eccetto Eu) presentano contenuti percentuali mediamente simili nella buccia e nella polpa (40-60%). Su suolo acido il contenuto percentuale di Sn, Ge e REEs (eccetto Eu) stoccati nella buccia risulta minore rispetto a quanto riscontrabile nella polpa mentre risulta maggiore nei campioni raccolti su suolo basico. Una frazione non trascurabile di Ge (circa il 20%) è presente nei semi. In generale, U, Th e Ge risulterebbero quindi classificabili in questo gruppo a differenza di quanto precedentemente osservato per i soli vigneti SM e MT (Tab. 4.7-19).

**Tab. 4.7-21 Ripartizione percentuale media (media geometrica ed err.std.) di tutti gli elementi in buccia polpa e semi (N=11)**

elemento	buccia %		semi %		polpa %		elemento	buccia %		semi %		polpa %	
	media geometrica	err.std	media geometrica	err.std	media geometrica	err.std		media geometrica	err.std	media geometrica	err.std	media geometrica	err.std
Ag	27.7	2.6	12.9	1.1	59.4	2.6	Mg	12.0	0.4	27.4	1.1	60.5	1.1
Al	47.2	5.2	2.6	0.6	50.2	5.2	Mn	22.7	0.9	47.1	2.6	30.2	2.6
As	33.7	3.8	6.9	1.7	59.4	7.2	Na	17.4	3.6	2.3	0.4	80.3	4.0
Au	---	---	---	---	---	---	Nb	---	---	---	---	---	---
B	38.4	1.4	6.5	0.6	55.1	1.6	Nd	40.3	3.5	3.5	0.6	56.1	3.5
Ba	24.5	1.2	48.3	2.1	27.2	2.5	P	25.1	0.7	47.9	2.4	27.0	2.1
Be	12.7	0.5	---	---	87.3	1.8	Pb	19.2	1.7	---	---	80.8	2.4
Bi	26.3	0.4	---	---	73.7	3.7	Pd	3.4	---	18.1	1.8	78.5	3.2
Ca	15.1	0.7	57.9	1.5	26.9	1.7	Pr	42.6	3.8	2.1	0.5	55.3	3.7
Cd	24.4	3.8	33.1	7.1	42.6	9.1	Rb	29.0	0.9	6.7	0.3	64.3	1.1
Ce	42.4	3.7	2.5	0.6	55.1	3.8	Sb	33.4	2.6	4.6	1.0	62.1	2.3
Cs	24.6	0.8	8.9	0.7	66.6	1.4	Se	20.3	1.7	21.1	2.4	58.7	3.1
Cu	25.7	0.7	18.7	1.0	55.5	0.9	Sm	37.6	3.8	4.0	0.8	58.4	3.2
Dy	40.9	3.7	3.9	0.5	55.2	3.5	Sn	36.1	6.0	---	---	63.9	7.5
Er	39.5	4.3	3.8	0.2	56.7	4.1	Sr	29.1	1.8	43.3	1.5	27.6	2.8
Eu	24.9	1.6	35.6	4.2	39.5	3.4	Ta	---	---	---	---	---	---
Fe	29.6	2.1	32.4	2.8	38.0	4.3	Te	---	---	---	---	---	---
Ga	52.2	4.4	---	---	47.8	4.4	Th	41.7	4.0	3.8	0.4	54.5	4.1
Gd	38.1	3.3	7.1	1.5	54.8	5.8	Tl	15.9	0.8	4.2	0.1	79.9	2.3
Ge	39.0	3.4	21.9	2.2	39.0	5.4	Tm	31.0	4.8	7.4	1.5	61.6	7.3
Hf	36.1	---	---	---	63.9	---	U	45.5	5.5	8.8	0.7	45.7	5.7
Hg	18.1	2.7	---	---	81.9	3.6	V	---	---	---	---	---	---
Ho	36.6	3.5	1.9	0.3	61.4	3.4	W	---	---	---	---	---	---
Ir	---	---	---	---	---	---	Y	43.4	4.4	6.7	1.0	49.8	4.2
K	40.9	0.6	4.4	0.2	54.7	0.7	Yb	39.1	3.9	8.6	0.7	52.2	5.5
La	41.1	4.0	3.8	0.7	55.1	4.0	Zn	20.8	0.8	46.9	2.0	32.3	2.3
Li	10.8	2.4	1.3	0.3	87.9	2.6	Zr	31.0	4.2	---	---	69.0	4.2
Lu	---	---	---	---	---	---							

In letteratura è possibile trovare qualche dato sul contenuto di alcuni metalli pesanti nelle diverse frazioni dell'acino. Favretto *et al.* (1986) hanno quantificato i contenuti di Pb e Cd nelle diverse porzioni di bacche non lavate rilevando maggiori contenuti ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s. di campione) nelle bucce seguite dalla polpa e dai semi. Al contrario, Angelova *et al.* (2001) hanno osservato in uve lavate maggiori concentrazioni di Pb nei semi mentre nella polpa l'elemento non era rilevabile. Simili risultati sono stati conseguiti anche da Teissedre *et al.* (1994) che riportano un contenuto percentuale pari al 65% nei semi e nella buccia e al 35% nella polpa.

Nel presente studio i valori osservati erano circa 50-1000 volte inferiori a quelli indicati in bibliografia probabilmente in relazione al bassissimo livello di inquinamento nelle zone in studio. Il contenuto di Cd, espresso per kg di campione, era maggiore nella frazione dei semi, poi nella buccia e nella polpa mentre il Pb era presente in quantità più elevate nella buccia mentre non era rilevabile nei semi parzialmente in accordo con i dati di Favretto *et al.* (1986).



#### **4.7.5. Variazione dei contenuti degli elementi in traccia durante lo sviluppo e la maturazione dell'acino**

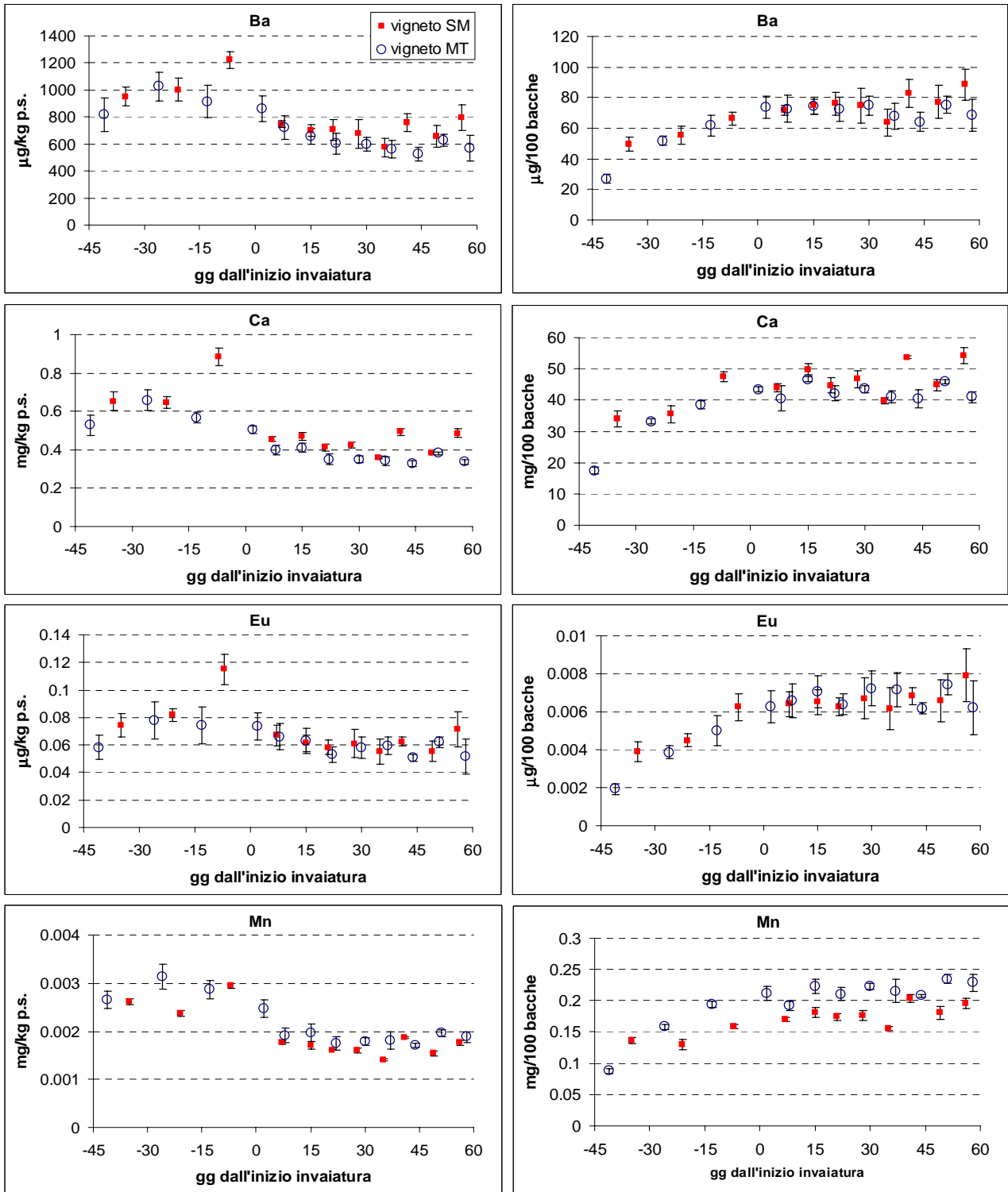
Il contenuto di 55 elementi minerali anche in traccia è stato quantificato sulle bacche raccolte dalla fine dell'allegagione a surmaturazione nei vigneti SM e MT (stagione 2006) allo scopo di valutare il comportamento di accumulo dei vari elementi durante lo sviluppo e la maturazione.

A causa dell'aumento delle dimensioni e peso degli acini nel tempo, il trend della concentrazione dei vari elementi misurata su un kg di uva risulta diverso dall'andamento ottenibile considerando il contenuto del singolo acino. Se la concentrazione espressa per kg di campione permette di ottenere dati più facilmente confrontabili con quelli riscontrabili in letteratura e dà maggiori informazioni dal punto di vista tossicologico o tecnologico/enologico, l'espressione dei dati in  $\mu\text{g}$  per bacca permette di evidenziare meglio gli andamenti osservati e risulta più interessante dal punto di vista fisiologico. Vengono quindi di seguito presentati i dati utilizzando entrambe le unità di misura (Fig. 4.7-9).

Gli andamenti di accumulo dei principali macro-e micro-elementi nutritivi nelle bacche sono stati recentemente descritti da Rogiers *et al.* (2006) e sostanzialmente sono stati confermati nel presente studio per la cultivar Chardonnay e in condizioni pedologiche, climatiche e ambientali probabilmente diverse: è possibile quindi ipotizzare che gli andamenti osservati siano generalizzabili e non particolarmente influenzati da specifiche condizioni sperimentali/ambientali, almeno in assenza di fattori di stress. Per questi elementi vengono riportati, senza specifici commenti, solo i maggiori risultati ottenuti.

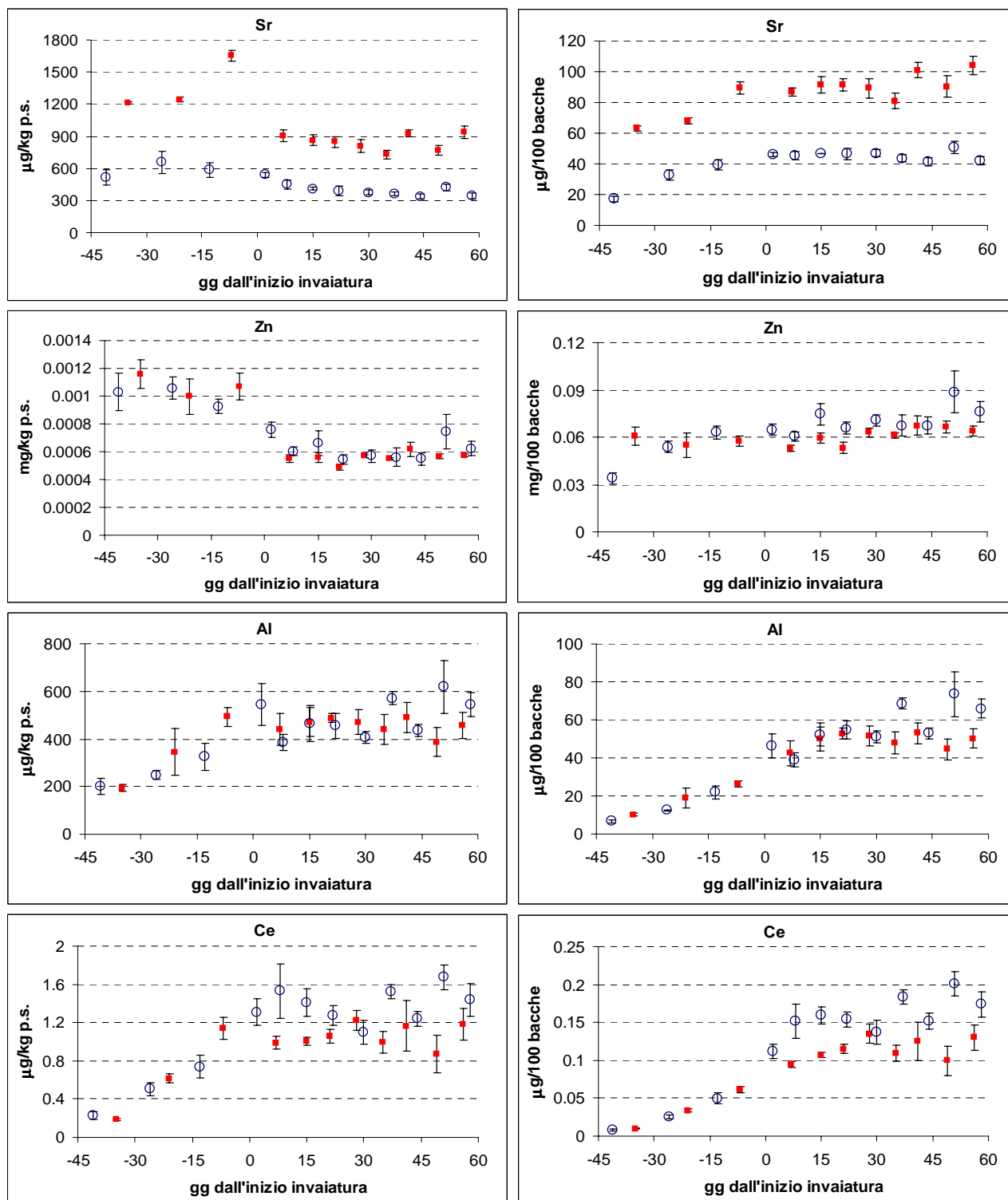
Tali informazioni non erano invece fino ad oggi note per gli elementi in traccia non considerati di interesse nutrizionale. Gli andamenti osservati per tutti gli elementi analizzati sono mostrati in Fig. 4.7-9 (vedi nota in fondo al cap. 4.5.3 per la discussione sui contenuti di Cs, Rb e Tl nel vigneto MT).

**Fig. 4.7-9** Variazione del contenuto (media  $\pm$  errore standard della media) degli elementi minerali espresso in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s. per gli elementi in traccia o in  $\text{mg}/\text{kg}$  p.s. per i principali elementi nutritivi (a sinistra) e in  $\mu\text{g}$  o  $\text{mg}/100$  bacche (a destra) durante lo sviluppo e la maturazione delle bacche nei 2 vigneti SM e MT



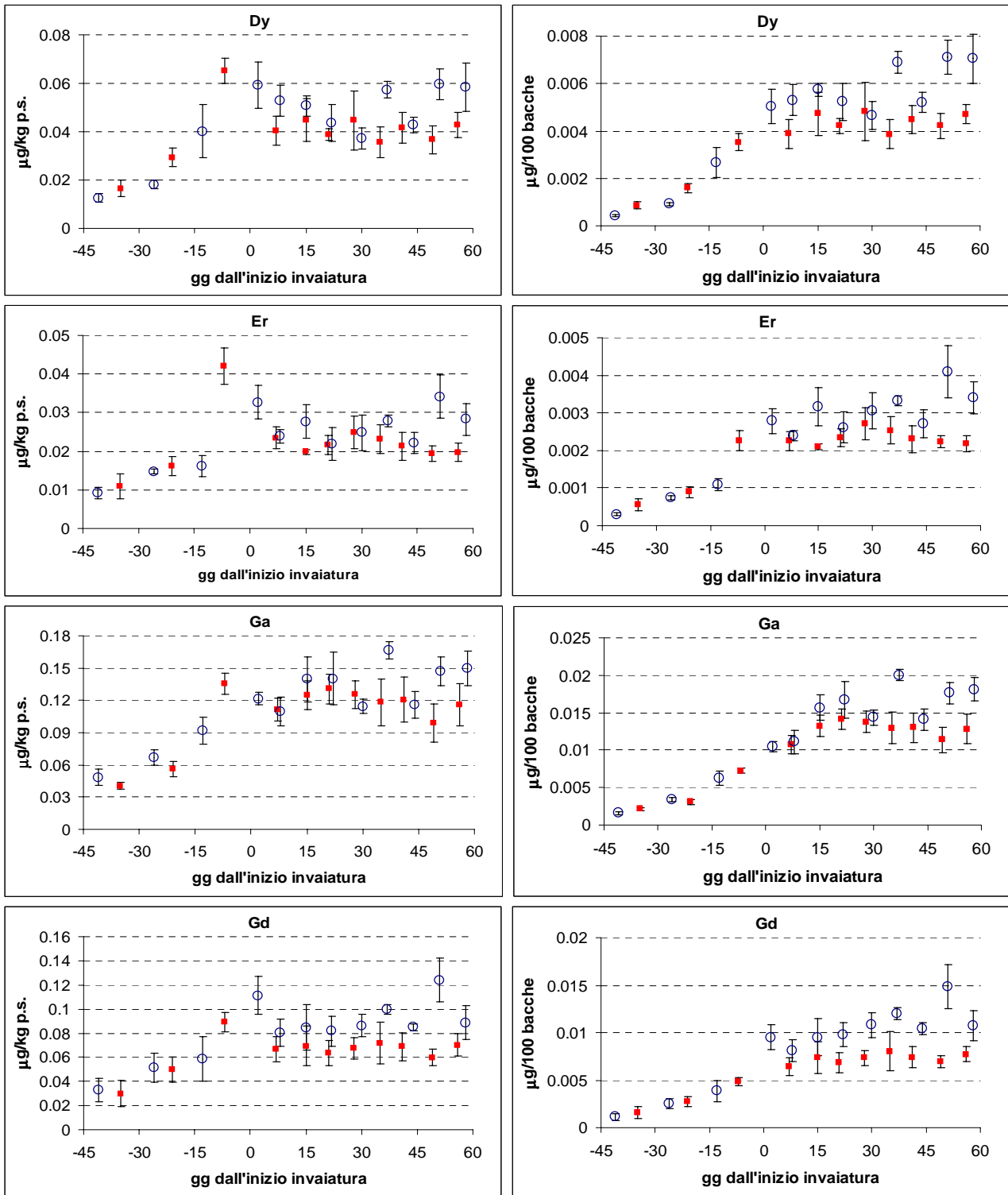
(continua)

Fig. 4.7-9 (continua)



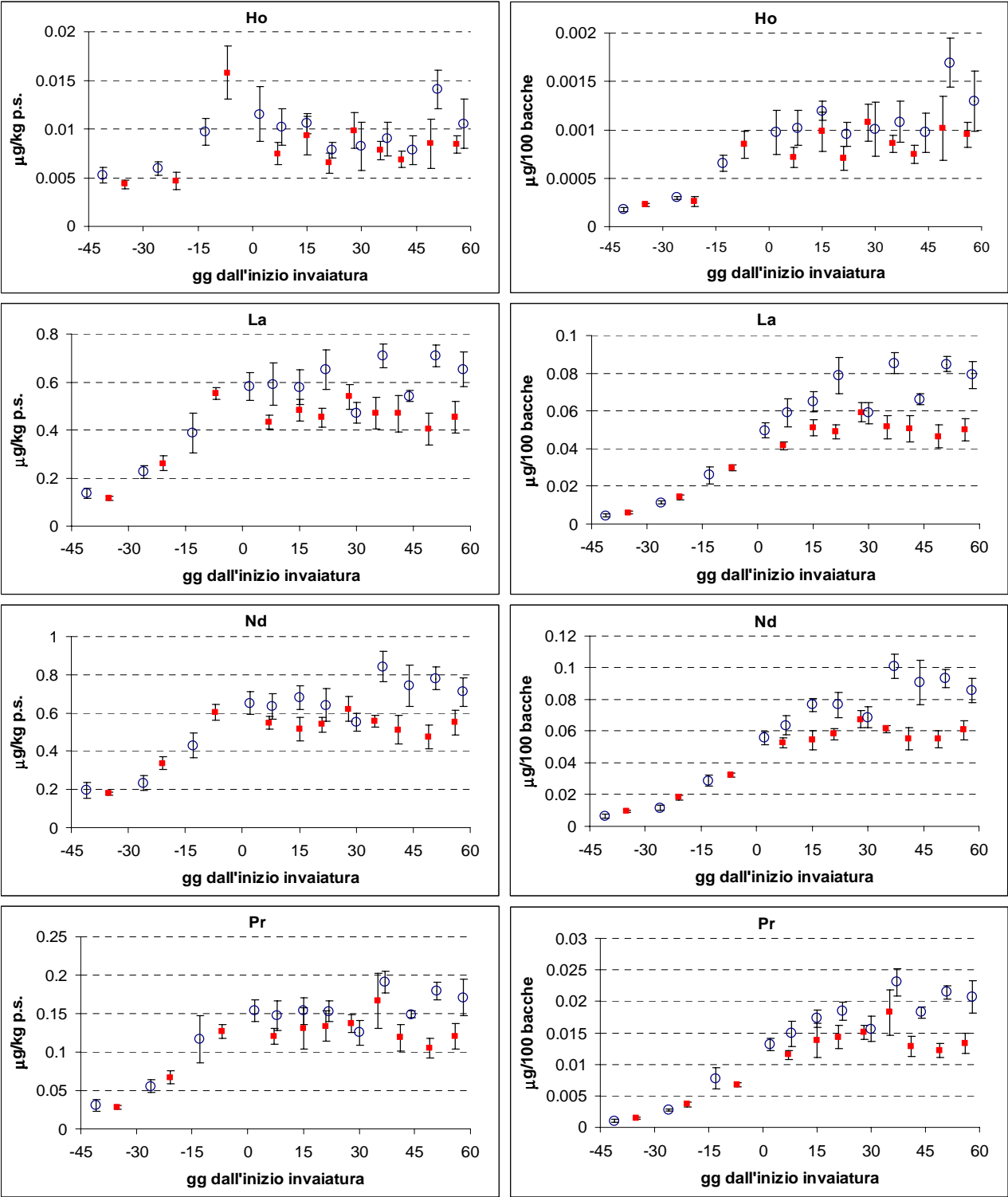
(continua)

Fig. 4.7-9 (continua)



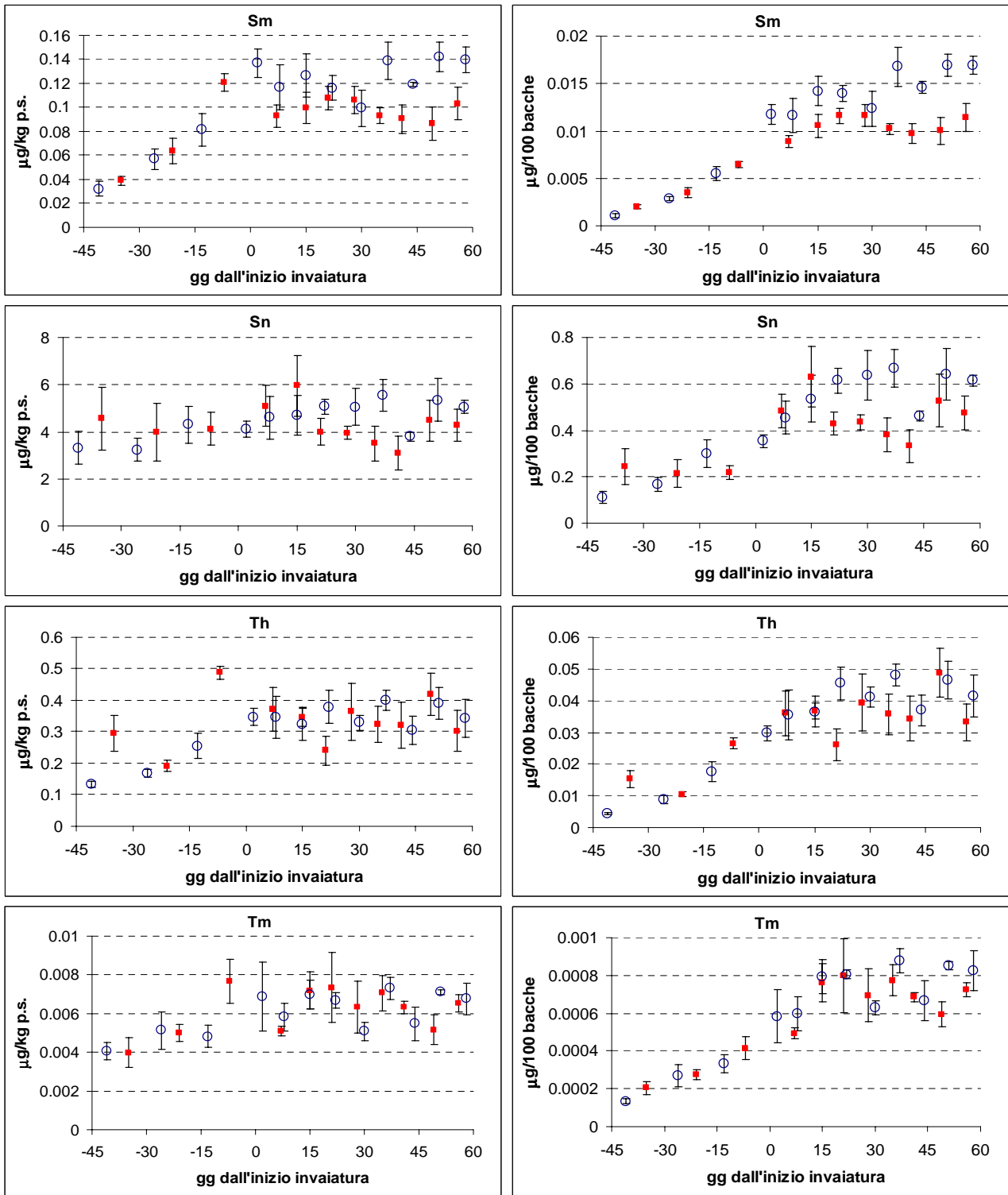
(continua)

Fig. 4.7-9 (continua)



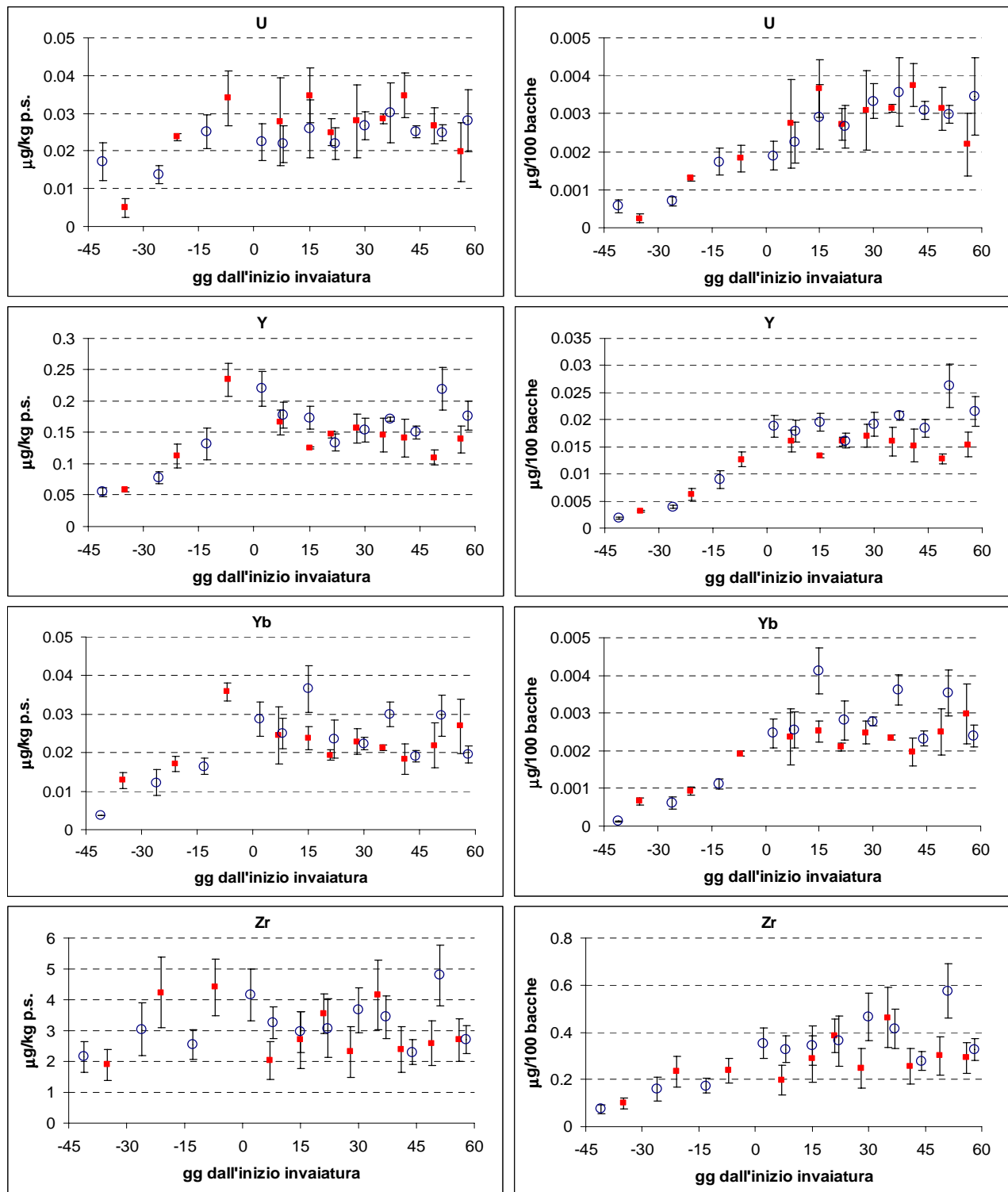
(continua)

Fig. 4.7-9 (continua)



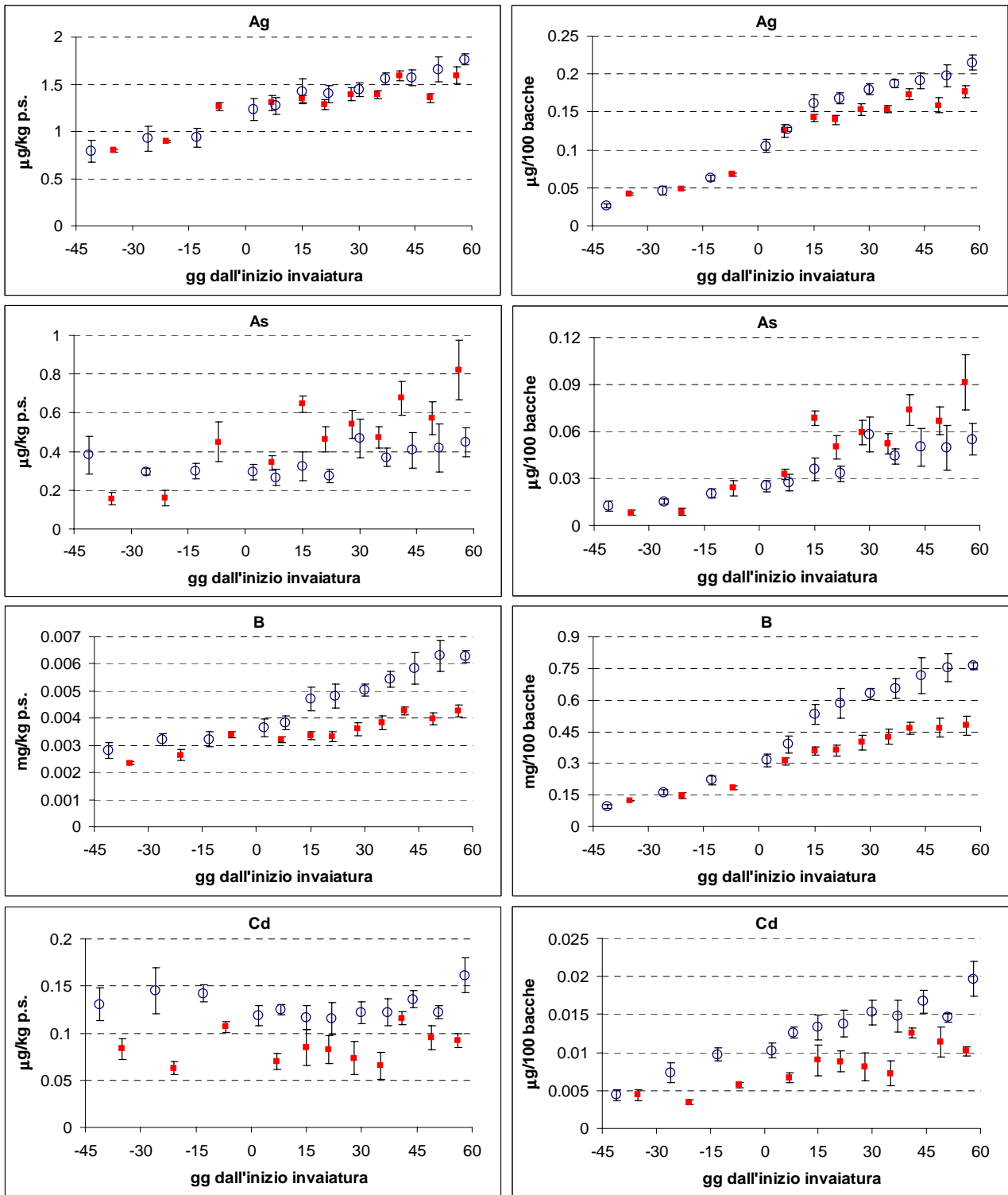
(continua)

Fig. 4.7-9 (continua)



(continua)

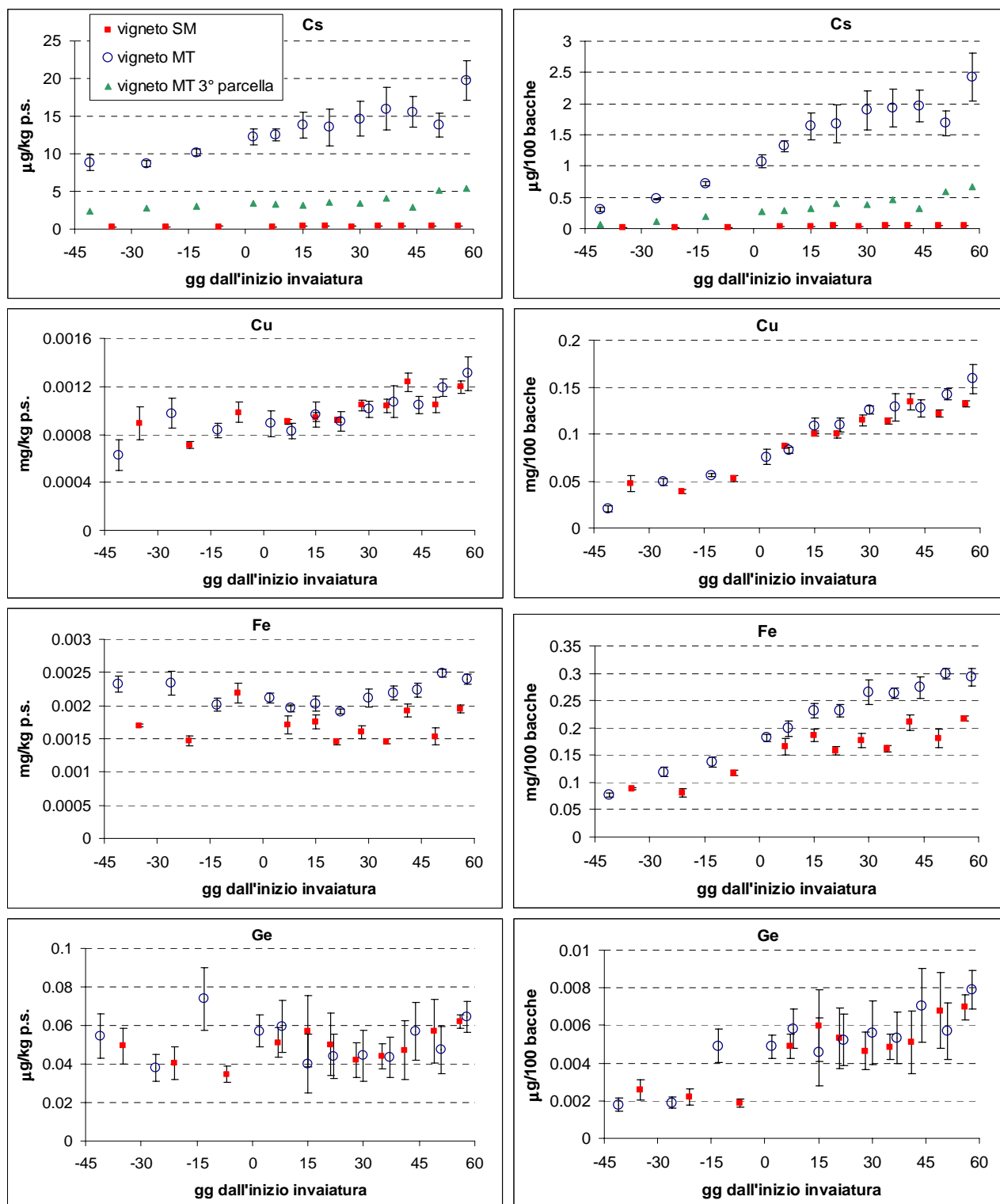
Fig. 4.7-9 (continua)



(continua)

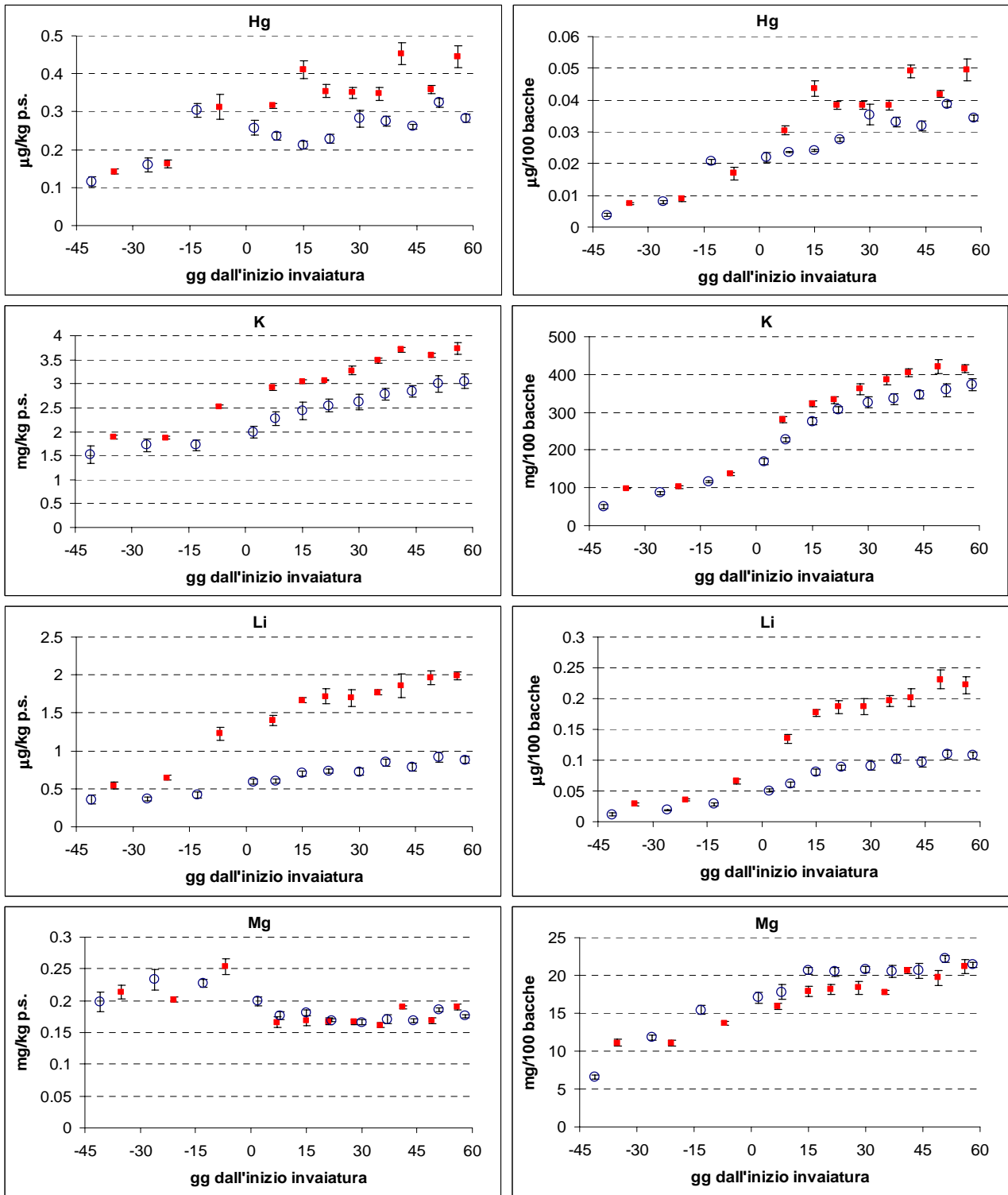


Fig. 4.7-9 (continua)



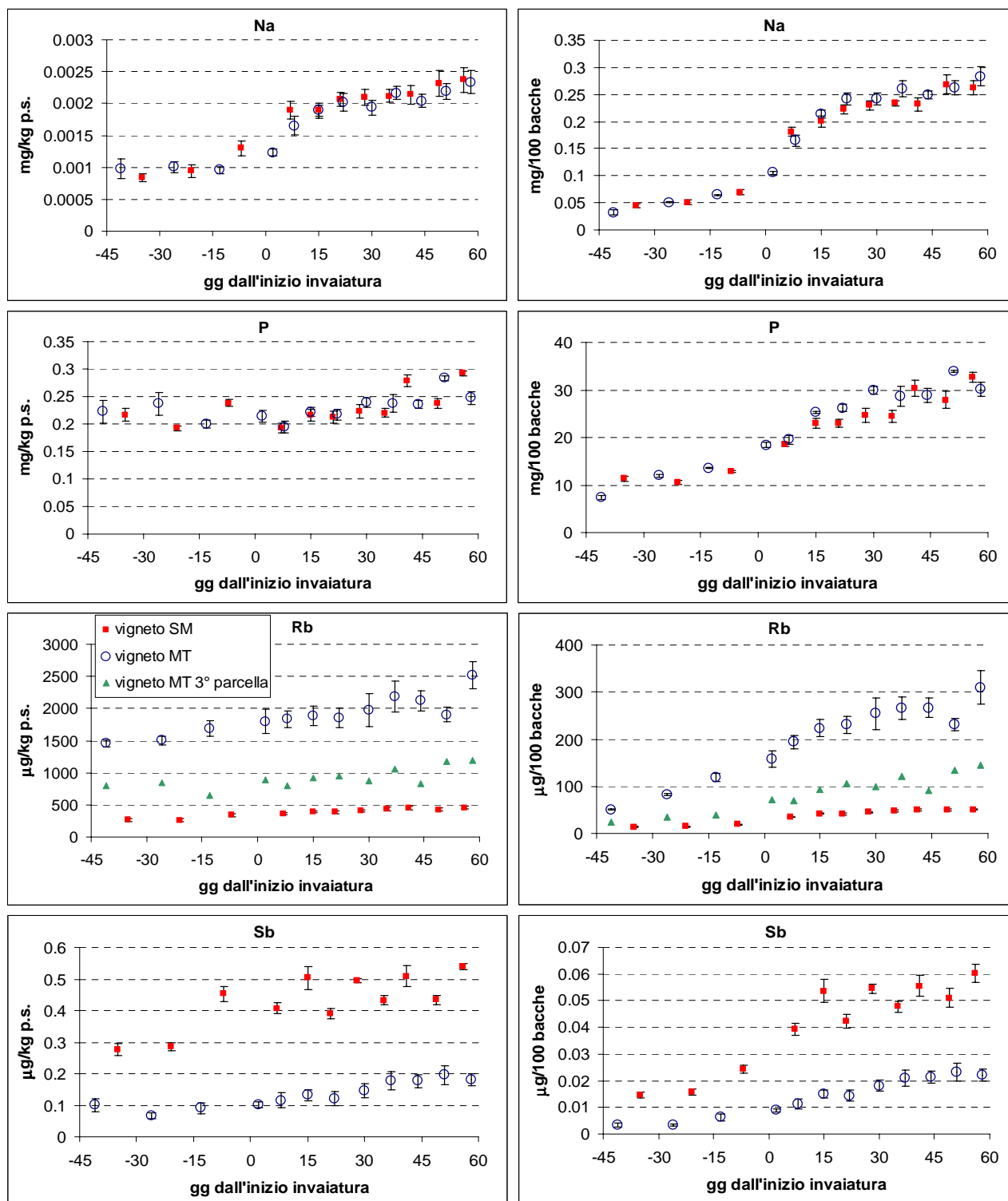
(continua)

Fig. 4.7-9 (continua)



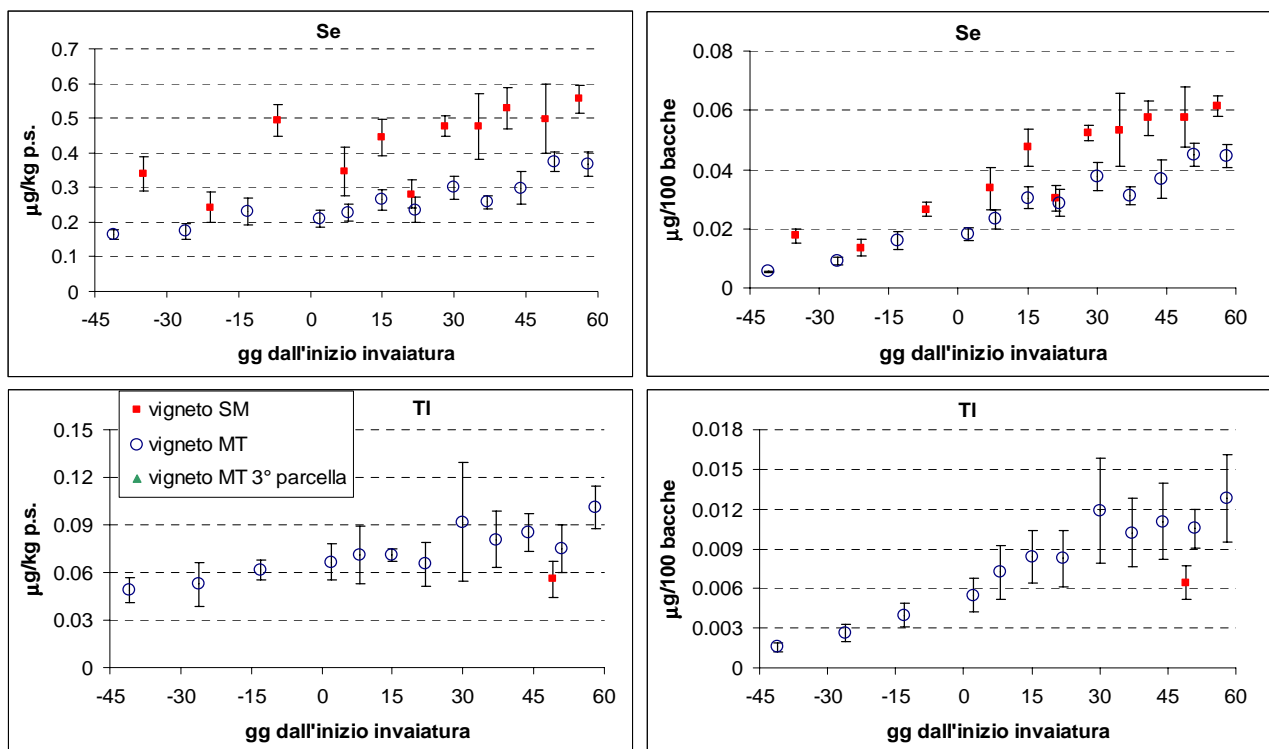
(continua)

Fig. 4.7-9 (continua)



(continua)

Fig. 4.7-9 (continua)



Il test statistico di Mann-Kendall per il trend evidenzia l'esistenza, durante tutta la stagione, di un significativo ( $p < 0.05$ ) aumento del contenuto nella bacca per gli elementi in traccia Ag, Al, As, Cd, Cs, Ge, Hg, Li, Rb, Sb, Se, Tl e tutte le REEs, in entrambe le zone.

Per visualizzare più chiaramente la cinetica di accumulo nel tempo dei vari elementi nella bacca, è stato cercato un modello matematico che permettesse di ben approssimare i dati misurati. La curva matematica scelta è una funzione di tipo sigmoide o logistica di formula:

$$y = k / (1 + e^{-\alpha(\Delta t - \beta)})$$

dove:

$k$  è il valore massimo al quale tende la curva (espresso in  $\mu\text{g}/100$  bacche per gli elementi in traccia e in  $\text{mg}/100$  bacche per i principali elementi nutrienti) e quindi la concentrazione massima teorica raggiungibile dall'elemento nella bacca,

$\alpha$  è la pendenza della curva all'origine e descrive la velocità di accumulo,

$\Delta t$  è un intervallo di tempo (giorni),

$\beta$  è il punto di flesso (metà curva, espresso in giorni dall'invasatura).

Questa funzione è in genere utilizzata anche per la descrizione dell'accumulo zuccherino nella bacca o dell'accrescimento del volume dell'acino. Nella Tab. 4.7-22 sono riportati i parametri  $k$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  della curva che meglio descrive l'andamento osservato per i vari elementi in traccia e i principali elementi nutrienti mentre nell'allegato 2 sono mostrate tutte le curve ottenute per ogni elemento nei 2 vigneti. Un altro parametro utile per definire il comportamento di accumulo di ogni elemento è dato dal momento in cui viene raggiunta, nell'acino, la concentrazione finale. Dato che la funzione logistica tende asintoticamente a  $k$  a cui, per definizione, non si arriverà mai, si è deciso di prendere come riferimento una concentrazione pari al 90% di  $k$  superata la quale è possibile considerare di aver raggiunto un contenuto prossimo a quello teorico finale ( $k$ , stabilito dal modello). La data (espressa in giorni dall'invasatura) corrispondente alla concentrazione pari al 90% di  $k$  è stata quindi calcolata per ogni elemento. In Tab. 4.7-22 sono indicati anche i contenuti percentuali accumulati fino all'invasatura rispetto al contenuto finale (espresso per bacca) misurato nell'ultimo punto di campionamento e il valore del coefficiente  $R$  che permette di stimare la bontà dell'adattamento della curva ai punti sperimentali.

Nel caso del vigneto SM non è stato possibile evidenziare un particolare andamento per lo Zn: i contenuti per bacca di questo elemento risultano infatti costanti nei periodi studiati forse a causa di un problema di contaminazione.

Il Tl era presente in quantità analiticamente rilevabile solo nei campioni di uva prelevati presso il vigneto MT, conseguentemente, il comportamento di accumulo di questo elemento è stato studiato solo in questa seconda zona.

In genere la funzione utilizzata permette di descrivere con buona approssimazione le cinetiche di accumulo osservate e questo è testimoniato dagli elevati valori di  $R$  ottenuti per la maggior parte degli elementi. Valori di  $R$  inferiori a 0.8 sono stati ottenuti solo per Zr, Sn e Ca che non hanno un andamento molto chiaro, forse anche a causa della presenza di dati analitici di difficile interpretazione (Tab. 4.7-22 e allegato 2).

**Tab. 4.7-22 Parametri  $k$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  della funzione sigmoide che meglio approssima l'andamento durante la stagione dei contenuti dei vari elementi nelle bacche raccolte presso i vigneti SM e MT e stima dell'adattamento della curva ai punti osservati (coefficiente R). Sono indicate anche la percentuale di elemento accumulato pre-invaiaitura (calcolato su dati per bacca) e la data (espressa in giorni dall'invaiaitura) in cui viene raggiunto il 90% del contenuto totale di ogni elemento**

vigneto SM										vigneto MT									
elemento	valore massimo $k$ ( $\mu\text{g}/100$ bacche)		pendenza $\alpha$		punto di flesso $\beta$ (gg. dall'invaiaitura)		R	accumulo pre-invaiaitura % ( $\mu\text{g}/\text{bacca}$ )	accumulo 90% $k$ (gg dall'invaiaitura)	elemento	valore massimo $k$ ( $\mu\text{g}/100$ bacche)		pendenza $\alpha$		punto di flesso $\beta$ (gg. dall'invaiaitura)		R	accumulo pre-invaiaitura % ( $\mu\text{g}/\text{bacca}$ )	accumulo 90% $k$ (gg dall'invaiaitura)
	media	err.std	media	err.std	media	err.std					media	err.std	media	err.std	media	err.std			
Ba	87.49	13.98	0.025	0.017	-46	11	0.881	78	40	Ba	71.55	1.44	0.098	0.019	-36	2	0.966	108	-13
Eu	0.007	0.000	0.044	0.018	-39	6	0.911	80	11	Eu	0.007	0.000	0.077	0.016	-28	3	0.967	101	0
Sr	96.94	6.80	0.039	0.022	-50	12	0.856	84	7	Sr	45.55	1.05	0.096	0.022	-36	2	0.957	111	-13
Al	51.39	2.15	0.080	0.017	-13	3	0.972	68	15	Al	68.00	5.74	0.057	0.015	-2	5	0.961	70	36
Ce	0.121	0.006	0.089	0.022	-8	3	0.969	60	16	Ce	0.172	0.009	0.098	0.025	-6	3	0.969	64	17
Dy	0.004	0.000	0.105	0.025	-18	2	0.970	79	3	Dy	0.006	0.000	0.090	0.029	-10	4	0.947	71	15
Er	0.002	0.000	0.127	0.041	-20	3	0.949	104	-3	Er	0.003	0.000	0.074	0.023	-8	5	0.944	82	22
Ga	0.013	0.000	0.105	0.024	-10	2	0.976	70	11	Ga	0.018	0.001	0.071	0.018	-4	4	0.961	58	27
Gd	0.008	0.000	0.077	0.011	-15	2	0.987	73	14	Gd	0.012	0.001	0.066	0.019	-6	5	0.950	89	28
Ho	0.001	0.000	0.111	0.056	-18	5	0.881	82	2	Ho	0.001	0.000	0.062	0.026	-12	7	0.892	76	23
La	0.052	0.002	0.098	0.021	-11	2	0.978	72	12	La	0.078	0.004	0.083	0.021	-5	3	0.967	63	21
Nd	0.061	0.002	0.089	0.018	-11	3	0.978	70	14	Nd	0.092	0.005	0.075	0.015	-3	3	0.977	65	26
Pr	0.015	0.001	0.103	0.036	-8	4	0.946	69	14	Pr	0.021	0.001	0.076	0.016	-5	3	0.973	64	24
Sm	0.011	0.000	0.087	0.019	-13	3	0.973	67	12	Sm	0.016	0.001	0.076	0.015	-6	3	0.976	69	23
Sn	0.472	0.074	0.056	0.049	-25	12	0.677	74	14	Sn	0.635	0.047	0.061	0.017	-9	5	0.949	58	27
Th	0.039	0.005	0.055	0.030	-17	9	0.841	94	23	Th	0.044	0.002	0.082	0.016	-8	3	0.976	72	18
Tm	0.001	0.000	0.069	0.025	-15	5	0.919	62	17	Tm	0.001	0.000	0.063	0.017	-12	5	0.947	71	23
U	0.003	0.000	0.102	0.047	-14	5	0.906	104	7	U	0.003	0.000	0.056	0.012	-7	4	0.968	55	32
Y	0.015	0.001	0.117	0.035	-19	3	0.956	93	-1	Y	0.021	0.001	0.093	0.029	-12	4	0.949	87	12
Yb	0.002	0.000	0.086	0.031	-19	4	0.923	72	6	Yb	0.003	0.000	0.133	0.074	-10	5	0.897	103	6
Zr	0.322	0.050	0.057	0.051	-26	12	0.685	74	12	Zr	0.419	0.051	0.063	0.033	-15	9	0.839	108	20
Ag	0.179	0.010	0.054	0.009	-5	4	0.982	55	36	Ag	0.217	0.007	0.054	0.005	1	2	0.995	49	41
As	0.089	0.021	0.049	0.021	13	13	0.931	31	58	As	0.068	0.018	0.033	0.012	13	20	0.944	37	81
Cd	0.014	0.007	0.026	0.017	8	43	0.883	50	92	Cd	0.020	0.003	0.029	0.009	-4	13	0.963	52	71
Cs	0.046	0.003	0.054	0.010	-4	4	0.978	54	37	Cs	1.844	0.167	0.048	0.010	1	5	0.973	44	47
Ge	0.009	0.006	0.025	0.019	14	56	0.867	48	101	Ge	0.007	0.001	0.037	0.018	-15	13	0.884	62	45
Hg	0.046	0.003	0.073	0.018	-3	4	0.965	48	28	Hg	0.038	0.003	0.047	0.011	-5	6	0.966	64	41
Li	0.224	0.009	0.073	0.010	1	2	0.990	45	31	Li	0.113	0.004	0.060	0.006	3	2	0.994	47	40
Rb	54.37	3.43	0.051	0.009	-3	4	0.983	52	41	Rb	258.3	17.5	0.045	0.008	-4	4	0.981	51	45
Sb	0.058	0.005	0.055	0.015	-6	5	0.956	53	33	Sb	0.026	0.002	0.047	0.006	13	4	0.991	40	60
Se	0.079	0.024	0.033	0.013	15	22	0.947	49	82	Se	0.054	0.009	0.036	0.009	16	12	0.976	40	77
Tl	---	---	---	---	---	---	---	---	---	Tl	0.013	0.001	0.047	0.010	4	6	0.977	43	51

vigneto SM										vigneto MT									
elemento	valore massimo $k$ ( $\text{mg}/100$ bacche)		pendenza $\alpha$		punto di flesso $\beta$ (gg. dall'invaiaitura)		R	accumulo pre-invaiaitura % ( $\text{mg}/\text{bacca}$ )	accumulo 90% $k$ (gg dall'invaiaitura)	elemento	valore massimo $k$ ( $\text{mg}/100$ bacche)		pendenza $\alpha$		punto di flesso $\beta$ (gg. dall'invaiaitura)		R	accumulo pre-invaiaitura % ( $\text{mg}/\text{bacca}$ )	accumulo 90% $k$ (gg dall'invaiaitura)
	media	err.std	media	err.std	media	err.std					media	err.std	media	err.std	media	err.std			
Ca	49.37	4.29	0.040	0.034	-53	19	0.744	84	1	Ca	42.82	0.80	0.103	0.021	-37	2	0.965	106	-16
Mn	0.211	0.054	0.019	0.019	-60	17	0.840	84	55	Mn	0.219	0.004	0.081	0.015	-37	2	0.969	92	-9
Zn	---	---	---	---	---	---	---	---	---	Zn	0.076	0.005	0.042	0.019	-41	7	0.877	85	11
B	0.543	0.036	0.041	0.005	3	4	0.991	51	56	B	0.844	0.044	0.048	0.005	8	3	0.994	41	54
Cu	0.154	0.022	0.036	0.009	2	10	0.970	53	64	Cu	0.178	0.018	0.035	0.005	8	7	0.989	48	71
Fe	0.222	0.037	0.033	0.014	-15	12	0.921	65	51	Fe	0.336	0.016	0.033	0.003	-5	4	0.995	62	62
K	44.92	26.6	0.053	0.008	1	3	0.986	50	42	K	391.2	14.9	0.053	0.005	2	2	0.994	46	43
Mg	24.82	3.74	0.022	0.007	-19	14	0.974	70	79	Mg	21.67	0.48	0.053	0.006	-27	2	0.99	80	14
Na	0.263	0.013	0.072	0.013	0	3	0.983	48	31	Na	0.280	0.014	0.070	0.012	3	3	0.985	37	34
P	46.61	16.29	0.024	0.008	24	32	0.972	48	116	P	35.41	2.93	0.038	0.007	-4	6	0.981	61	55

Mediante una Cluster Analysis, utilizzando come parametri la media dei 2 vigneti per i valori di  $\alpha$ ,  $\beta$ , giorno del raggiungimento del 90% di  $k$  ed accumulo percentuale pre-invaiatura, è possibile classificare gli elementi in traccia fondamentalmente in 3 gruppi in base al loro comportamento d'accumulo (Fig. 4.7-10).

- gruppo 1. In questo gruppo si trovano i metalli alcalino terrosi (Sr e Ba) e l'Eu che ha un comportamento geochimico simile, caratterizzati da un valore di  $\beta$  piuttosto basso e una percentuale di accumulo pre-invaiatura alta. Nonostante la funzione utilizzata non sia particolarmente adatta a rappresentare l'andamento osservato per questi elementi (come indicato dai valori di  $R$  inferiori a 0.9), tuttavia possiamo supporre che anche per essi valga un modello di accumulo ad S di cui nel presente lavoro è stato indagato solo la parte finale. In base al modello, Eu, Ba e Sr hanno una massima velocità di accumulo già nel periodo dell'allegagione e dell'iniziale sviluppo dell'acino con valori di  $\beta$  pari a -28/-50 gg. dall'invaiatura. Anche il momento del raggiungimento di un contenuto per bacca pari al 90% di  $k$  è precoce (spesso prossimo o precedente all'invaiatura eccetto Ba nei campioni del vigneto SM) con un accumulo pre-invaiatura pari al 135-147% della concentrazione espressa in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s. e superiore al 78% del contenuto finale espresso per acino (Tab. 4.7-22).

Nel gruppo 1 sono quindi inclusi gli elementi che si accumulano nella bacca solo prima dell'invaiatura e che presentano concentrazioni finali (esprese per kg di bacche) inferiori rispetto a quelle quantificabili all'invaiatura a causa della "diluizione" dovuta all'aumento del peso dell'acino mentre i contenuti per singola bacca si mantengono circa costanti durante la maturazione (Figg. 4.7-9 e 4.7-10 e Tab. 4.7-22).

Questa tipologia di accumulo potrebbe essere dovuta al fatto che, probabilmente, questi elementi sono mobili principalmente nello xilema e quindi verrebbero trasportati solo verso le bacche verdi spinti dal flusso traspirazionale. Una simile spiegazione è stata suggerita anche da Rogiers *et al.* (2006) per gli elementi Ca, Mn e Zn. Tuttavia, in questo studio non è stata effettuata un'analisi compositiva dei flussi xilematici e floematici per confermare questa ipotesi. L'accumulo principalmente pre-invaiatura di Sr, Ba e Eu può essere anche legato alla presenza di questi elementi soprattutto a livello dei semi (cap. 4.7.4 Fig. 4.7-5). Essi terminano la loro formazione strutturale prima dell'invaiatura, successivamente si ha soprattutto un accumulo di riserve (es. amido, grassi) ma il loro peso si mantiene circa costante. I 3 elementi potrebbero quindi non essere ulteriormente traslocati nella bacca in maturazione in quanto non più accumulati nei semi. Tuttavia, vari autori hanno osservato che il contenuto di alcuni elementi minerali, quali Ca e K, aumenta nei vinaccioli in parte anche durante la maturazione (Cabanne e Doneche, 2003; Rogiers *et al.*, 2006).

Nel presente lavoro, per questi elementi non sono stati osservati aumenti nei semi dopo i 30 giorni dall'invasatura. In ogni caso, a maturazione, il contributo dato dai semi al peso totale della bacca è molto basso (circa il 4% in media nelle bacche in studio) quindi un piccolo accumulo di Sr, Ba ed Eu non avrebbe portato a sostanziali modifiche nel contenuto totale della bacca (Figg. 4.7-9 e 4.7-10 e Tab. 4.7-22).

- gruppo 2. In questo gruppo si trovano alcuni metalli del gruppo p (Al, Ga, Sn), lo Zr, le REEs (eccetto Eu che fa parte del gruppo 1) e gli attinidi (Th e U) per i quali il modello di accumulo presenta il punto di flesso in genere compreso tra -26 e -2 gg. dall'invasatura mentre il contenuto pari al 90% di  $k$  è raggiunta entro circa 30 giorni dopo l'invasatura. Questi elementi mostrano all'invasatura concentrazioni paragonabili a quelle finali (83-130%, dati in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s.) ma il 62-90% del contenuto espresso per bacca. I valori di  $\alpha$  risultano elevati indicando l'esistenza di una forte pendenza (velocità di accumulo) iniziale.

Gli elementi del gruppo 2 si accumulano sia durante lo sviluppo che la maturazione del frutto ma l'incremento post-invasatura è decisamente minore e più lento (Figg. 4.7-9 e 4.7-10 e Tab. 4.7-22).

- gruppo 3. Comprende i metalli alcalini Li, Rb, Cs, il Tl (anch'esso presente come  $\text{M}^{+1}$ ), i semimetalli Ge, As, Sb, il non metallo Se e alcuni metalli pesanti Ag, Cd e Hg per i quali il modello di accumulo presenta il punto di flesso non precedente a 2 settimane prima dell'invasatura mentre il raggiungimento del 90% della concentrazione di  $k$  è successivo ai 30 gg. dopo l'invasatura. Il contenuto percentuale accumulato fino all'invasatura e calcolato sui dati espressi in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s., è pari al 50-82% di quello rilevabile a surmaturazione (ultimo punto di prelievo). Considerando il singolo acino, all'invasatura la bacca presenta solo il 34-56% del contenuto finale.

Il gruppo 3 contiene gli elementi che si accumulano nella bacca durante tutto lo sviluppo e la maturazione con un aumento sia della concentrazione espressa in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s. di bacche che del contenuto per singola bacca. Si tratta probabilmente di elementi mobili nel floema e traslocati nella bacca principalmente insieme agli zuccheri come suggerito per i nutrienti K, P, Na, B ma anche Fe e Cu da Rogiers *et al.* (2006). Tuttavia, Bukovac e Wittwer (1957) indicavano il Li e il B come immobile nel floema.

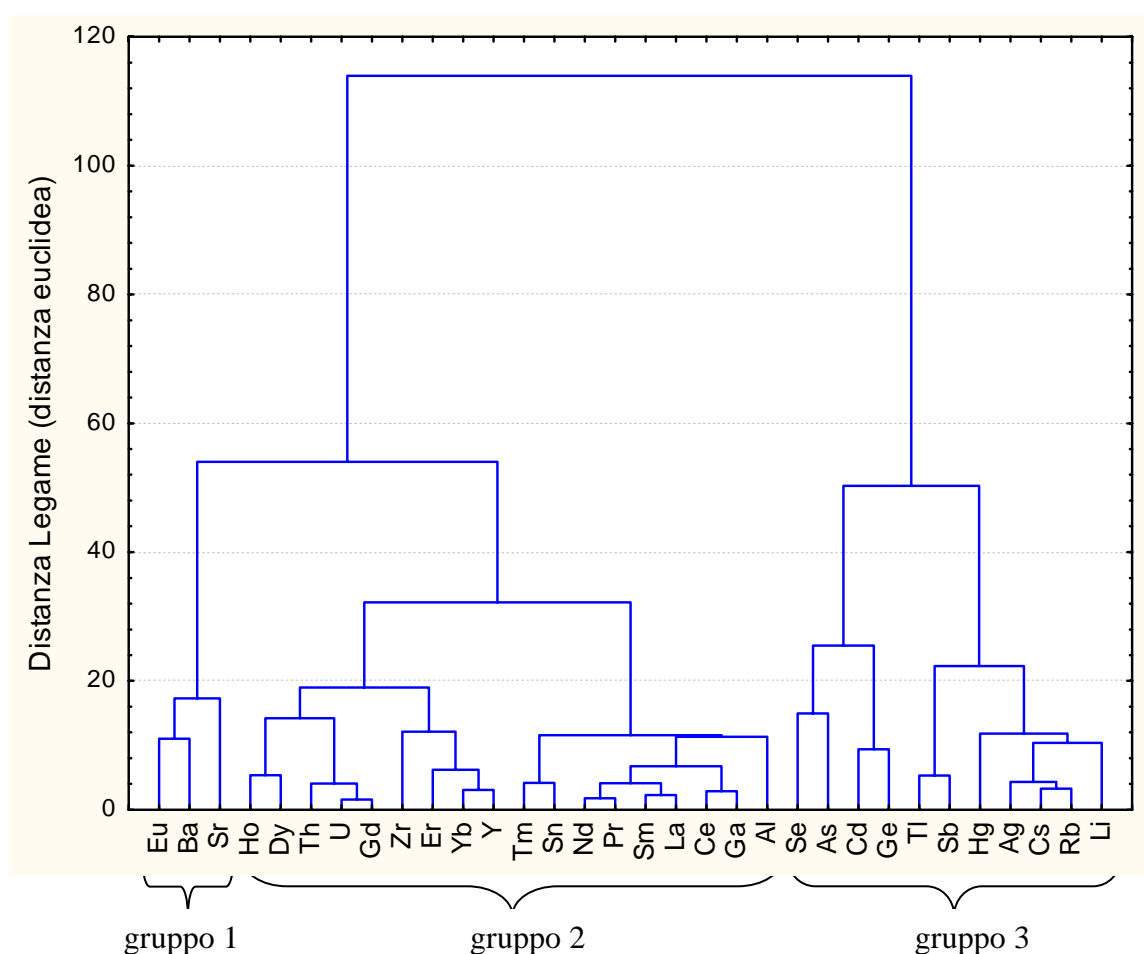
Sono gli stessi elementi - assieme a Zr, Th e U (limitatamente ai dati dei vigneti SM e MT) - che vengono stoccati principalmente nella polpa (cap. 4.7.4 Fig. 4.7-5) la porzione della bacca con volume e capacità di accumulo maggiore e in continua crescita anche durante la maturazione (fase III).

Al contrario, come evidenziato nel cap. 4.7.4, gli elementi del gruppo 2 (eccetto lo Zr, Th e U nei vigneti SM e MT), sono accumulati in genere per più del 40% nella frazione della buccia il cui



volume o peso non aumentano ulteriormente durante l'ultima fase della maturazione. Il peso percentuale della frazione della buccia sull'acino totale cala durante la maturazione. Gli elementi caratteristici della buccia (gruppo 2, compresi Th e U in molti casi) vengono quindi accumulati solo durante la fase iniziale di sviluppo della bacca, in seguito si ha una traslocazione più lenta rispetto agli elementi del gruppo 3, tale da consentire il mantenimento di livelli di concentrazione ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s.) costanti nonostante l'aumento di peso dell'acino.

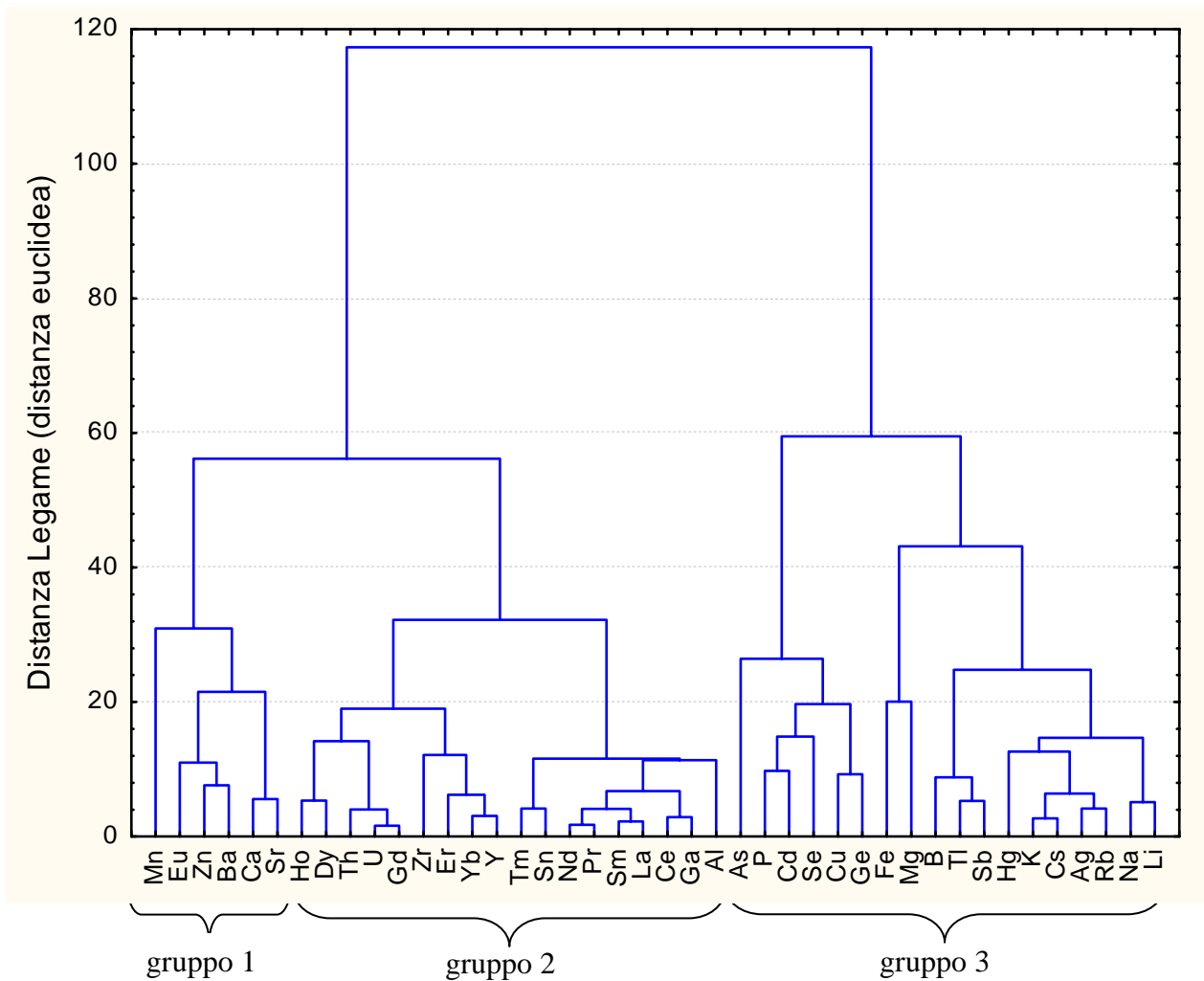
**Fig. 4.7-10 Raggruppamento degli elementi in traccia in base al loro comportamento di accumulo nell'acino durante lo sviluppo e la maturazione mediante la tecnica della Cluster Analysis**



Altri elementi (Hf e Pd) presentano un comportamento meno chiaro anche a causa delle basse concentrazioni riscontrate (prossime al DL) e solo in pochi campioni, per cui non è possibile trarre conclusioni generali significative. Au, Be, Bi, Ir, Lu, Nb, Pb, Te, Ta, V, W non erano mai presenti in concentrazioni analiticamente rilevabili nei campioni dei vigneti SM e MT.

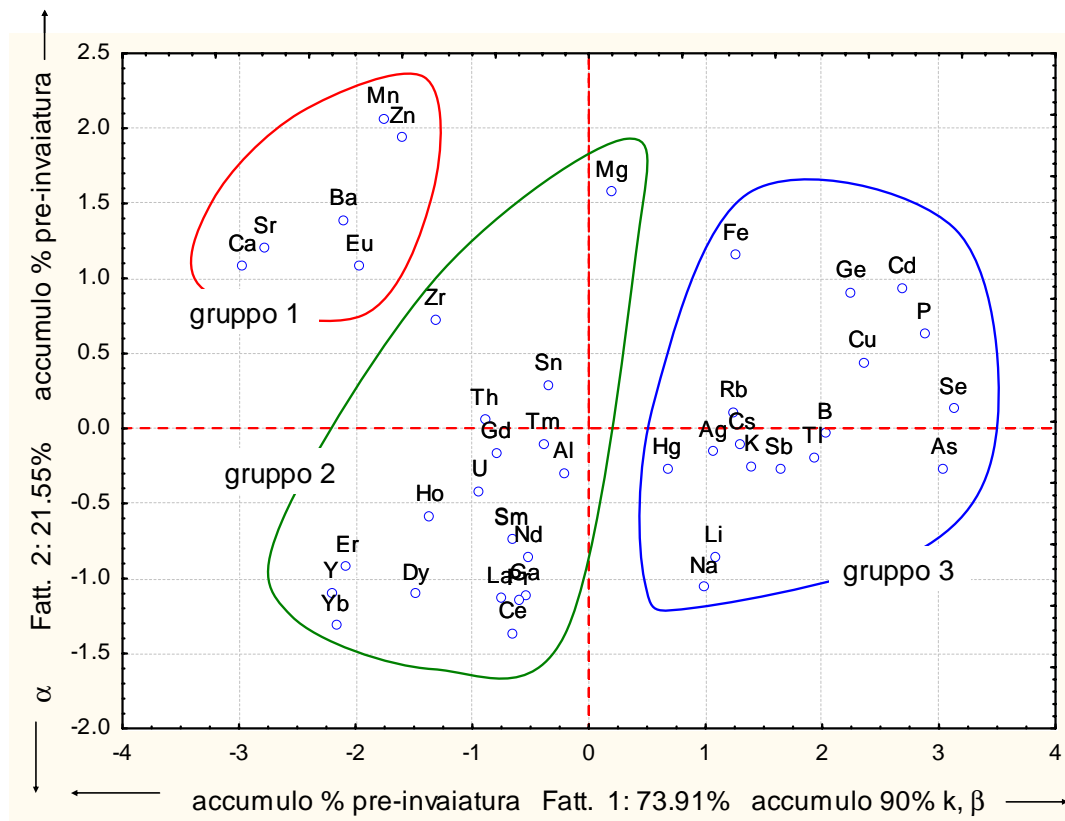
Utilizzando gli stessi parametri sopra indicati per effettuare un'ulteriore Cluster Analysis, ma considerando anche i principali elementi nutrienti, è possibile evidenziare come gli elementi del gruppo 1 (Eu, Ba, Sr) presentino un comportamento di accumulo simile a Ca, Mn e Zn mentre gli elementi del 3° gruppo risultano associati a B, Na, Mg, P, K, Fe, Cu (Fig. 4.7-11). Lo stesso risultato lo si ottiene mediante un'Analisi delle Componenti Principali e Analisi di Classificazione (PCCA; Fig. 4.7-12).

**Fig. 4.7-11 Raggruppamento di tutti gli elementi minerali in studio in base al loro comportamento di accumulo nell'acino durante lo sviluppo e la maturazione mediante la tecnica della Cluster Analysis**



Il comportamento di accumulo nelle bacche prelevate nei vigneti SM e MT risulta piuttosto simile per gli stessi elementi (Tab. 4.7-22). Tuttavia, la concentrazione finale è spesso diversa (Tabb. 4.7-5 e 4.7-18). Questo può essere determinato dalle differenti caratteristiche geologiche/pedologiche delle 2 zone che influenzano la disponibilità degli elementi e in particolare degli elementi in traccia maggiormente legati al tipo di suolo.

**Fig. 4.7-12** Proiezione degli elementi minerali sul piano fattoriale (Fatt. 1 vs Fatt. 2) individuato mediante l'Analisi delle Componenti Principali e Analisi di Classificazione utilizzando come variabili i valori di  $\alpha$ ,  $\beta$ , giorno del raggiungimento del 90% di  $k$  ed accumulo percentuale pre-invaiatura nella bacca (media dei 2 vigneti SM e MT). Gli elementi minerali e in traccia sono raggruppati in base al loro comportamento di accumulo nell'acino.



#### 4.8. TRANSFER FACTOR

Il termine Transfer Factor (TF) fattore di trasferimento o indice di bioaccumulo è in genere definito come il rapporto tra la concentrazione di un particolare elemento nella pianta e quella nel suolo (Freytag, 1986). Tale fattore è spesso usato in radioecologia per studiare il trasferimento di specifici radionuclidi (es.  $^{235}\text{U}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) dal suolo alla pianta ma anche ad altri organismi e fino all'uomo attraverso la catena alimentare (Carini e Lombi, 1997; Centofanti *et al.*, 2005; Dobrin *et al.*, 2006; Uchida *et al.*, 2007). In letteratura è riportato un suo utilizzo anche per l'analisi degli elementi stabili (Wytttenbach *et al.*, 1996; Tsukada e Nakamura, 1998).

Nel presente studio per ogni elemento e per ogni vigneto è stato calcolato:

- il rapporto tra il contenuto ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s.) nella foglia (raccolta circa alla vendemmia) e nell'estratto in acqua regia del rispettivo suolo di crescita ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s.) chiamato TF –foglia;
- il rapporto tra il contenuto ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s.) nella bacca (a maturazione tecnologica) e nell'estratto in acqua regia del rispettivo suolo di crescita ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s.) chiamato TF –bacca;
- il rapporto tra il contenuto nella foglia e nella bacca chiamato rapporto F/B.

I risultati sono riportati nelle tabelle 4.8-1 (TF-foglia), 4.8-2 (TF-bacche) e 4.8-3 (rapporto F/B).

Questi parametri permettono di ottenere informazioni circa il trasferimento degli elementi dal suolo alle diverse parti della pianta (foglia e frutto). Il rapporto F/B consente inoltre di evidenziare quali tra gli elementi assorbiti dalla pianta vengano preferenzialmente stoccati a livello delle foglie o traslocati verso il grappolo.

Per ogni vigneto sono disponibili solo 1-2 campioni, conseguentemente non è stata effettuata un'analisi statistica per verificare l'esistenza di differenze significative tra vigneti per questi 3 parametri. Tuttavia, nonostante per ogni elemento minerale possano essere notate delle variazioni tra i valori di TF calcolati negli 11 vigneti in studio, in genere l'ordine di grandezza è simile (Tabb. 4.8-1 e 4.8-2). Conseguentemente a partire dai dati ottenuti per i singoli vigneti, è stato calcolato per ogni elemento un valore di TF-bacca e TF-foglia medio (media geometrica) e questi dati, trasformati in logaritmo naturale, sono stati utilizzati per una elaborazione mediante Cluster Analysis. La trasformazione in logaritmo si è resa necessaria per la trattazione di questi dati che presentano ordini di grandezza molto diversi. I risultati della Cluster Analysis sono riportati in Fig. 4.8-1.

**Tab. 4.8-1 Rapporto tra i contenuti ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s.) nella foglia e nel suolo estratto con acqua regia (TF-foglia) calcolato per ogni vigneto ed elemento**

vigneto	TF-foglia										
	beltrami	merli	zanetti	flessati	gianordoli	brugnara	miori	baldessari	folgheraiter	SM	MT
Ag	2.1E-01	8.7E-01	4.8E-01	8.9E-01	1.7E-01	2.9E-01	4.9E-01	2.5E-01	7.5E-01	8.4E-02	3.5E-02
Al	1.6E-03	4.7E-03	3.8E-03	1.1E-03	3.0E-03	1.9E-03	4.4E-03	2.3E-03	5.4E-03	3.6E-03	2.0E-03
As	1.9E-03	3.3E-03	3.2E-03	2.9E-03	1.6E-03	9.2E-03	4.0E-03	2.7E-03	4.3E-03	5.8E-03	3.2E-03
Au	5.6E-02	5.0E-02	4.2E-02	1.3E-02	6.1E-02	2.0E-02	4.2E-02	2.1E-02	1.8E-02	2.9E-02	4.9E-02
Ba	2.2E-01	9.8E-02	1.2E-01	1.4E-01	8.0E-02	4.0E-01	1.3E-01	7.2E-02	1.3E-01	2.9E-01	1.5E-01
Be	4.8E-03	3.9E-03	1.1E-02	1.5E-03	2.1E-03	1.4E-03	4.5E-03	1.6E-02	4.6E-03	2.5E-03	1.3E-03
Bi	7.3E-03	1.1E-02	1.3E-02	1.0E-02	5.3E-03	1.3E-02	1.3E-02	1.3E-03	1.6E-02	7.2E-03	3.1E-03
Cd	2.5E-02	1.6E-02	2.1E-02	3.9E-02	1.8E-02	2.9E-02	1.0E-02	1.1E-02	1.8E-02	1.7E-02	2.1E-02
Ce	2.2E-03	5.5E-03	3.8E-03	1.4E-03	2.6E-03	1.1E-03	6.3E-03	6.1E-03	4.0E-03	4.8E-03	2.5E-03
Cr	5.5E-03	3.4E-03	8.9E-03	1.0E-02	3.4E-03	7.1E-03	5.0E-03	3.1E-03	8.5E-03	5.7E-03	5.6E-03
Cs	2.2E-03	2.2E-03	2.8E-03	1.4E-03	3.8E-03	2.3E-03	2.3E-03	2.6E-03	3.8E-03	1.2E-03	4.4E-03
Dy	8.2E-03	2.5E-03	3.6E-02	1.3E-03	1.7E-03	1.2E-03	2.2E-03	2.0E-02	3.1E-03	3.5E-03	1.6E-03
Er	7.4E-03	2.2E-03	3.4E-02	1.3E-03	1.6E-03	1.1E-03	1.8E-03	1.4E-02	2.7E-03	3.4E-03	1.6E-03
Eu	1.7E-02	4.3E-03	2.4E-02	2.8E-03	2.8E-03	7.9E-03	4.9E-03	2.1E-02	5.2E-03	7.7E-03	5.3E-03
Ga	1.1E-03	4.3E-03	2.4E-03	1.2E-02	2.0E-03	1.2E-03	3.9E-03	2.2E-03	4.6E-03	2.9E-03	1.6E-03
Gd	9.2E-03	3.0E-03	3.5E-02	1.5E-03	2.2E-03	1.2E-03	3.4E-03	3.0E-02	3.6E-03	4.5E-03	2.2E-03
Ge	4.3E-03	5.7E-03	5.7E-03	1.2E-02	4.8E-03	4.6E-03	7.0E-03	1.0E-02	9.4E-03	5.1E-03	3.7E-03
Hf	1.9E-02	2.4E-02	2.7E-02	2.1E-02	3.1E-02	6.9E-03	4.9E-02	6.5E-02	2.5E-02	1.3E-02	8.9E-03
Hg	8.4E-01	2.0E+00	7.5E-01	1.5E+00	2.5E+00	1.8E+00	1.0E+00	1.8E+00	1.0E+00	9.1E-01	5.3E-01
Ho	7.9E-03	2.1E-03	3.6E-02	1.3E-03	1.5E-03	1.1E-03	1.7E-03	1.7E-02	2.6E-03	3.3E-03	1.5E-03
La	7.9E-03	5.6E-03	1.2E-02	1.9E-03	3.1E-03	1.4E-03	5.1E-03	7.2E-02	4.7E-03	4.6E-03	2.4E-03
Li	2.7E-03	4.5E-03	2.3E-03	1.8E-03	2.0E-03	1.5E-03	4.3E-03	4.0E-03	4.6E-03	5.7E-03	1.7E-03
Nb	7.7E-03	1.3E-02	7.8E-03	4.8E-03	5.0E-03	3.8E-03	1.3E-02	6.5E-03	4.9E-03	9.2E-03	4.2E-03
Nd	5.3E-03	4.0E-03	1.5E-02	1.5E-03	2.6E-03	1.1E-03	4.7E-03	3.0E-02	4.0E-03	5.0E-03	2.5E-03
Ni	6.2E-02	1.9E-02	3.3E-02	5.9E-02	1.5E-02	2.5E-02	1.3E-02	2.2E-01	2.0E-02	2.2E-02	1.1E-02
Pb	6.5E-03	1.7E-02	9.3E-03	4.6E-03	8.4E-03	6.3E-03	1.1E-02	5.7E-03	5.4E-03	1.6E-03	7.7E-04
Pd	3.2E-02	2.9E-02	4.5E-02	5.0E-02	4.2E-02	1.5E-02	5.0E-02	5.0E-02	3.1E-02	1.9E-02	1.1E-02
Pr	5.4E-03	4.8E-03	1.3E-02	1.6E-03	2.8E-03	1.2E-03	5.5E-03	3.2E-02	4.3E-03	5.2E-03	2.6E-03
Rb	2.7E-02	3.5E-02	3.2E-02	4.9E-02	5.6E-02	3.7E-02	2.4E-02	3.4E-02	5.0E-02	1.6E-02	4.0E-02
Sb	1.6E-01	9.0E-01	2.9E-01	4.7E-01	3.8E-01	5.2E-01	6.8E-01	2.1E-01	8.4E-01	1.1E-01	1.7E-01
Se	4.4E-02	5.3E-02	5.3E-02	4.3E-01	7.4E-02	9.1E-02	5.8E-02	6.9E-02	4.8E-02	9.4E-02	6.1E-02
Sm	5.9E-03	3.5E-03	1.9E-02	1.5E-03	2.5E-03	1.2E-03	4.7E-03	2.2E-02	3.8E-03	5.1E-03	2.5E-03
Sn	4.3E-02	2.8E-01	1.5E-01	4.0E-01	5.9E-02	3.2E-02	2.1E-01	3.0E-02	3.6E-01	1.3E-01	5.8E-02
Sr	2.2E+00	2.4E-01	1.9E+00	5.1E-01	9.3E-01	9.6E-01	1.3E-01	2.5E+00	7.3E-01	2.4E-01	2.1E-01
Ta	1.3E-01	3.0E-01	1.4E-01	3.2E-01	2.3E-01	2.0E-01	1.7E-01	1.5E-01	1.4E-01	7.8E-01	8.1E-01
Te	2.9E-02	1.5E-02	5.6E-02	5.4E-02	1.6E-02	5.5E-02	1.7E-02	1.8E-02	3.9E-02	3.1E-02	1.9E-02
Th	2.2E-03	9.3E-03	2.9E-03	3.5E-03	3.5E-03	1.3E-03	1.1E-02	2.5E-03	6.2E-03	5.1E-03	2.2E-03
Tl	1.9E-02	1.4E-02	2.2E-02	1.7E-02	3.4E-02	2.1E-02	9.8E-03	1.2E-02	1.9E-02	5.2E-03	1.0E-02
Tm	5.7E-03	2.1E-03	2.5E-02	1.4E-03	1.4E-03	1.2E-03	1.6E-03	8.9E-03	2.6E-03	3.0E-03	1.4E-03
U	1.5E-03	3.4E-03	2.1E-03	2.6E-03	3.2E-03	1.4E-03	5.1E-03	2.3E-03	1.3E-03	2.0E-03	1.6E-03
V	1.2E-03	1.5E-03	1.9E-03	2.0E-03	1.4E-03	1.0E-03	2.2E-03	1.5E-03	1.5E-03	1.5E-03	9.1E-04
W	5.8E-02	1.7E-01	5.5E-02	8.0E-02	8.0E-02	4.0E-02	8.1E-02	4.7E-02	1.6E-01	1.2E-01	5.4E-02
Y	1.1E-02	1.5E-03	6.0E-02	1.2E-03	1.3E-03	1.0E-03	1.1E-03	3.2E-02	2.4E-03	2.3E-03	1.0E-03
Yb	5.0E-03	2.0E-03	2.0E-02	1.4E-03	1.5E-03	1.2E-03	1.7E-03	7.5E-03	2.5E-03	3.3E-03	1.6E-03
Zr	1.7E-02	2.9E-02	3.3E-02	2.9E-02	3.2E-02	6.1E-03	4.0E-02	6.6E-02	1.9E-02	1.4E-02	8.8E-03

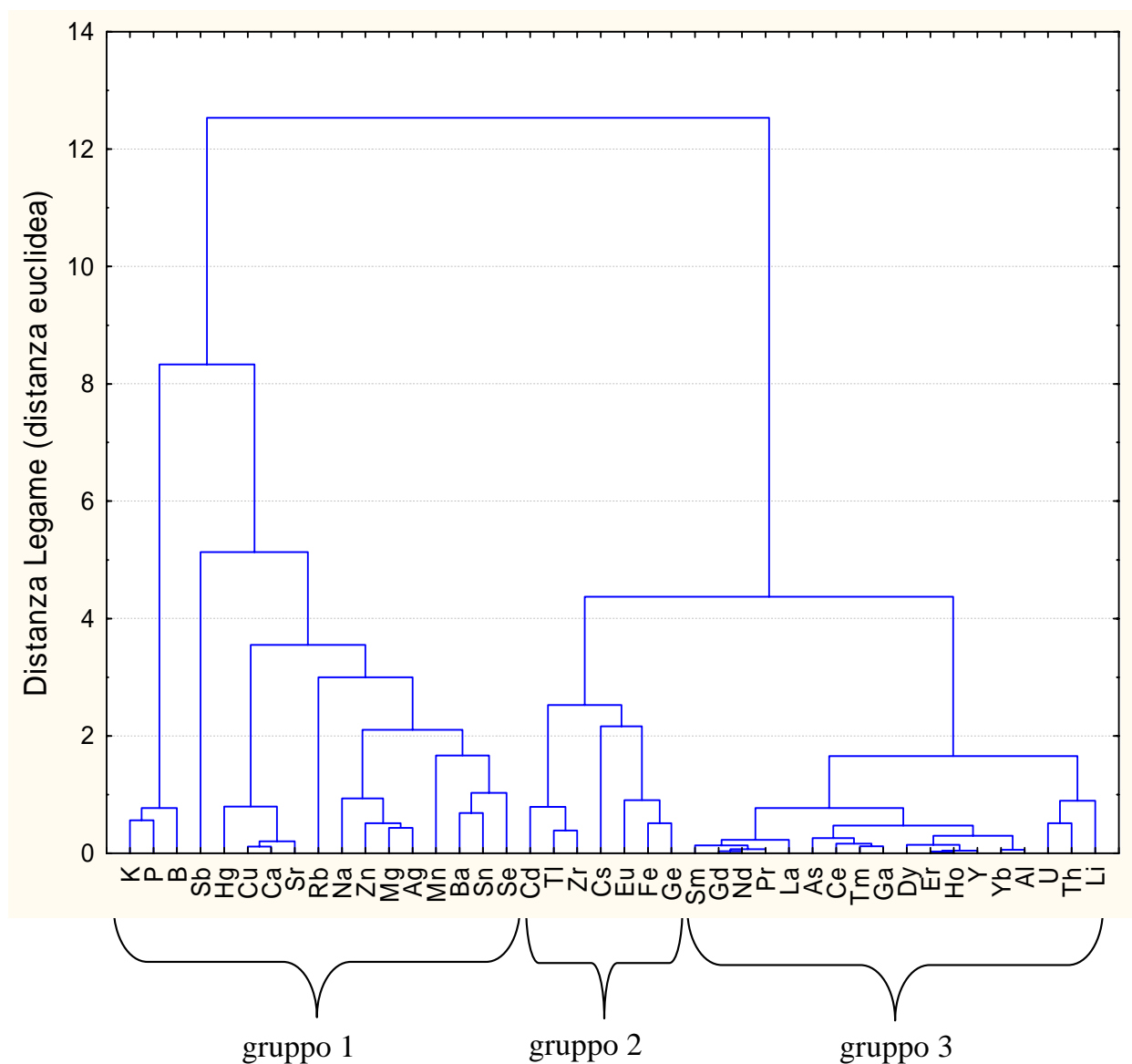
vigneto	TF-foglia										
	beltrami	merli	zanetti	flessati	gianordoli	brugnara	miori	baldessari	folgheraiter	SM	MT
B	4.6E-01	1.3E+00	4.9E-01	9.8E-01	2.6E+00	1.3E+00	1.4E+00	1.5E+00	2.6E+00	7.0E-01	1.2E+00
Ca	4.1E+00	9.4E-02	3.7E+00	4.0E-01	2.3E+00	4.3E-01	8.8E-02	5.7E+00	1.2E-01	1.3E-01	3.1E-01
Co	1.1E-02	2.4E-02	1.7E-02	3.7E-02	1.8E-02	2.3E-02	2.0E-02	2.5E-02	3.5E-02	2.4E-02	1.7E-02
Cu	4.6E-01	1.9E+00	4.4E-01	7.2E-01	1.8E+00	3.7E-01	1.4E-01	1.7E-01	8.4E-01	3.7E-01	1.7E+00
Fe	4.2E-03	3.5E-03	3.4E-03	1.2E-02	3.1E-03	3.6E-03	4.6E-03	1.6E-03	7.7E-03	2.7E-03	2.1E-03
K	1.1E+00	2.5E+00	9.7E-01	1.6E+00	3.2E+00	2.7E+00	2.7E+00	1.4E+00	5.1E+00	1.4E+00	1.6E+00
Mg	3.5E-01	1.5E-01	5.2E-01	1.1E-01	3.6E-01	1.7E-01	2.3E-01	1.9E-01	6.6E-02	6.7E-02	1.7E-01
Mn	1.5E-01	4.9E-01	2.0E-01	5.3E-01	5.9E-01	5.2E-01	4.1E-01	2.2E-01	7.9E-01	5.0E-01	2.9E-01
Mo	1.0E-01	2.7E-01	2.0E-01	6.7E-01	2.4E-01	3.2E-01	4.7E-01	3.0E-01	4.4E-01	3.0E-01	1.9E-01
Na	7.9E-02	7.0E-02	6.4E-02	2.3E-01	6.7E-01	7.5E-02	1.6E-01	1.1E-01	6.3E-01	5.0E-02	3.8E-02
P	1.7E+00	1.8E+00	1.8E+00	2.4E+00	2.6E+00	4.0E+00	1.2E+00	1.8E+00	3.5E+00	2.3E+00	2.5E+00
Zn	9.3E-02	2.2E-01	1.0E-01	3.6E-01	3.8E-01	3.1E-01	2.9E-01	1.1E-01	4.6E-01	1.9E-01	1.6E-01

**Tab. 4.8-2 Rapporto tra i contenuti ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  p.s.) nella bacca e nel suolo estratto con acqua regia (TF-bacca) calcolato per ogni vigneto ed elemento (nc= non calcolabile perché non quantificabile nei campioni di bacche)**

vigneto	TF-bacca										
	beltrami	merli	zanetti	flessati	gianordoli	brugnara	miori	baldessari	folgheraiter	SM	MT
Ag	1.1E-02	1.2E-02	4.3E-03	1.9E-02	7.3E-03	8.6E-03	5.7E-03	9.8E-03	9.4E-03	5.0E-03	2.3E-03
Al	1.2E-05	2.1E-05	2.0E-05	8.4E-06	1.2E-05	2.7E-05	2.1E-05	7.1E-06	2.1E-05	3.1E-05	2.2E-05
As	1.0E-05	2.0E-06	1.6E-05	8.8E-07	7.8E-07	1.2E-04	1.6E-05	1.7E-05	2.6E-05	5.5E-05	2.7E-05
Ba	3.5E-03	1.2E-03	2.2E-03	2.2E-03	9.2E-04	4.6E-03	1.9E-03	1.2E-03	1.8E-03	5.4E-03	2.7E-03
Be	7.0E-05	nc	7.0E-05	nc	nc	nc	nc	1.3E-04	nc	nc	nc
Bi	4.9E-05	nc	7.3E-05	5.8E-05	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
Cd	4.8E-04	1.9E-04	3.2E-04	3.7E-04	1.8E-04	1.4E-04	1.3E-04	2.3E-04	1.6E-04	3.7E-04	5.3E-04
Ce	1.0E-05	2.7E-05	1.0E-05	3.7E-06	9.9E-06	9.5E-06	2.2E-05	1.0E-05	1.2E-05	2.9E-05	1.9E-05
Cs	1.0E-03	2.9E-04	5.7E-04	1.6E-04	8.2E-04	3.5E-04	1.1E-04	4.0E-04	4.5E-04	7.9E-05	1.5E-03
Dy	2.4E-05	1.8E-05	3.6E-05	5.7E-06	8.8E-06	9.6E-06	1.0E-05	2.3E-05	1.6E-05	2.7E-05	1.4E-05
Er	2.3E-05	2.2E-05	3.6E-05	5.1E-06	7.5E-06	1.2E-05	8.0E-06	2.1E-05	1.5E-05	2.8E-05	2.0E-05
Eu	2.1E-04	4.0E-05	1.7E-04	2.8E-05	1.9E-05	8.1E-05	3.7E-05	3.3E-05	4.2E-05	8.3E-05	6.6E-05
Ga	8.3E-06	2.3E-05	1.2E-05	6.4E-06	8.4E-06	1.6E-05	1.9E-05	5.6E-06	1.8E-05	2.1E-05	1.3E-05
Gd	2.2E-05	1.8E-05	3.3E-05	8.4E-06	1.0E-05	1.2E-05	1.5E-05	2.8E-05	7.2E-06	2.5E-05	2.0E-05
Ge	8.1E-05	9.7E-05	8.3E-05	9.5E-05	7.5E-05	1.0E-04	1.3E-04	6.2E-05	1.6E-04	1.2E-04	1.2E-04
Hg	7.7E-03	1.6E-02	8.8E-03	1.7E-02	2.6E-02	1.2E-02	1.3E-02	1.5E-02	8.4E-03	1.2E-02	4.8E-03
Ho	2.4E-05	1.9E-05	3.7E-05	8.5E-06	8.8E-06	1.0E-05	9.2E-06	2.1E-05	1.5E-05	2.7E-05	1.6E-05
La	2.6E-05	2.4E-05	2.3E-05	4.9E-06	1.1E-05	1.2E-05	1.6E-05	9.0E-05	1.3E-05	2.6E-05	1.7E-05
Li	1.2E-04	5.5E-05	6.4E-05	7.2E-05	1.2E-05	4.4E-05	3.8E-05	1.3E-04	2.7E-05	2.4E-04	4.2E-05
Nd	1.6E-05	2.3E-05	2.0E-05	4.5E-06	1.1E-05	1.1E-05	1.8E-05	3.1E-05	1.5E-05	3.0E-05	2.0E-05
Pb	1.6E-05	nc	1.9E-05	4.4E-05	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
Pd	1.3E-03	1.1E-03	1.5E-03	nc	1.2E-03	nc	1.4E-03	1.4E-03	nc	nc	nc
Pr	1.8E-05	2.3E-05	1.9E-05	4.0E-06	1.1E-05	7.8E-06	2.0E-05	3.5E-05	1.3E-05	2.8E-05	1.9E-05
Rb	1.3E-02	1.6E-02	1.3E-02	1.5E-02	2.6E-02	1.5E-02	1.1E-02	9.6E-03	1.7E-02	7.6E-03	2.7E-02
Sb	8.0E-05	3.5E-04	1.3E-04	1.6E-04	1.3E-04	3.9E-04	2.5E-04	5.0E-05	1.8E-04	1.4E-04	5.9E-05
Se	2.2E-03	4.3E-03	1.5E-03	6.2E-03	5.7E-03	8.2E-03	3.5E-03	1.6E-03	2.2E-03	4.4E-03	2.8E-03
Sm	2.2E-05	2.3E-05	2.6E-05	6.0E-06	1.2E-05	1.2E-05	2.0E-05	2.2E-05	1.6E-05	3.0E-05	2.0E-05
Sn	8.4E-04	4.2E-03	7.1E-04	5.4E-03	4.2E-04	8.5E-04	1.7E-03	2.3E-04	5.0E-03	2.1E-03	1.7E-03
Sr	3.5E-02	2.6E-03	2.9E-02	8.1E-03	1.0E-02	1.0E-02	1.7E-03	3.7E-02	7.8E-03	4.3E-03	3.1E-03
Te	1.0E-03	6.6E-04	1.9E-03	nc	1.1E-03	nc	4.2E-04	5.4E-04	nc	nc	nc
Th	2.7E-05	6.1E-05	1.8E-05	1.7E-05	1.8E-05	1.3E-05	4.7E-05	1.1E-05	3.1E-05	4.8E-05	3.0E-05
Tl	1.2E-03	4.3E-04	9.3E-04	6.3E-04	2.0E-03	5.5E-04	1.6E-04	4.0E-04	7.0E-04	1.2E-04	3.5E-04
Tm	2.3E-05	4.8E-06	3.0E-05	3.4E-06	1.0E-05	8.6E-06	2.6E-06	1.4E-05	2.1E-05	4.7E-05	2.5E-05
U	2.6E-05	4.2E-05	2.1E-05	2.0E-05	2.3E-05	3.8E-05	4.8E-05	1.7E-05	1.4E-05	2.7E-05	1.9E-05
Y	4.1E-05	1.8E-05	5.6E-05	5.8E-06	7.3E-06	1.0E-05	5.8E-06	4.0E-05	1.6E-05	2.2E-05	1.2E-05
Yb	2.5E-05	2.1E-05	2.5E-05	4.8E-06	7.0E-06	1.2E-05	1.6E-05	1.7E-05	2.6E-05	3.0E-05	2.1E-05
Zr	6.7E-04	1.0E-03	5.4E-04	6.2E-04	4.4E-04	5.0E-04	1.1E-03	5.9E-04	3.0E-04	4.3E-04	3.7E-04

vigneto	TF-bacca										
	beltrami	merli	zanetti	flessati	gianordoli	brugnara	miori	baldessari	folgheraiter	SM	MT
B	1.4E-01	4.0E-01	1.3E-01	2.3E-01	7.7E-01	2.0E-01	4.1E-01	2.1E-01	5.7E-01	2.3E-01	4.0E-01
Ca	7.8E-02	1.4E-03	6.8E-02	7.4E-03	3.2E-02	5.8E-03	1.5E-03	9.3E-02	1.6E-03	2.8E-03	5.2E-03
Cu	8.4E-03	3.2E-02	5.6E-03	7.2E-03	3.7E-02	6.4E-03	2.9E-03	3.2E-03	1.2E-02	7.7E-03	4.9E-02
Fe	9.2E-05	1.0E-04	1.2E-04	1.1E-04	1.3E-04	1.3E-04	1.1E-04	3.8E-05	2.3E-04	9.4E-05	9.9E-05
K	2.6E-01	6.5E-01	2.6E-01	4.3E-01	6.8E-01	7.2E-01	7.2E-01	2.3E-01	1.2E+00	4.7E-01	5.2E-01
Mg	1.8E-02	7.8E-03	2.1E-02	4.8E-03	2.0E-02	6.9E-03	1.8E-02	1.0E-02	1.6E-03	3.2E-03	5.6E-03
Mn	1.3E-03	3.4E-03	1.9E-03	2.3E-03	2.1E-03	3.1E-03	2.5E-03	1.5E-03	4.7E-03	3.2E-03	1.9E-03
Na	1.1E-02	1.0E-02	8.2E-03	1.2E-02	2.7E-02	5.8E-03	8.7E-03	5.9E-03	1.8E-02	6.9E-03	1.0E-02
P	2.2E-01	2.7E-01	1.8E-01	3.2E-01	3.6E-01	4.5E-01	1.7E-01	1.7E-01	3.5E-01	4.3E-01	4.4E-01
Zn	4.2E-03	7.7E-03	3.5E-03	5.3E-03	5.5E-03	6.6E-03	5.6E-03	1.5E-03	8.0E-03	5.6E-03	6.2E-03

**Fig. 4.8-1** Raggruppamento mediante Cluster Analysis degli elementi minerali in base alla loro similarità di trasferimento tra suolo e foglie (TF-foglia) e tra suolo e bacca (TF-bacca). Sono stati utilizzati per l'analisi i valori medi di TF-foglia e TF-bacca ottenuti per gli 11 vigneti in studio



La Cluster Analysis permette di raggruppare tra loro gli elementi con caratteristiche di trasferimento dal suolo alla pianta (foglie e bacche) più simili. I valori di TF ottenuti per le foglie sono sempre superiori a quelli relativi alle bacche. L'osservazione della Fig. 4.8-1 indica la presenza di 3 gruppi così formati e caratterizzati:

- gruppo 1: è costituito da K, P, B, Sb, Hg, Cu, Ca, Sr, Rb, Na, Zn, Mg, Ag, Mn, Ba, Sn e Se. E' un insieme abbastanza eterogeneo ma caratterizzato in genere da valori di TF-foglia e TF-bacca elevati. Il TF-foglia medio varia tra 0.07 e 2.19, solo il Rb ha un valore inferiore, pari a 0.03; il TF-

bacca medio varia invece tra 0.001 e 0.496 (eccetto l'Sb che presenta un valore medio di 0.0001; Tabb. 4.8-1 e 4.8-2).

K, P e B presentano valori particolarmente alti di TF, soprattutto di TF-foglia. Questo conferma quanto osservato da Uchida *et al.* (2007) in varie piante coltivate. Sb è caratterizzato da valori elevati di TF-foglia e intermedi di TF-bacca mentre Rb presenta caratteristiche opposte.

Il TF-foglia medio (N=11) di K, P, B, Ca e Hg è superiore a 1 indicando un accumulo selettivo di questi elementi che risultano più concentrati nelle foglie che nel suolo (estraibile con acqua regia). Tuttavia, valori maggiori di 1 (compresi tra 2.3 e 5.7) di TF-foglia per il Ca sono rilevabili solo in vigneti con suolo acido e presso il vigneto Gianordoli (lievemente calcareo); negli altri vigneti si hanno valori decisamente minori e compresi tra 0.088 e 0.43 (Tab. 4.8-1). Il fattore di trasferimento verso le foglie (e in minor misura verso le bacche) del Ca risulta quindi maggiore su suoli acidi anche se la concentrazione finale è più elevata nei campioni prelevati su suoli calcarei.

Il Hg, insieme a Zn, Rb, Cs, B e Cd, è riportato tra gli elementi in traccia che presentano un grado di accumulo nelle piante medio-intenso, ossia prossimo o superiore a 1 (Kabata-Pendias, 2001).

- gruppo 2: è costituito da Cd, Tl, Zr, Cs, Eu, Fe e Ge caratterizzati da valori intermedi di TF-foglia (variabili tra 0.004 e 0.02) e TF-bacca (variabili tra 0.0006 e 0.00006). Il Cs presenta valori bassi di TF-foglia (valore medio 0.002). Valori del rapporto tra la concentrazione nelle radici e nel suolo maggiori per Eu rispetto alle altre REEs sono stati evidenziati anche da Tyler (2004b) in *Fagus sylvatica* e imputati ad un assorbimento di  $\text{Eu}^{+2}$  oltre che  $\text{Eu}^{+3}$  da parte della pianta. In genere infatti si hanno valori di TF maggiori per i cationi divalenti che trivalenti.

- gruppo 3: è costituito da As, Ga, Al, U, Th, Li e da tutte le REEs eccetto Eu. Questi elementi mostrano valori di TF-foglia e TF-bacca medi molto bassi, compresi rispettivamente tra 0.002-0.005 e tra 0.00001-0.00006 (Fig. 4.8-1, Tabb. 4.8-1 e 4.8-2). Nel cap. 4.4 è stato mostrato come Al, Ga, Th e REEs siano elementi poco solubili nel suolo. Per le terre rare, bassi valori di TF, con ordine di grandezza pari a  $10^{-3}$ - $10^{-4}$ , sono riportati anche per altre specie vegetali (Wytenbach *et al.*, 1996; Uchida *et al.*, 2007). Anche Ding *et al.* (2005) hanno evidenziato una difficoltà di assorbimento e traslocazione delle REEs in grano.

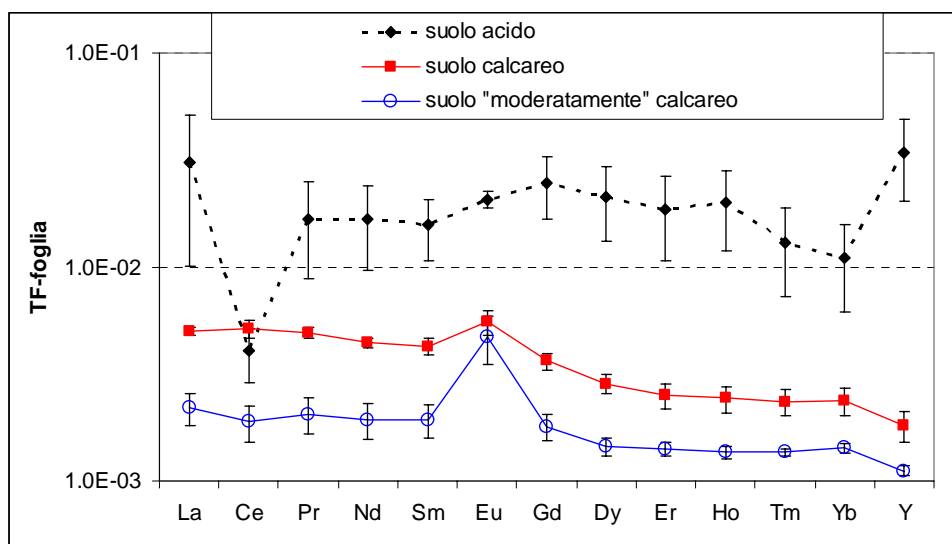
Zhang *et al.* (2002) hanno osservato come spesso le foglie di varie specie vegetali presentino un arricchimento di terre rare con peso atomico minore (LREEs) su quelle con peso atomico maggiore (HREEs) rispetto al profilo rilevabile a livello delle radici. Le REEs con peso atomico maggiore hanno infatti un raggio ionico minore e quindi una maggior capacità di complessamento con gli anioni non diffusibili presenti nei vasi xilematici che influenza il loro trasporto. Una tendenza verso



un calo del TF-foglia all'aumentare del numero atomico degli elementi del gruppo delle terre rare su suoli basici è mostrata in Fig. 4.8-2 per i dati raccolti nel presente studio. Lo stesso non si osserva su suolo acido dove invece risulta evidente l'assorbimento maggiore di La e Y e minore di Ce come già discusso nel cap. 4.5.2. L'Y presenta numero atomico minore delle altre REEs ma un raggio ionico simile alle HREEs.

I bassi valori di TF osservati per le REEs a livello di foglie e bacche sono in accordo con la distribuzione nella pianta normalmente riportata in letteratura per questi elementi che sarebbero presenti in concentrazione maggiore nelle radici e minori nelle parti aeree (Zhang *et al.*, 2002; Tagami e Uchida, 2006).

**Fig. 4.8-2 Valori del TF-foglia per gli elementi del gruppo delle terre rare ordinate per numero atomico crescente (eccetto Y che ha caratteristiche più simili a quelle delle REEs con numero atomico maggiore)**

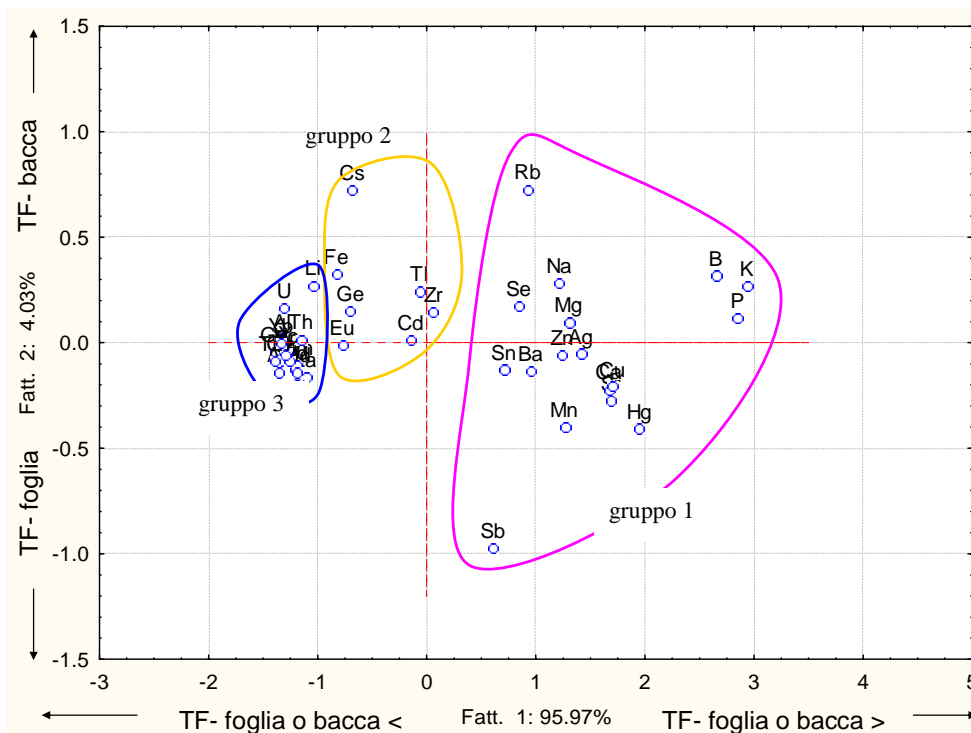


Anche mediante l'Analisi delle Componenti Principali e Analisi di Classificazione (PCCA; Fig. 4.8-3) effettuata utilizzando come parametri i valori medi degli 11 vigneti di TF-foglia e TF-bacca per i vari elementi minerali, è possibile visualizzare una classificazione degli elementi in 3 gruppi con le caratteristiche sopra descritte.

Tra gli elementi rilevabili solo nei campioni prelevati in alcuni degli 11 vigneti, Be e Bi presentano valori di TF-foglia e TF-bacca (quando calcolabili) intermedi. Il Pb presenta valori intermedi di TF-foglia ma bassi di TF-bacca mentre Pd e Te hanno valori medio-alti per entrambi i parametri.

Tra gli elementi analiticamente quantificabili solo nelle foglie e non nelle bacche, il V presenta bassi valori di TF-foglia, Au, Co, Cr, Hf, Nb e Ni hanno valori intermedi mentre Mo, Ta e W hanno valori più elevati (Tab. 4.8-1).

**Fig. 4.8-3** Suddivisione degli elementi minerali in gruppi in base alla loro similarità di trasferimento tra suolo e foglie e tra suolo e bacca. Gli elementi minerali sono proiettati sul piano fattoriale (Fatt. 1 vs Fatt. 2) individuato mediante l'Analisi delle Componenti Principali e Analisi di Classificazione utilizzando come variabili i valori medi di TF-foglia e TF-bacca ottenuti per gli 11 vigneti in studio



La Tab. 4.8-3 riporta i valori del rapporto F/B ottenuti per ogni elemento e vigneto.

Considerando un valore medio (media geometrica) degli 11 vigneti, è possibile evidenziare che:

- Rb, K, B, P e Cs presentano valori inferiori a 10
- Na, Mg, Se, Tl, Fe, Ag, Zn, Zr, Cu, Ca, Li, Ba, Ge, Sr, Cd, Sn e U (con Te e Pd, quando quantificabili nelle bacche) hanno valori compresi tra 10 e 100
- Hg, Eu, Th, Mn, Al (insieme a Bi e Be quando quantificabili) mostrano un rapporto F/B inferiore a 200
- Ga, As, Sb, le REEs eccetto Eu (e Pb quando quantificabile) presentano valori superiori a 200 (e mediamente pari a 2656 per l'Sb).

Valori bassi del rapporto F/B indicano che foglie e bacche presentano livelli di concentrazione paragonabili: sono elementi che vengono selettivamente traslocati in gran parte anche verso i grappoli (es. K, B, P) e corrispondono infatti agli elementi la cui concentrazione nelle foglie cala durante la stagione vegetativa (cap. 4.5.3).

Hg e Sb sono caratterizzati da valori elevati di TF-foglia ma solo una piccola frazione dell'elemento assorbito viene accumulata a livello delle bacche.

Carini e Lombi (1997) riportano in vite valori del rapporto foglia/bacca per i radioisotopi  $^{134}\text{Cs}$  e  $^{85}\text{Sr}$  simili a quelli riscontrati nel presente studio.

Ga, As e le terre rare sono probabilmente assorbite in scarsa quantità (soprattutto su suolo basico, Tab. 4.8-5) o stoccate a livello delle radici e trasferite con difficoltà a livello delle foglie e solo in minima parte verso le bacche.

**Tab. 4.8-3 Rapporto tra i contenuti nella foglia e nelle bacche (rapporto F/B) calcolato per ogni vigneto ed elemento minerale**

vigneto	rapporto Foglia/Bacca										
	beltrami	merli	zanetti	flessati	gianordoli	brugnara	miori	baldessari	folgheraiter	SM	MT
Ag	18	73	111	47	23	34	86	25	80	17	15
Al	125	218	190	134	247	68	213	332	262	114	89
As	184	1619	204	3274	2083	75	255	156	164	104	118
Ba	63	80	58	63	87	88	71	59	75	53	57
Be	69	nc	163	nc	nc	nc	nc	116	nc	nc	nc
Bi	148	nc	171	180	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
Cd	53	84	67	104	99	206	80	49	110	46	40
Ce	207	203	368	374	258	120	292	593	328	169	128
Cs	2	8	5	8	5	7	21	7	8	15	3
Dy	347	138	982	220	193	122	223	865	187	132	120
Er	316	99	951	261	214	93	226	677	181	120	78
Eu	81	108	144	99	152	98	131	635	124	93	81
Ga	132	186	203	1850	241	78	202	399	249	142	115
Gd	422	164	1074	177	208	105	231	1083	499	182	111
Ge	53	59	69	125	64	47	56	164	61	43	31
Hg	108	123	86	89	96	152	83	122	120	77	111
Ho	323	112	967	150	170	111	188	787	167	122	95
La	303	236	544	397	290	118	315	798	351	179	137
Li	23	82	35	25	163	34	114	32	170	24	40
Nd	324	174	763	339	234	101	260	952	272	168	130
Pb	408	nc	nc	103	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
Pd	nc	26	nc	nc	35	nc	37	35	nc	nc	nc
Pr	298	204	686	405	264	152	280	918	321	184	136
Rb	2	2	2	3	2	2	2	4	3	2	1
Sb	1986	2599	2168	3010	2922	1315	2719	4186	4548	742	2842
Se	19	12	35	69	13	11	16	43	22	21	22
Sm	270	153	763	254	206	94	234	977	241	169	129
Sn	51	65	206	74	139	38	123	130	71	60	34
Sr	62	91	65	63	93	96	75	67	93	54	68
Te	29	23	29	nc	14	nc	41	34	nc	nc	nc
Th	82	152	157	209	198	98	230	221	201	106	72
Tl	16	33	24	27	17	38	63	29	27	42	30
Tm	251	435	806	405	140	140	610	656	125	64	58
U	59	79	102	132	139	36	107	138	98	75	84
Y	282	84	1083	199	172	102	195	784	151	104	83
Yb	204	96	815	289	217	107	105	445	97	108	73
Zr	26	28	60	47	74	12	36	111	63	33	24

vigneto	rapporto Foglia/Bacca										
	beltrami	merli	zanetti	flessati	gianordoli	brugnara	miori	baldessari	folgheraiter	SM	MT
B	3	3	4	4	3	6	3	7	5	3	3
Ca	53	69	55	53	74	74	57	61	77	47	59
Cu	55	58	78	100	49	59	48	54	69	47	36
Fe	46	35	28	110	23	28	41	41	33	29	21
K	4	4	4	4	5	4	4	6	4	3	3
Mg	19	19	25	23	18	24	13	19	41	21	30
Mn	112	144	109	227	277	170	162	142	167	154	154
Na	7	7	8	19	24	13	18	18	34	7	4
P	7	7	10	7	7	9	7	11	10	5	6
Zn	22	29	29	68	70	48	52	72	58	34	27

E' possibile in genere osservare una correlazione di segno positivo tra il TF-foglia e il TF-bacca per la maggior parte degli elementi. La Tab. 4.8-4 mostra i valori degli r di correlazione di Pearson ottenuti per gli elementi per i quali i 2 parametri considerati sono risultati significativamente correlati.

L'esistenza di una buona correlazione indica che nonostante alcuni elementi possano essere traslocati in modo caratteristico e quantitativamente differente verso le foglie o verso le bacche (es.

Sb, Rb...), tuttavia, per la maggior parte degli elementi, la frazione stoccata nelle 2 porzioni è probabilmente proporzionale alla quantità totale di elemento assorbita. Questo non si verifica per alcuni elementi tra cui Al, Cd, Ga, Li, Se, Tm, U, Yb e Zr.

**Tab. 4.8-4 Valori di r di correlazione di Pearson tra TF-bacca e TF-foglia per gli elementi in genere quantificabili nelle bacche. Dove non riportati, non si ha una correlazione statisticamente significativa**

elemento	r	elemento	r
Ag	0.71	Mg	0.95
Al		Mn	0.87
As	0.74	Na	0.78
B	0.87	Nd	0.69
Ba	0.95	P	0.82
Ca	1.00	Pr	0.77
Cd		Rb	0.78
Ce	0.66	Sb	0.73
Cs	0.77	Se	
Cu	0.96	Sm	0.67
Dy	0.82	Sn	0.84
Er	0.69	Sr	0.98
Eu	0.71	Th	0.77
Fe	0.63	Tl	0.93
Ga		Tm	
Gd	0.74	U	
Hg	0.90	Y	0.89
Ho	0.81	Yb	
K	0.92	Zn	0.67
La	0.87	Zr	
Li			

Nelle Tabb. 4.8-5 e 4.8-6 sono riportati i valori medi di TF-foglia e TF-bacca su suoli acidi, calcarei e “moderatamente” calcarei e le differenze statistiche osservate al test ANOVA e al test HSD di Tukey per N diseguali ( $p < 0.05$ ).

I valori di TF-foglia risultano significativamente maggiori su suolo acido per Be, Sr, Ca e in genere per le REEs mentre risultano maggiori su suolo calcareo per Li, Th, W rispetto agli altri suoli e per Mn e Zn rispetto ai soli suoli acidi.

Il TF-bacca presenta caratteristiche simili con valori maggiori su suolo acido per Sr, Ca, Y e tendenzialmente per le altre REEs e valori superiori su suolo calcareo per Ga e Th rispetto agli altri suoli, e per Ge, K, Mn e Zn rispetto ai soli suoli acidi.

La mobilità e la disponibilità degli elementi minerali nel suolo è infatti influenzata dalle proprietà del suolo stesso e in particolare da pH, CSC, presenza di SO, calcare e argilla. Kiekens e Camerlynck (1982) hanno osservato che le piante cresciute su un suolo argilloso accumulano meno metalli pesanti di quelle situate su suoli sabbiosi. Inoltre, all’aumentare del pH e della CSC è stato evidenziato un minor assorbimento di metalli. In grano e segale, il TF del Cd sembra influenzato soprattutto dal contenuto di SO del suolo (Puschenreiter e Horak, 2000).

L’analisi della correlazione tra i valori di TF-bacca o TF-foglia e pH, contenuto in calcare totale, SO e CSC ha mostrato i risultati riportati in Tab. 4.8-7.

**Tab. 4.8-5 Valori di TF-foglia per i campioni prelevati su suolo acido, calcareo e “moderatamento” calcareo**

TF - foglia										
elemento	suolo acido (N=3)			suolo calcareo (N=4)			suolo "moderatamento" calcareo (N=4)			
	media	err.std.	sign.	media	err.std.	sign.	media	err.std.	sign.	sign. ANOVA
Ag	3.1E-01	8.5E-02		5.5E-01	1.7E-01		3.5E-01	1.9E-01		
Al	2.6E-03	6.5E-04		4.5E-03	3.8E-04		2.0E-03	3.9E-04		
As	2.6E-03	3.8E-04		4.3E-03	5.2E-04		4.2E-03	1.7E-03		
Au	4.0E-02	1.0E-02		3.5E-02	7.1E-03		3.6E-02	1.1E-02		
Ba	1.4E-01	4.4E-02		1.6E-01	4.3E-02		1.9E-01	7.2E-02		
Be	1.1E-02	3.2E-03	a	3.9E-03	4.8E-04	b	1.6E-03	2.0E-04	c	***
Bi	7.1E-03	3.2E-03		1.2E-02	1.8E-03		8.0E-03	2.3E-03		
Cd	1.9E-02	4.2E-03		1.5E-02	1.7E-03		2.6E-02	4.6E-03		
Ce	4.0E-03	1.1E-03		5.1E-03	5.0E-04		1.9E-03	3.6E-04		
Cr	5.8E-03	1.7E-03		5.6E-03	1.1E-03		6.6E-03	1.4E-03		
Cs	2.5E-03	2.0E-04		2.4E-03	5.3E-04		3.0E-03	6.9E-04		
Dy	2.1E-02	8.0E-03	a	2.8E-03	2.9E-04	b	1.4E-03	1.3E-04	b	***
Er	1.9E-02	7.9E-03	a	2.5E-03	3.4E-04	b	1.4E-03	1.1E-04	b	***
Eu	2.1E-02	1.9E-03	a	5.5E-03	7.6E-04	b	4.7E-03	1.2E-03	b	**
Ga	1.9E-03	4.2E-04		3.9E-03	3.6E-04		4.2E-03	2.6E-03		
Gd	2.5E-02	8.0E-03	a	3.6E-03	3.2E-04	b	1.8E-03	2.5E-04	b	***
Ge	6.8E-03	1.8E-03		6.8E-03	9.5E-04		6.2E-03	1.9E-03		
Hf	3.7E-02	1.4E-02		2.8E-02	7.7E-03		1.7E-02	5.7E-03		
Hg	1.1E+00	3.4E-01		1.2E+00	2.5E-01		1.6E+00	4.1E-01		
Ho	2.0E-02	8.2E-03	a	2.4E-03	3.4E-04	b	1.4E-03	9.4E-05	b	***
La	3.1E-02	2.1E-02	a	5.0E-03	2.4E-04	ab	2.2E-03	3.6E-04	b	**
Li	3.0E-03	5.1E-04	b	4.8E-03	3.2E-04	a	1.8E-03	1.1E-04	c	***
Nb	7.3E-03	4.4E-04		1.0E-02	1.9E-03		4.4E-03	2.8E-04		
Nd	1.7E-02	7.1E-03	a	4.4E-03	2.5E-04	ab	1.9E-03	3.6E-04	b	*
Ni	1.1E-01	5.9E-02		1.8E-02	1.9E-03		2.8E-02	1.1E-02		
Pb	7.2E-03	1.1E-03		8.7E-03	3.3E-03		5.0E-03	1.6E-03		
Pd	4.3E-02	5.4E-03		3.2E-02	6.4E-03		3.0E-02	9.6E-03		
Pr	1.7E-02	8.1E-03	a	4.9E-03	2.6E-04	ab	2.1E-03	3.9E-04	b	**
Rb	3.1E-02	2.1E-03		3.1E-02	7.5E-03		4.5E-02	4.4E-03		
Sb	2.2E-01	3.7E-02		6.3E-01	1.8E-01		3.8E-01	7.8E-02		
Se	5.5E-02	7.3E-03		6.3E-02	1.0E-02		1.6E-01	8.9E-02		
Sm	1.6E-02	4.9E-03	a	4.3E-03	3.7E-04	b	1.9E-03	3.4E-04	b	**
Sn	7.3E-02	3.7E-02		2.4E-01	4.8E-02		1.4E-01	8.7E-02		
Sr	2.2E+00	1.7E-01	a	3.3E-01	1.3E-01	b	6.5E-01	1.8E-01	ab	**
Ta	1.4E-01	6.4E-03		3.5E-01	1.5E-01		3.9E-01	1.4E-01		
Te	3.4E-02	1.1E-02		2.6E-02	5.8E-03		3.6E-02	1.1E-02		
Th	2.5E-03	1.9E-04	b	7.9E-03	1.3E-03	a	2.6E-03	5.5E-04	b	**
Tl	1.7E-02	3.0E-03		1.2E-02	3.0E-03		2.1E-02	4.9E-03		
Tm	1.3E-02	5.8E-03	a	2.3E-03	3.2E-04	b	1.4E-03	5.2E-05	b	***
U	2.0E-03	2.3E-04		3.0E-03	8.2E-04		2.2E-03	4.3E-04		
V	1.5E-03	1.9E-04		1.7E-03	1.6E-04		1.3E-03	2.5E-04		
W	5.3E-02	3.4E-03	b	1.3E-01	2.1E-02	a	6.3E-02	1.0E-02	b	**
Y	3.4E-02	1.4E-02	a	1.8E-03	2.9E-04	b	1.1E-03	5.3E-05	b	***
Yb	1.1E-02	4.8E-03	a	2.4E-03	3.5E-04	b	1.4E-03	7.3E-05	b	***
Zr	3.9E-02	1.4E-02		2.6E-02	5.8E-03		1.9E-02	6.7E-03		

TF - foglia										
elemento	suolo acido (N=3)			suolo calcareo (N=4)			suolo "moderatamento" calcareo (N=4)			
	media	err.std.	sign.	media	err.std.	sign.	media	err.std.	sign.	sign. ANOVA
B	8.0E-01	3.3E-01		1.5E+00	4.0E-01		1.5E+00	3.7E-01		
Ca	4.5E+00	6.1E-01	a	1.1E-01	1.1E-02	c	8.6E-01	4.9E-01	b	***
Co	1.8E-02	4.0E-03		2.6E-02	3.2E-03		2.4E-02	4.5E-03		
Cu	3.6E-01	9.2E-02		8.0E-01	3.8E-01		1.2E+00	3.6E-01		
Fe	3.1E-03	7.9E-04		4.6E-03	1.1E-03		5.3E-03	2.4E-03		
K	1.2E+00	1.4E-01		2.9E+00	7.9E-01		2.3E+00	3.9E-01		
Mg	3.6E-01	9.5E-02		1.3E-01	3.9E-02		2.0E-01	5.5E-02		
Mn	1.9E-01	2.0E-02	b	5.5E-01	8.3E-02	a	4.8E-01	6.5E-02	a	**
Mo	2.0E-01	5.9E-02		3.7E-01	4.8E-02		3.5E-01	1.1E-01		
Na	8.3E-02	1.2E-02		2.3E-01	1.4E-01		2.5E-01	1.4E-01		
P	1.7E+00	2.9E-02		2.2E+00	4.8E-01		2.9E+00	3.8E-01		
Zn	1.0E-01	3.5E-03	b	2.9E-01	6.2E-02	a	3.1E-01	4.9E-02	a	**

**Tab. 4.8-6 Valori di TF-bacca per i campioni prelevati su suolo acido, calcareo e “moderatamento” calcareo**

TF - bacca										
elemento	suolo acido (N=3)			suolo calcareo (N=4)			suolo "moderatamento" calcareo (N=4)			sign. ANOVA
	media	err.std.	sign.	media	err.std.	sign.	media	err.std.	sign.	
Ag	8.5E-03	2.1E-03		8.0E-03	1.6E-03		9.3E-03	3.5E-03		
Al	1.3E-05	3.7E-06		2.3E-05	2.6E-06		1.8E-05	4.4E-06		
As	1.4E-05	2.1E-06		2.5E-05	1.1E-05		3.8E-05	2.9E-05		
Ba	2.3E-03	6.7E-04		2.6E-03	9.7E-04		2.6E-03	7.6E-04		
Be	9.1E-05	2.2E-05		nc	---		nc	---		
Bi	6.1E-05	9.8E-06		nc	---		5.8E-05	---		
Cd	3.4E-04	7.4E-05		2.1E-04	5.5E-05		3.0E-04	9.1E-05		
Ce	1.0E-05	4.1E-08		2.2E-05	3.7E-06		1.1E-05	3.2E-06		
Cs	6.6E-04	1.9E-04		2.3E-04	8.6E-05		7.1E-04	3.0E-04		
Dy	2.8E-05	4.4E-06	a	1.8E-05	3.5E-06	a	9.5E-06	1.6E-06	b	*
Er	2.7E-05	4.4E-06		1.8E-05	4.4E-06		1.1E-05	3.3E-06		
Eu	1.4E-04	5.4E-05		5.1E-05	1.1E-05		4.8E-05	1.5E-05		
Ga	8.6E-06	1.9E-06	b	2.0E-05	1.1E-06	a	1.1E-05	2.2E-06	b	*
Gd	2.7E-05	3.2E-06		1.6E-05	3.7E-06		1.3E-05	2.6E-06		
Ge	7.6E-05	6.6E-06	b	1.2E-04	1.2E-05	a	9.7E-05	8.9E-06	ab	*
Hg	1.0E-02	2.3E-03		1.2E-02	1.6E-03		1.5E-02	4.5E-03		
Ho	2.8E-05	4.8E-06	a	1.8E-05	3.7E-06	ab	1.1E-05	1.8E-06	b	*
La	4.6E-05	2.2E-05	a	2.0E-05	2.9E-06	ab	1.1E-05	2.6E-06	b	*
Li	1.0E-04	2.0E-05		9.0E-05	5.0E-05		4.3E-05	1.2E-05		
Nd	2.2E-05	4.5E-06		2.1E-05	3.3E-06		1.2E-05	3.1E-06		
Pb	1.7E-05	1.2E-06		nc	---		4.4E-05	---		
Pd	1.4E-03	6.2E-05		1.2E-03	9.0E-05		1.2E-03	---		
Pr	2.4E-05	5.7E-06		2.1E-05	3.1E-06		1.0E-05	3.2E-06		
Rb	1.2E-02	1.2E-03		1.3E-02	2.3E-03		2.1E-02	3.4E-03		
Sb	8.7E-05	2.4E-05		2.3E-04	4.4E-05		1.9E-04	7.3E-05		
Se	1.8E-03	2.3E-04	a	3.6E-03	5.2E-04	ab	5.7E-03	1.1E-03	b	*
Sm	2.3E-05	1.2E-06		2.2E-05	3.1E-06		1.3E-05	2.8E-06		
Sn	6.0E-04	1.9E-04		3.3E-03	8.0E-04		2.1E-03	1.1E-03		
Sr	3.4E-02	2.5E-03	a	4.1E-03	1.3E-03	b	7.8E-03	1.6E-03	b	**
Te	1.2E-03	4.1E-04		5.4E-04	8.5E-05		1.1E-03	---		
Th	1.9E-05	4.6E-06	b	4.7E-05	6.1E-06	a	1.9E-05	3.8E-06	b	*
Tl	8.4E-04	2.3E-04		3.5E-04	1.4E-04		8.9E-04	3.9E-04		
Tm	2.2E-05	4.9E-06		1.9E-05	1.0E-05		1.2E-05	4.6E-06		
U	2.1E-05	2.8E-06		3.3E-05	7.7E-06		2.5E-05	4.5E-06		
Y	4.6E-05	5.1E-06	a	1.5E-05	3.4E-06	b	8.9E-06	1.4E-06	b	**
Yb	2.2E-05	2.7E-06		2.3E-05	3.1E-06		1.1E-05	3.7E-06		
Zr	6.0E-04	3.8E-05		7.2E-04	2.1E-04		4.8E-04	5.3E-05		

TF - bacca										
elemento	suolo acido (N=3)			suolo calcareo (N=4)			suolo "moderatamento" calcareo (N=4)			sign. ANOVA
	media	err.std.	sign.	media	err.std.	sign.	media	err.std.	sign.	
B	1.6E-01	2.8E-02		4.0E-01	6.8E-02		4.0E-01	1.3E-01		
Ca	8.0E-02	7.4E-03	a	1.8E-03	3.3E-04	c	1.3E-02	6.4E-03	b	***
Cu	5.7E-03	1.5E-03		1.4E-02	6.4E-03		2.5E-02	1.1E-02		
Fe	8.3E-05	2.4E-05		1.3E-04	3.2E-05		1.2E-04	7.9E-06		
K	2.5E-01	1.0E-02	b	7.5E-01	1.5E-01	a	5.9E-01	6.9E-02	a	**
Mg	1.7E-02	3.2E-03		7.6E-03	3.7E-03		9.3E-03	3.5E-03		
Mn	1.6E-03	1.6E-04	b	3.5E-03	4.6E-04	a	2.4E-03	2.5E-04	ab	**
Na	8.3E-03	1.4E-03		1.1E-02	2.5E-03		1.4E-02	4.7E-03		
P	1.9E-01	1.7E-02	b	3.1E-01	5.5E-02	ab	3.9E-01	3.1E-02	a	*
Zn	3.0E-03	8.1E-04	b	6.7E-03	6.5E-04	a	5.9E-03	3.0E-04	a	*

**Tab. 4.8-7** Correlazione tra i valori di TF-bacca o TF-foglia ed alcune caratteristiche del suolo (pH, calcare totale, sostanza organica SO e capacità di scambio cationica CSC). Sono riportati gli r di correlazione di Pearson statisticamente significativi ( $p < 0.05$ )

elemento	TF -foglia			TF -bacca				
	pH	calcare	SO	CSC	pH	calcare	SO	CSC
Be	<b>-0.73</b>							
Ca	<b>-0.81</b>	<b>-0.99</b>			<b>-0.82</b>	<b>-0.99</b>		
Dy	<b>-0.81</b>	<b>-0.72</b>						
Er	<b>-0.80</b>	<b>-0.73</b>						
Eu	<b>-0.82</b>	<b>-0.70</b>						
Fe				<b>0.64</b>				<b>0.69</b>
Ga						<b>0.75</b>		
Gd	<b>-0.81</b>	<b>-0.70</b>						
Ge					<b>0.66</b>	<b>0.85</b>		
Ho	<b>-0.81</b>	<b>-0.74</b>						
K					<b>0.81</b>	<b>0.81</b>		
La	<b>-0.78</b>				<b>-0.66</b>			<b>-0.69</b>
Mg		<b>-0.73</b>				<b>-0.64</b>		
Mn	<b>0.86</b>	<b>0.77</b>			<b>0.76</b>	<b>0.83</b>		
Na								<b>0.72</b>
Nd	<b>-0.72</b>							
Ni	<b>-0.75</b>	<b>-0.66</b>						
P					<b>0.68</b>			
Pr	<b>-0.70</b>							
Sb						<b>0.61</b>		
Se					<b>0.71</b>		<b>-0.69</b>	
Sm	<b>-0.73</b>							
Sn		<b>0.61</b>		<b>0.67</b>	<b>0.62</b>	<b>0.80</b>		
Sr	<b>-0.77</b>	<b>-0.86</b>			<b>-0.82</b>	<b>-0.90</b>		
Th						<b>0.64</b>		
Tm	<b>-0.76</b>	<b>-0.70</b>						
W		<b>0.63</b>						
Y	<b>-0.86</b>	<b>-0.80</b>			<b>-0.76</b>	<b>-0.63</b>		
Yb	<b>-0.74</b>	<b>-0.69</b>						
Zn	<b>0.79</b>	<b>0.69</b>			<b>0.79</b>	<b>0.79</b>		<b>0.62</b>

I suoli in studio sono molto simili dal punto di vista tessiturale, conseguentemente questo parametro non è stato inserito nell'analisi statistica. I valori dei fattori di trasferimento sono risultati scarsamente correlati a SO e CSC del suolo, questo è probabilmente dovuto al basso numero di suoli studiati che peraltro non presentano una sufficiente variabilità per questi parametri (Tab. 4.2-4). Sono invece state riscontrate numerose correlazioni significative tra TF-foglia o TF-bacca con pH e calcare totale del suolo. In particolare i valori di TF-foglia di Be, Ca, Ni, Sr, REEs risultano negativamente correlati con pH e calcare totale. Come già osservato nel cap. 4.5 il Be e soprattutto le REEs risultano più mobili in suoli acidi e sono quindi più facilmente assorbibili in maggiore quantità. Ca e Sr presentano valori di TF-foglia particolarmente elevati su suolo acido o povero in carbonati rispetto ai suoli alcalini (Tab. 4.8-5). Le elevate concentrazioni di Ca nei suoli calcarei determinano infatti una drastica riduzione dei valori di TF. Il TF-foglia di Mn, Sn e Zn risulta invece positivamente correlato con pH e calcare. La pianta tende infatti a limitare l'assorbimento o la traslocazione verso le porzioni epigee di elementi potenzialmente tossici (se presenti in eccesso) in condizioni di maggior disponibilità come nel caso di suoli acidi dove questi elementi sono più

mobili. Questo conferma le osservazioni di Lübben (1993) che ha riscontrato TF minori per vari metalli pesanti su suoli contaminati rispetto a zone non inquinate.

Il TF-bacca, oltre alle relazioni già discusse per le foglie, presenta una correlazioni positiva tra Ge, Se, K, P e pH e tra Ga, Ge, K, Sb, Th e calcare totale.

#### 4.8.1. Variazione dei TF durante la stagione vegetativa

Il TF è stato calcolato per tutti i campioni di bacche e foglie raccolte durante la stagione vegetativa nei vigneti SM e MT. E' stata poi quantificata la variazione del fattore di trasferimento durante la stagione mediante il rapporto tra il TF del punto finale rispetto al punto iniziale di prelievo con la formula sotto indicata:

TF-foglia  $f_i$  = TF-foglia dell'ultimo punto di prelievo / TF-foglia del primo punto di prelievo

TF-bacca  $f_i$  = TF-bacca dell'ultimo punto di prelievo / TF-bacca del primo punto di prelievo

I dati sono indicati nelle tabelle 4.8-8 e 4.8-9.

**Tab. 4.8-8 Valori di TF-bacca calcolati per tutte le date di campionamento durante lo sviluppo e la maturazione delle bacche nei vigneti SM e MT e rapporto tra valore finale e iniziale del periodo studiato (TF-bacca  $f_i$ )**

vigneto gg dall'invasiatura	TF-bacca											TF-bacca $f_i$
	-35	-21	-7	7	15	21	28	35	41	49	56	
Ag	2.6E-03	2.9E-03	4.1E-03	4.3E-03	4.4E-03	4.2E-03	4.6E-03	4.6E-03	5.2E-03	4.4E-03	5.2E-03	2.0
Al	1.2E-05	2.2E-05	3.1E-05	2.8E-05	3.0E-05	3.1E-05	3.0E-05	2.8E-05	3.1E-05	2.5E-05	2.9E-05	2.3
As	1.3E-05	1.3E-05	3.7E-05	2.8E-05	5.4E-05	3.8E-05	4.5E-05	3.9E-05	5.6E-05	4.8E-05	6.8E-05	5.3
Ba	7.7E-03	8.1E-03	9.9E-03	6.0E-03	5.7E-03	5.7E-03	5.5E-03	4.6E-03	6.1E-03	5.3E-03	6.4E-03	0.8
Cd	3.4E-04	2.5E-04	4.3E-04	2.8E-04	3.4E-04	3.3E-04	3.0E-04	2.6E-04	4.7E-04	3.9E-04	3.7E-04	1.1
Ce	4.1E-06	1.4E-05	2.6E-05	2.2E-05	2.3E-05	2.4E-05	2.8E-05	2.2E-05	2.6E-05	2.0E-05	2.7E-05	6.5
Cs	4.2E-05	4.0E-05	6.1E-05	5.7E-05	6.7E-05	7.0E-05	6.2E-05	6.9E-05	7.5E-05	7.2E-05	7.4E-05	1.8
Dy	9.6E-06	1.7E-05	3.8E-05	2.3E-05	2.6E-05	2.3E-05	2.6E-05	2.1E-05	2.4E-05	2.1E-05	2.5E-05	2.6
Er	1.4E-05	2.1E-05	5.5E-05	3.1E-05	2.6E-05	2.8E-05	3.2E-05	3.0E-05	2.8E-05	2.5E-05	2.6E-05	1.8
Eu	1.1E-04	1.2E-04	1.6E-04	9.5E-05	8.7E-05	8.3E-05	8.7E-05	7.8E-05	8.9E-05	7.8E-05	1.0E-04	1.0
Ga	6.0E-06	8.3E-06	2.0E-05	1.6E-05	1.8E-05	1.9E-05	1.8E-05	1.7E-05	1.8E-05	1.5E-05	1.7E-05	2.9
Gd	1.1E-05	1.8E-05	3.1E-05	2.4E-05	2.4E-05	2.2E-05	2.4E-05	2.5E-05	2.4E-05	2.1E-05	2.5E-05	2.4
Ge	1.6E-04	1.3E-04	1.1E-04	1.7E-04	1.9E-04	1.7E-04	1.4E-04	1.4E-04	1.5E-04	1.9E-04	2.0E-04	1.2
Hg	3.7E-03	4.2E-03	8.1E-03	8.2E-03	1.1E-02	9.2E-03	9.0E-03	9.0E-03	1.2E-02	9.3E-03	1.1E-02	3.1
Ho	1.4E-05	1.6E-05	5.3E-05	2.5E-05	3.1E-05	2.2E-05	3.3E-05	2.6E-05	2.3E-05	2.8E-05	2.8E-05	1.9
La	5.5E-06	1.2E-05	2.6E-05	2.1E-05	2.3E-05	2.2E-05	2.6E-05	2.2E-05	2.2E-05	1.9E-05	2.2E-05	3.9
Li	5.7E-05	6.8E-05	1.3E-04	1.5E-04	1.8E-04	1.8E-04	1.8E-04	1.9E-04	2.0E-04	2.1E-04	2.1E-04	3.7
Nd	9.1E-06	1.7E-05	3.0E-05	2.8E-05	2.6E-05	2.7E-05	3.1E-05	2.8E-05	2.6E-05	2.4E-05	2.8E-05	3.1
Pr	5.8E-06	1.4E-05	2.6E-05	2.5E-05	2.7E-05	2.7E-05	2.8E-05	3.4E-05	2.5E-05	2.2E-05	2.5E-05	4.3
Rb	4.7E-03	4.7E-03	6.1E-03	6.4E-03	7.0E-03	6.9E-03	7.2E-03	7.8E-03	8.0E-03	7.6E-03	8.1E-03	1.7
Sb	8.3E-05	8.5E-05	1.4E-04	1.2E-04	1.5E-04	1.2E-04	1.5E-04	1.3E-04	1.5E-04	1.3E-04	1.6E-04	1.9
Se	2.7E-03	1.9E-03	3.9E-03	2.7E-03	3.5E-03	2.2E-03	3.8E-03	3.8E-03	4.2E-03	3.9E-03	4.4E-03	1.6
Sm	1.1E-05	1.8E-05	3.4E-05	2.6E-05	2.8E-05	3.0E-05	3.0E-05	2.6E-05	2.6E-05	2.4E-05	2.9E-05	2.6
Sn	3.1E-03	2.7E-03	2.8E-03	3.4E-03	4.0E-03	2.7E-03	2.7E-03	2.4E-03	2.1E-03	3.0E-03	2.9E-03	0.9
Sr	5.7E-03	5.8E-03	7.8E-03	4.2E-03	4.0E-03	4.0E-03	3.8E-03	3.4E-03	4.3E-03	3.6E-03	4.4E-03	0.8
Th	5.2E-05	3.4E-05	8.7E-05	6.6E-05	6.1E-05	4.3E-05	6.4E-05	5.7E-05	5.7E-05	7.4E-05	5.4E-05	1.0
Tl	6.8E-05	6.8E-05	1.1E-04	7.4E-05	7.6E-05	7.7E-05	1.2E-04	1.3E-04	1.6E-04	1.7E-04	1.3E-04	2.0
Tm	4.0E-05	5.1E-05	7.8E-05	5.2E-05	7.3E-05	7.5E-05	6.4E-05	7.2E-05	6.4E-05	5.2E-05	6.6E-05	1.6
U	4.1E-06	2.0E-05	2.8E-05	2.3E-05	2.9E-05	2.1E-05	2.3E-05	2.4E-05	2.9E-05	2.2E-05	1.7E-05	4.0
Y	8.2E-06	1.6E-05	3.3E-05	2.3E-05	1.8E-05	2.1E-05	2.2E-05	2.1E-05	2.0E-05	1.6E-05	2.0E-05	2.4
Yb	2.2E-05	3.0E-05	6.2E-05	4.3E-05	4.1E-05	3.4E-05	4.0E-05	3.7E-05	3.2E-05	3.8E-05	4.7E-05	2.1
Zr	3.5E-04	7.8E-04	8.2E-04	3.8E-04	5.0E-04	6.6E-04	4.3E-04	7.7E-04	4.4E-04	4.8E-04	5.0E-04	1.4

(continua)



Tab 4.8-8 (continua)

vigneto	TF-bacca											vigneto SM
gg dall'invaiaatura	-35	-21	-7	7	15	21	28	35	41	49	56	TF-bacca $f_i$
B	1.2E-01	1.3E-01	1.7E-01	1.6E-01	1.7E-01	1.6E-01	1.8E-01	1.9E-01	2.1E-01	2.0E-01	2.1E-01	1.8
Ca	3.9E-03	3.8E-03	5.2E-03	2.7E-03	2.8E-03	2.4E-03	2.5E-03	2.1E-03	2.9E-03	2.3E-03	2.9E-03	0.7
Cu	6.1E-03	4.8E-03	6.7E-03	6.2E-03	6.4E-03	6.3E-03	7.1E-03	7.1E-03	8.4E-03	7.1E-03	8.2E-03	1.3
Fe	1.0E-04	8.6E-05	1.3E-04	1.0E-04	1.0E-04	8.6E-05	9.4E-05	8.6E-05	1.1E-04	9.1E-05	1.2E-04	1.2
K	2.6E-01	2.6E-01	3.5E-01	4.0E-01	4.2E-01	4.2E-01	4.5E-01	4.8E-01	5.1E-01	4.9E-01	5.1E-01	2.0
Mg	3.7E-03	3.5E-03	4.4E-03	2.9E-03	3.0E-03	2.9E-03	2.9E-03	2.8E-03	3.3E-03	2.9E-03	3.3E-03	0.9
Mn	5.2E-03	4.7E-03	5.8E-03	3.5E-03	3.4E-03	3.2E-03	3.1E-03	2.8E-03	3.7E-03	3.0E-03	3.5E-03	0.7
Na	2.7E-03	3.0E-03	4.2E-03	6.1E-03	6.1E-03	6.6E-03	6.7E-03	6.8E-03	6.9E-03	7.4E-03	7.6E-03	2.8
P	3.7E-01	3.3E-01	4.1E-01	3.3E-01	3.7E-01	3.7E-01	3.8E-01	3.8E-01	4.8E-01	4.1E-01	5.0E-01	1.3
Zn	1.2E-02	1.0E-02	1.1E-02	5.5E-03	5.6E-03	4.9E-03	5.7E-03	5.5E-03	6.2E-03	5.7E-03	5.7E-03	0.5

vigneto	TF-bacca											vigneto MT	
gg dall'invaiaatura	-41	-26	-13	2	8	15	22	30	37	44	51	58	TF-bacca $f_i$
Ag	1.2E-03	1.4E-03	1.4E-03	1.8E-03	1.9E-03	2.1E-03	2.1E-03	2.1E-03	2.3E-03	2.3E-03	2.5E-03	2.6E-03	2.2
Al	1.1E-05	1.4E-05	1.8E-05	3.0E-05	2.1E-05	2.6E-05	2.5E-05	2.3E-05	3.2E-05	2.4E-05	3.4E-05	3.0E-05	2.7
As	2.5E-05	2.0E-05	2.0E-05	1.9E-05	1.8E-05	2.1E-05	1.8E-05	3.1E-05	2.5E-05	2.7E-05	2.8E-05	2.9E-05	1.2
Ba	3.7E-03	4.6E-03	4.1E-03	3.9E-03	3.2E-03	2.9E-03	2.7E-03	2.7E-03	2.5E-03	2.4E-03	2.8E-03	2.5E-03	0.7
Cd	5.1E-04	5.7E-04	5.6E-04	4.7E-04	4.9E-04	4.6E-04	4.5E-04	4.8E-04	4.8E-04	5.3E-04	4.8E-04	6.3E-04	1.2
Ce	4.0E-06	8.8E-06	1.3E-05	2.3E-05	2.7E-05	2.5E-05	2.2E-05	1.9E-05	2.7E-05	2.2E-05	2.9E-05	2.5E-05	6.3
Cs	9.2E-04	9.1E-04	1.1E-03	1.3E-03	1.3E-03	1.4E-03	1.4E-03	1.5E-03	1.6E-03	1.6E-03	1.5E-03	2.0E-03	2.2
Dy	4.9E-06	7.1E-06	1.6E-05	2.3E-05	2.1E-05	2.0E-05	1.7E-05	1.5E-05	2.2E-05	1.7E-05	2.3E-05	2.3E-05	4.7
Er	7.9E-06	1.3E-05	1.4E-05	2.8E-05	2.1E-05	2.4E-05	1.9E-05	2.1E-05	2.4E-05	1.9E-05	3.0E-05	2.4E-05	3.1
Eu	7.0E-05	9.3E-05	8.9E-05	8.8E-05	7.9E-05	7.5E-05	6.4E-05	6.9E-05	7.1E-05	6.1E-05	7.4E-05	6.2E-05	0.9
Ga	5.4E-06	7.5E-06	1.0E-05	1.4E-05	1.2E-05	1.6E-05	1.6E-05	1.3E-05	1.9E-05	1.3E-05	1.7E-05	1.7E-05	3.1
Gd	8.4E-06	1.3E-05	1.5E-05	2.8E-05	2.1E-05	2.2E-05	2.1E-05	2.2E-05	2.6E-05	2.2E-05	3.2E-05	2.3E-05	2.7
Ge	1.7E-04	1.2E-04	2.3E-04	1.8E-04	1.9E-04	1.2E-04	1.4E-04	1.4E-04	1.4E-04	1.8E-04	1.5E-04	2.0E-04	1.2
Hg	1.9E-03	2.6E-03	5.0E-03	4.2E-03	3.9E-03	3.5E-03	3.8E-03	4.6E-03	4.5E-03	4.3E-03	5.3E-03	4.6E-03	2.5
Ho	1.2E-05	1.3E-05	2.2E-05	2.6E-05	2.3E-05	2.3E-05	1.7E-05	1.8E-05	2.0E-05	1.7E-05	3.1E-05	2.3E-05	2.0
La	4.8E-06	8.0E-06	1.4E-05	2.1E-05	2.1E-05	2.0E-05	2.3E-05	1.7E-05	2.5E-05	1.9E-05	2.5E-05	2.3E-05	4.8
Li	1.9E-05	2.0E-05	2.2E-05	3.1E-05	3.2E-05	3.7E-05	3.9E-05	3.8E-05	4.5E-05	4.2E-05	4.8E-05	4.7E-05	2.5
Nd	7.7E-06	9.2E-06	1.7E-05	2.6E-05	2.5E-05	2.7E-05	2.5E-05	2.2E-05	3.3E-05	2.9E-05	3.1E-05	2.8E-05	3.6
Pr	4.8E-06	8.8E-06	1.8E-05	2.4E-05	2.3E-05	2.4E-05	2.4E-05	2.0E-05	3.0E-05	2.4E-05	2.8E-05	2.7E-05	5.7
Rb	2.0E-02	2.1E-02	2.3E-02	2.5E-02	2.5E-02	2.6E-02	2.6E-02	2.7E-02	3.0E-02	2.8E-02	2.7E-02	3.5E-02	1.7
Sb	3.8E-05	2.5E-05	3.5E-05	3.9E-05	4.4E-05	5.0E-05	4.6E-05	5.5E-05	6.7E-05	6.7E-05	7.4E-05	6.9E-05	1.8
Se	1.0E-03	1.1E-03	1.4E-03	1.3E-03	1.4E-03	1.6E-03	1.4E-03	1.8E-03	1.6E-03	1.8E-03	2.3E-03	2.2E-03	2.2
Sm	6.9E-06	1.2E-05	1.8E-05	3.0E-05	2.5E-05	2.7E-05	2.5E-05	2.2E-05	3.0E-05	2.6E-05	3.1E-05	3.0E-05	4.4
Sn	1.8E-03	1.8E-03	2.3E-03	2.2E-03	2.5E-03	2.6E-03	2.8E-03	2.7E-03	3.0E-03	2.1E-03	2.9E-03	2.7E-03	1.5
Sr	4.0E-03	5.1E-03	4.5E-03	4.2E-03	3.5E-03	3.2E-03	3.0E-03	2.9E-03	2.8E-03	2.6E-03	3.3E-03	2.7E-03	0.7
Th	1.6E-05	2.0E-05	3.0E-05	4.1E-05	4.1E-05	3.8E-05	4.5E-05	3.9E-05	4.7E-05	3.6E-05	4.6E-05	4.0E-05	2.6
Tl	1.8E-04	2.0E-04	2.2E-04	2.5E-04	2.7E-04	2.8E-04	2.6E-04	3.6E-04	3.3E-04	3.5E-04	3.4E-04	4.1E-04	2.3
Tm	2.8E-05	3.5E-05	3.3E-05	4.7E-05	3.9E-05	4.7E-05	4.5E-05	3.4E-05	4.9E-05	3.7E-05	4.8E-05	4.6E-05	1.7
U	1.2E-05	9.9E-06	1.8E-05	1.6E-05	1.6E-05	1.9E-05	1.6E-05	1.9E-05	2.2E-05	1.8E-05	1.8E-05	2.0E-05	1.6
Y	4.5E-06	6.4E-06	1.1E-05	1.8E-05	1.5E-05	1.4E-05	1.1E-05	1.3E-05	1.4E-05	1.2E-05	1.8E-05	1.5E-05	3.2
Yb	4.2E-06	1.4E-05	1.9E-05	3.3E-05	2.9E-05	4.3E-05	2.7E-05	2.6E-05	3.5E-05	2.2E-05	3.4E-05	2.3E-05	5.4
Zr	3.0E-04	4.3E-04	3.6E-04	5.8E-04	4.5E-04	4.1E-04	4.3E-04	5.1E-04	4.8E-04	3.2E-04	6.7E-04	3.8E-04	1.3

vigneto	TF-bacca											vigneto MT	
gg dall'invaiaatura	-41	-26	-13	2	8	15	22	30	37	44	51	58	TF-bacca $f_i$
B	1.8E-01	2.0E-01	2.0E-01	2.3E-01	2.4E-01	2.9E-01	3.0E-01	3.1E-01	3.4E-01	3.6E-01	3.9E-01	3.9E-01	2.2
Ca	7.6E-03	9.5E-03	8.2E-03	7.3E-03	5.8E-03	5.9E-03	5.0E-03	5.0E-03	4.9E-03	4.7E-03	5.5E-03	4.8E-03	0.6
Cu	3.0E-02	4.7E-02	4.0E-02	4.3E-02	4.0E-02	4.6E-02	4.4E-02	4.9E-02	5.2E-02	5.0E-02	5.7E-02	6.3E-02	2.1
Fe	1.1E-04	1.1E-04	9.4E-05	9.9E-05	9.2E-05	9.5E-05	8.9E-05	9.9E-05	1.0E-04	1.0E-04	1.2E-04	1.1E-04	1.0
K	2.8E-01	3.2E-01	3.2E-01	3.7E-01	4.2E-01	4.5E-01	4.7E-01	4.8E-01	5.1E-01	5.3E-01	5.5E-01	5.6E-01	2.0
Mg	6.4E-03	7.6E-03	7.4E-03	6.5E-03	5.7E-03	5.9E-03	5.5E-03	5.4E-03	5.5E-03	5.5E-03	6.0E-03	5.7E-03	0.9
Mn	3.0E-03	3.5E-03	3.2E-03	2.8E-03	2.2E-03	2.2E-03	2.0E-03	2.0E-03	2.0E-03	1.9E-03	2.2E-03	2.1E-03	0.7
Na	4.3E-03	4.4E-03	4.1E-03	5.3E-03	7.2E-03	8.2E-03	8.7E-03	8.4E-03	9.4E-03	8.9E-03	9.5E-03	1.0E-02	2.4
P	4.1E-01	4.4E-01	3.7E-01	4.0E-01	3.6E-01	4.1E-01	4.0E-01	4.4E-01	4.4E-01	4.4E-01	5.2E-01	4.6E-01	1.1
Zn	1.1E-02	1.2E-02	1.0E-02	8.3E-03	6.6E-03	7.3E-03	6.0E-03	6.3E-03	6.2E-03	6.1E-03	8.2E-03	6.9E-03	0.6

**Tab. 4.8-9 Valori di TF calcolati per le foglie prelevate durante la stagione vegetativa nei vigneti SM e MT e rapporto tra valore finale e iniziale del periodo studiato (TF-foglia  $f_i$ )**

vigneto gg dall'invaiaitura	TF-foglia vigneto SM							TF-foglia vigneto MT						
	-70	-53	-21	7	41	68	TF-foglia $f_i$	-69	-55	-26	2	37	62	TF-foglia $f_i$
Ag	4.0E-02	2.2E-02	7.0E-02	7.4E-02	7.1E-02	8.0E-02	2.0	1.4E-02	9.0E-03	1.7E-02	3.9E-02	3.9E-02	4.7E-02	3.5
Al	6.4E-04	1.2E-03	3.3E-03	3.6E-03	3.2E-03	3.9E-03	6.2	1.9E-04	4.8E-04	1.8E-03	2.9E-03	2.2E-03	3.5E-03	18.4
As	8.6E-04	1.7E-03	3.4E-03	7.3E-03	4.6E-03	5.7E-03	6.7	4.4E-03	1.4E-03	3.4E-03	2.7E-03	1.7E-03	2.6E-03	0.6
Au	6.4E-02	4.0E-02	2.7E-02	3.4E-02	3.5E-02	4.6E-02	0.7	6.0E-02	2.7E-02	2.5E-02	4.2E-02	5.4E-02	7.2E-02	1.2
Ba	6.5E-02	1.1E-01	1.7E-01	2.2E-01	2.6E-01	3.0E-01	4.6	3.6E-02	7.0E-02	1.0E-01	1.3E-01	1.6E-01	1.9E-01	5.2
Be	3.6E-04	4.5E-04	2.0E-03	2.1E-03	2.0E-03	2.6E-03	7.2	1.0E-04	2.3E-04	9.6E-04	1.7E-03	1.3E-03	2.0E-03	20.5
Bi	3.5E-03	6.6E-03	5.4E-03	7.1E-03	7.4E-03	9.3E-03	2.6	9.8E-04	1.4E-03	1.9E-03	2.8E-03	3.1E-03	4.3E-03	4.4
Cd	7.3E-03	1.4E-02	1.2E-02	1.5E-02	1.5E-02	1.7E-02	2.3	9.5E-03	1.2E-02	1.3E-02	2.0E-02	2.1E-02	2.5E-02	2.7
Ce	2.9E-04	4.4E-04	3.7E-03	4.6E-03	4.0E-03	4.5E-03	15.5	1.1E-04	2.9E-04	1.6E-03	3.7E-03	3.1E-03	4.2E-03	38.1
Cr	3.2E-03	4.7E-03	7.8E-03	1.0E-02	5.1E-03	7.2E-03	2.2	4.1E-03	3.1E-03	6.4E-03	1.2E-02	5.8E-03	8.6E-03	2.1
Cs	5.3E-04	4.2E-04	1.1E-03	1.2E-03	1.1E-03	1.5E-03	2.8	8.6E-03	4.6E-03	4.3E-03	4.1E-03	3.8E-03	3.9E-03	0.5
Dy	4.8E-04	7.1E-04	2.9E-03	3.4E-03	3.0E-03	3.8E-03	7.9	1.5E-04	3.8E-04	1.3E-03	2.3E-03	1.9E-03	2.9E-03	18.4
Er	5.5E-04	7.5E-04	2.9E-03	3.4E-03	2.9E-03	3.7E-03	6.8	1.6E-04	3.8E-04	1.4E-03	2.2E-03	1.9E-03	2.7E-03	16.6
Eu	1.3E-03	2.4E-03	5.6E-03	6.8E-03	7.3E-03	7.9E-03	6.1	9.8E-04	2.1E-03	4.1E-03	6.0E-03	6.3E-03	7.9E-03	8.0
Ga	4.4E-04	8.2E-04	2.8E-03	3.8E-03	2.9E-03	3.3E-03	7.4	1.4E-04	3.6E-04	1.4E-03	2.9E-03	1.9E-03	2.6E-03	19.1
Gd	4.6E-04	6.5E-04	3.5E-03	4.3E-03	3.7E-03	4.3E-03	9.4	2.0E-04	4.1E-04	1.6E-03	3.1E-03	2.7E-03	3.7E-03	18.6
Ge	1.5E-03	1.8E-03	3.7E-03	4.5E-03	4.0E-03	4.5E-03	2.9	1.0E-03	1.7E-03	3.0E-03	4.4E-03	3.8E-03	5.1E-03	5.0
Hf	2.6E-03	4.3E-03	1.3E-02	1.6E-02	1.3E-02	1.6E-02	6.0	1.3E-03	1.9E-03	8.1E-03	1.4E-02	1.1E-02	1.5E-02	11.4
Hg	5.4E-02	2.2E-01	5.6E-01	5.3E-01	7.9E-01	7.9E-01	14.6	3.0E-02	1.2E-01	3.0E-01	3.4E-01	4.9E-01	6.0E-01	19.7
Ho	4.8E-04	6.8E-04	2.7E-03	3.2E-03	2.9E-03	3.7E-03	7.7	1.4E-04	3.7E-04	1.3E-03	2.1E-03	1.8E-03	2.7E-03	19.0
La	3.3E-04	4.5E-04	3.6E-03	4.4E-03	3.8E-03	4.4E-03	13.1	1.4E-04	3.5E-04	1.6E-03	3.5E-03	2.9E-03	4.1E-03	29.0
Li	1.5E-03	2.3E-03	4.0E-03	4.5E-03	5.4E-03	9.1E-03	6.0	3.2E-04	5.0E-04	1.3E-03	1.7E-03	1.6E-03	2.8E-03	8.8
Nb	6.8E-03	4.2E-03	1.0E-02	1.0E-02	9.1E-03	1.2E-02	1.7	2.2E-03	1.6E-03	3.4E-03	4.9E-03	4.2E-03	6.7E-03	3.1
Nd	3.3E-04	4.6E-04	3.7E-03	4.6E-03	4.0E-03	4.5E-03	13.9	1.5E-04	3.3E-04	1.7E-03	3.7E-03	3.1E-03	4.2E-03	28.8
Ni	1.4E-02	1.1E-02	1.3E-02	1.7E-02	1.9E-02	2.0E-02	1.5	1.2E-02	7.7E-03	1.0E-02	1.2E-02	1.2E-02	1.5E-02	1.3
Pb	6.3E-04	1.1E-03	1.3E-03	1.6E-03	1.6E-03	1.9E-03	3.0	2.3E-04	4.0E-04	6.1E-04	9.1E-04	7.4E-04	1.0E-03	4.5
Pd	1.1E-03	4.0E-03	1.1E-02	1.8E-02	9.9E-03	1.3E-02	11.7	4.8E-04	4.8E-04	7.1E-03	1.1E-02	8.9E-03	1.4E-02	28.9
Pr	3.2E-04	4.4E-04	3.9E-03	4.8E-03	4.2E-03	4.7E-03	14.9	1.3E-04	3.2E-04	1.7E-03	3.8E-03	3.2E-03	4.4E-03	34.6
Rb	4.6E-02	2.3E-02	1.8E-02	1.8E-02	1.5E-02	1.4E-02	0.3	2.0E-01	1.1E-01	6.8E-02	5.6E-02	3.0E-02	2.6E-02	0.1
Sb	3.7E-02	7.0E-02	8.0E-02	6.6E-02	6.7E-02	7.4E-02	2.0	8.9E-02	6.2E-02	8.2E-02	1.5E-01	1.4E-01	1.2E-01	1.4
Se	5.4E-02	8.5E-02	7.6E-02	1.2E-01	9.5E-02	8.6E-02	1.6	3.0E-02	4.4E-02	5.4E-02	7.0E-02	6.0E-02	4.1E-02	1.4
Sm	3.6E-04	5.1E-04	3.9E-03	4.7E-03	4.0E-03	4.6E-03	12.8	1.5E-04	3.5E-04	1.6E-03	3.8E-03	3.1E-03	4.3E-03	27.7
Sn	4.0E-03	1.2E-02	8.2E-02	1.1E-01	1.0E-01	1.1E-01	28.9	3.2E-03	3.2E-03	2.6E-02	8.6E-02	9.1E-02	1.2E-01	37.4
Sr	5.4E-02	9.6E-02	1.4E-01	1.7E-01	1.9E-01	2.2E-01	4.1	4.3E-02	8.4E-02	1.3E-01	1.6E-01	1.8E-01	2.2E-01	5.1
Ta	9.8E-01	9.7E-01	1.1E+00	8.4E-01	9.5E-01	1.0E+00	1.1	1.3E+00	9.3E-01	9.0E-01	7.5E-01	9.3E-01	1.0E+00	0.8
Te	4.9E-03	1.1E-02	2.2E-02	2.5E-02	2.8E-02	3.1E-02	6.4	2.7E-03	4.8E-03	7.2E-03	1.4E-02	1.5E-02	2.1E-02	7.8
Th	4.4E-04	1.0E-03	3.5E-03	4.9E-03	4.4E-03	5.0E-03	11.3	1.2E-04	3.1E-04	1.6E-03	2.9E-03	2.5E-03	3.2E-03	27.4
Tl	4.3E-05	9.1E-04	3.1E-03	3.7E-03	3.9E-03	5.0E-03	115	5.5E-05	2.4E-03	5.7E-03	8.4E-03	9.2E-03	1.1E-02	204
Tm	6.2E-04	8.0E-04	2.5E-03	2.9E-03	2.6E-03	3.4E-03	5.5	2.3E-04	3.8E-04	1.3E-03	1.8E-03	1.6E-03	2.5E-03	10.7
U	7.2E-04	9.1E-04	1.9E-03	2.6E-03	2.2E-03	2.6E-03	3.6	4.1E-04	6.0E-04	1.3E-03	1.9E-03	1.7E-03	2.2E-03	5.5
V	3.5E-04	4.8E-04	1.5E-03	1.6E-03	1.5E-03	2.0E-03	5.8	5.3E-05	2.5E-04	8.8E-04	1.3E-03	1.1E-03	1.6E-03	30.9
W	3.8E-02	5.4E-02	8.7E-02	7.8E-02	1.0E-01	1.5E-01	4.0	1.5E-02	1.1E-02	3.6E-02	3.8E-02	4.0E-02	7.8E-02	5.0
Y	3.8E-04	5.3E-04	1.8E-03	2.0E-03	1.9E-03	2.3E-03	6.2	1.2E-04	2.6E-04	8.1E-04	1.2E-03	1.0E-03	1.6E-03	13.2
Yb	5.6E-04	8.4E-04	2.9E-03	3.2E-03	2.9E-03	3.7E-03	6.6	1.7E-04	4.2E-04	1.4E-03	2.0E-03	1.9E-03	2.8E-03	16.7
Zr	2.2E-03	3.9E-03	1.3E-02	1.5E-02	1.2E-02	1.5E-02	6.8	9.1E-04	1.6E-03	7.3E-03	1.3E-02	1.1E-02	1.3E-02	14.3

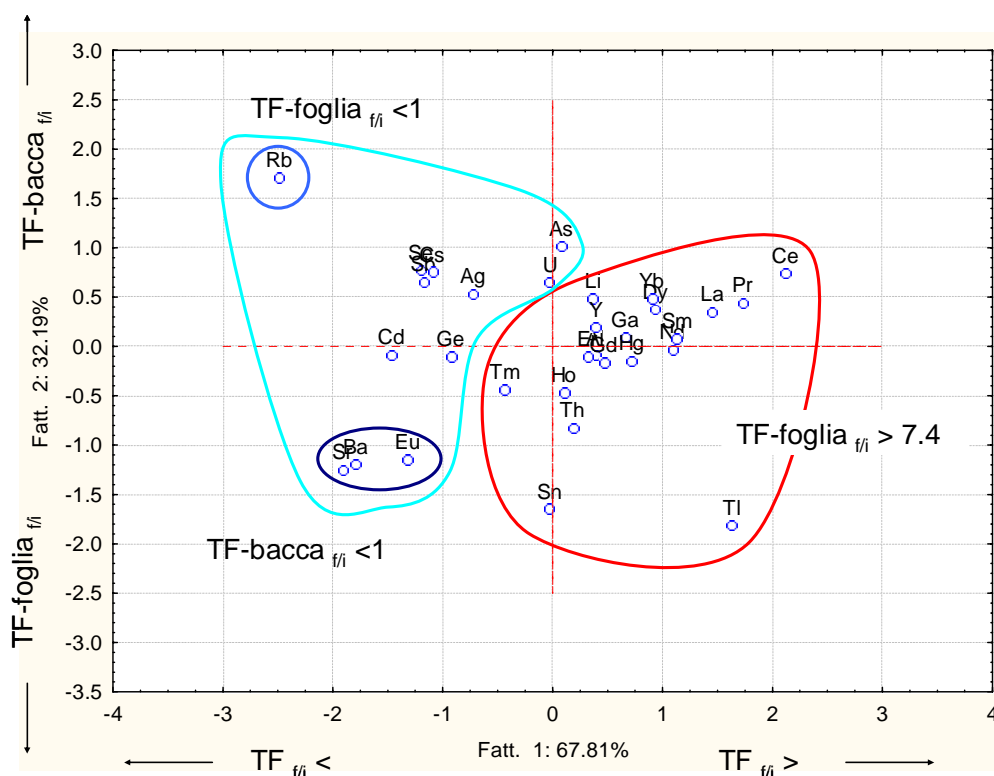
vigneto gg dall'invaiaitura	TF-foglia vigneto SM							TF-foglia vigneto MT						
	-70	-53	-21	7	41	68	TF-foglia $f_i$	-69	-55	-26	2	37	62	TF-foglia $f_i$
B	1.1E+00	9.8E-01	7.5E-01	5.0E-01	5.5E-01	5.4E-01	0.5	2.5E+00	1.8E+00	1.2E+00	9.3E-01	8.4E-01	8.7E-01	0.3
Ca	4.5E-02	7.3E-02	1.1E-01	9.8E-02	1.2E-01	1.4E-01	3.1	9.9E-02	1.4E-01	2.2E-01	2.4E-01	2.9E-01	4.0E-01	4.0
Co	5.7E-03	9.7E-03	1.5E-02	2.0E-02	2.3E-02	2.8E-02	4.9	4.2E-03	6.8E-03	1.2E-02	1.5E-02	1.8E-02	2.4E-02	5.6
Cu	5.1E-02	3.5E-02	2.7E-01	3.5E-01	2.9E-01	2.9E-01	5.7	3.3E-01	2.3E-01	8.7E-01	2.4E+00	1.7E+00	2.3E+00	7.0
Fe	2.0E-03	2.3E-03	3.0E-03	2.9E-03	2.6E-03	2.9E-03	1.5	1.7E-03	2.0E-03	2.3E-03	2.5E-03	2.2E-03	2.6E-03	1.5
K	1.9E+00	1.7E+00	1.5E+00	1.3E+00	1.3E+00	1.3E+00	0.7	2.8E+00	2.0E+00	1.6E+00	1.7E+00	1.2E+00	1.4E+00	0.5
Mg	2.7E-02	3.6E-02	5.1E-02	5.6E-02	5.8E-02	6.1E-02	2.2	5.8E-02	8.6E-02	1.2E-01	1.5E-01	1.6E-01	1.8E-01	3.0
Mn	1.3E-01	6.4E-01	4.6E-01	5.2E-01	4.7E-01	4.7E-01	3.5	1.2E-01	1.5E-01	3.2E-01	3.1E-01	2.9E-01	3.9E-01	3.1
Mo	3.8E-01	3.7E-01	2.9E-01	2.6E-01	2.4E-01	2.9E-01	0.7	1.4E-01	1.6E-01	1.4E-01	1.7E-01	1.5E-01	1.6E-01	1.2
Na	4.2E-02	4.1E-02	3.2E-02	4.3E-02	3.5E-02	4.2E-02	1.0	5.2E-02	3.9E-02	4.7E-02	5.7E-02	2.8E-02	4.7E-02	0.9
P	6.5E+00	4.0E+00	2.6E+00	2.1E+00	2.1E+00	1.8E+00	0.3	6.2E+00	3.6E+00	2.4E+00	2.5E+00	2.3E+00	1.5E+00	0.2
Zn	1.4E-01	1.5E-01	1.3E-01	1.4E-01	1.3E-01	1.2E-01	0.9	1.5E-01	1.1E-01	1.6E-01	1.7E-01	1.5E-01	1.6E-01	1.1

Nella successiva elaborazione statistica sono stati utilizzati i valori medi dei 2 vigneti dei rapporti TF-foglia  $f_i$  e TF-bacca  $f_i$ , dopo trasformazione logaritmica. Mediante una analisi PCCA è stato possibile raggruppare gli elementi in traccia in 2 gruppi (Fig. 4.8-4):

- gruppo 1: elementi As, U, Ag, Se, Cs, Sb, Ge, Cd, Rb, Sr, Ba e Eu. Sono gli elementi con valori medio-bassi dei rapporti TF-foglia  $f_i$  (inferiori a 7.4) e TF-bacca  $f_i$ . All'interno di questo gruppo è possibile effettuare un'ulteriore separazione: gli elementi con TF-foglia  $f_i < 1$  (Rb) e gli elementi con TF-bacca  $f_i < 1$  (Sr, Ba, Eu; Tabb. 4.8-8 e 4.8-9).

- gruppo 2: elementi Li, Ge, Hg, Cd, Al, Th, Sn, Tl e tutte le REEs eccetto Eu. Sono gli elementi con TF-foglia  $f_i > 7.4$ . Tra essi, il Tl presenta il maggior aumento di TF-foglia con contenuti fogliari finali più di 100 volte superiori agli iniziali.

**Fig. 4.8-4 Raggruppamento degli elementi minerali in traccia mediante Analisi delle Componenti Principali e Analisi di Classificazione effettuata utilizzando come parametri i valori medi di TF-bacca $f_i$  e TF-foglia  $f_i$  per ogni elemento.**



Questo conferma e riassume quanto già osservato nei cap. 4.5.3 e 4.7.5: la concentrazione di Rb cala nelle foglie durante la stagione vegetativa e questo è testimoniato da una diminuzione del TF-foglia e valori TF-foglia  $f_i$  inferiori a 1 mentre per gli altri elementi si ha un aumento, particolarmente elevato (con incrementi superiori a 10 volte) per Al, Ga, Hg, Sn, Th, Tl e le REEs eccetto Eu.

Ba, Eu e Sr si accumulano nella bacca solo prima dell'invasatura, conseguentemente il TF-bacca cala con l'avanzamento della maturazione. La concentrazione di altri elementi, come La, Ce e Pr aumenta più di 4 volte nel periodo esaminato.

Tra i principali elementi nutrienti, B, K, Na e P hanno un comportamento simile a quello del Rb: i contenuti fogliari calano durante la stagione vegetativa. Ca, Fe, Mg, Mn, e Zn presentano proprietà simili a Ba, Cd, Eu, Ge e Sr. Il Cu presenta caratteristiche intermedie tra i 2 gruppi.

## **4.9. STUDIO DELL'EFFETTO "ANNO"**

Il contenuto minerale della pianta e conseguentemente delle uve è influenzato dall'origine geologica, dalla composizione del suolo, da fattori genetici ma anche da fattori ambientali, eco-fisiologici variabili di anno in anno. Lo scopo di questa parte del lavoro consiste nel verificare se la composizione e il profilo minerale delle bacche e delle foglie raccolte nello stesso vigneto è significativamente diversa nelle differenti stagioni vegetative e soprattutto se questa variabilità sia superiore a quella esistente tra uve e foglie campionate in vigneti con caratteristiche pedologiche e climatiche differenti.

Gli studi di caratterizzazione dei vigneti (zonazione) richiedono normalmente dei piani sperimentali almeno quinquennali. Tuttavia, la durata triennale della presente ricerca, ha imposto di limitare la raccolta e analisi dei campioni a soli 2 anni. Le bacche e i lembi fogliari sono quindi stati campionati al momento della vendemmia sia nel 2006 che nel 2007 in 7 dei vigneti trentini studiati. Per quanto riguarda i campioni di bacche, per minimizzare le differenze compositive dovute semplicemente ad un diverso grado di maturazione delle uve, i dati sono stati normalizzati dividendo il contenuto di ogni elemento per il contenuto di solidi solubili totali del rispettivo campione. Per le foglie, si è cercato di ridurre la variabilità dovuta a differenze ambientali che possono aver influenzato la traspirazione fogliare, mediante una normalizzazione condotta dividendo per la somma totale degli elementi quantificati nei rispettivi campioni. Una distribuzione dei dati di tipo normale è stata poi ottenuta trasformando i valori in logaritmo naturale.

### **4.9.1. Bacche**

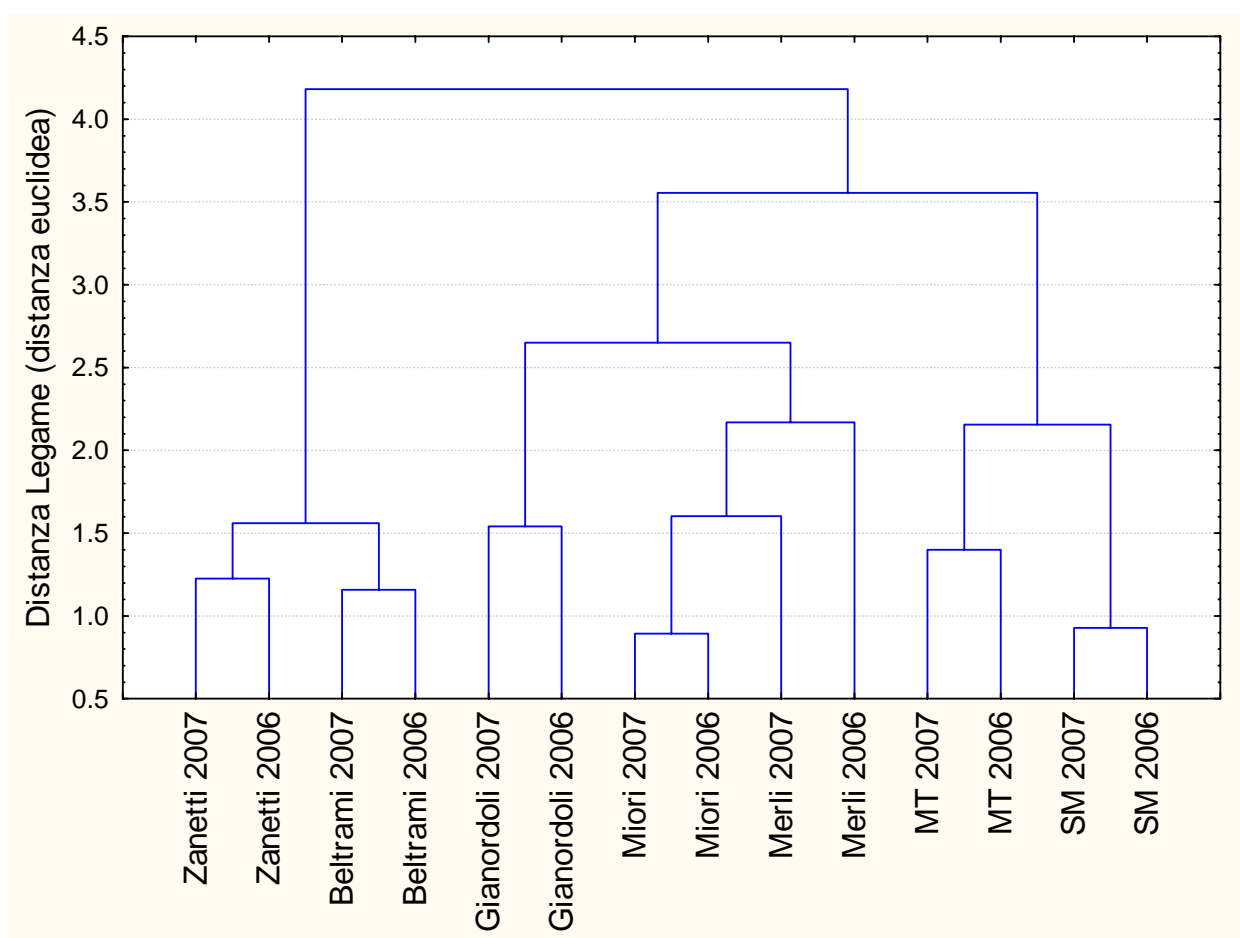
L'analisi della varianza (ANOVA fattoriale) effettuata su tutti i campioni evidenzia complessivamente l'esistenza di differenze significative ( $p < 0.05$ ) tra i contenuti ( $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ ) di Ag, Be, Bi, Cd, Cu, Hg, K, Li, Mg, Mn, Na, P, Rb, Sn, Tm, Tl, U, Zn quantificati nei 2 anni mentre non sembrano influenzati dalla stagione vegetativa Al, As, B, Ba, Ca, Ce, Cs, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, La, Nb, Nd, Pb, Pd, Pr, Sb, Se, Sm, Sr, Te, Th, Y, Yb e Zr. L'ANOVA evidenzia anche l'esistenza di differenze tra i vigneti per tutti gli elementi quantificabili eccetto Ge, Hf, Nb, Pd, Zr elementi spesso presenti in concentrazioni di poco superiori al DL e rilevati solo in alcuni dei vigneti (Tab. 4.9-1).

**Tab. 4.9-1 Livelli di significatività (p) delle differenze nel contenuto di ogni elemento minerale osservate tra le bacche prelevate in diversi vigneti (N=7) e diversi anni (N=2). Test ANOVA fattoriale**

elemento	parametro	p	elemento	parametro	p	elemento	parametro	p	elemento	parametro	p
Ag	differenza tra vigneti	0.000000	Er	differenza tra vigneti	0.000000	Mg	differenza tra vigneti	0.000000	Sm	differenza tra vigneti	0.000000
	differenza tra anni	0.000181		differenza tra anni	0.243792		differenza tra anni	0.000184		differenza tra anni	0.256161
	interaz. vigneto x anno	0.003356		interaz. vigneto x anno	0.049996		interaz. vigneto x anno	0.000012		interaz. vigneto x anno	0.001389
	Errore			Errore			Errore			Errore	
Totale		Totale		Totale		Totale					
Al	differenza tra vigneti	0.000000	Eu	differenza tra vigneti	0.000000	Mn	differenza tra vigneti	0.000000	Sn	differenza tra vigneti	0.000000
	differenza tra anni	0.902172		differenza tra anni	0.723245		differenza tra anni	0.023992		differenza tra anni	0.000000
	interaz. vigneto x anno	0.001428		interaz. vigneto x anno	0.001087		interaz. vigneto x anno	0.000000		interaz. vigneto x anno	0.000000
	Errore			Errore			Errore			Errore	
Totale		Totale		Totale		Totale					
As	differenza tra vigneti	0.000000	Fe	differenza tra vigneti	0.000000	Na	differenza tra vigneti	0.000000	Sr	differenza tra vigneti	0.000000
	differenza tra anni	0.958122		differenza tra anni	0.343848		differenza tra anni	0.000584		differenza tra anni	0.880367
	interaz. vigneto x anno	0.191055		interaz. vigneto x anno	0.000000		interaz. vigneto x anno	0.000000		interaz. vigneto x anno	0.000486
	Errore			Errore			Errore			Errore	
Totale		Totale		Totale		Totale					
B	differenza tra vigneti	0.000000	Ga	differenza tra vigneti	0.000000	Nb	differenza tra vigneti	0.702862	Te	differenza tra vigneti	0.007140
	differenza tra anni	0.136335		differenza tra anni	0.210532		differenza tra anni	0.692672		differenza tra anni	0.449121
	interaz. vigneto x anno	0.000000		interaz. vigneto x anno	0.000072		interaz. vigneto x anno	0.213515		interaz. vigneto x anno	0.810001
	Errore			Errore			Errore			Errore	
Totale		Totale		Totale		Totale					
Ba	differenza tra vigneti	0.000000	Gd	differenza tra vigneti	0.000000	Nd	differenza tra vigneti	0.000000	Th	differenza tra vigneti	0.006984
	differenza tra anni	0.235406		differenza tra anni	0.700298		differenza tra anni	0.653850		differenza tra anni	0.709335
	interaz. vigneto x anno	0.000432		interaz. vigneto x anno	0.006273		interaz. vigneto x anno	0.003962		interaz. vigneto x anno	0.000785
	Errore			Errore			Errore			Errore	
Totale		Totale		Totale		Totale					
Be	differenza tra vigneti	0.000000	Ge	differenza tra vigneti	0.079107	P	differenza tra vigneti	0.000000	Tl	differenza tra vigneti	0.000000
	differenza tra anni	0.000053		differenza tra anni	0.546025		differenza tra anni	0.000000		differenza tra anni	0.000095
	interaz. vigneto x anno	0.000000		interaz. vigneto x anno	0.031393		interaz. vigneto x anno	0.000229		interaz. vigneto x anno	0.298320
	Errore			Errore			Errore			Errore	
Totale		Totale		Totale		Totale					
Bi	differenza tra vigneti	0.000000	Hf	differenza tra vigneti	0.201399	Pb	differenza tra vigneti	0.000000	Tm	differenza tra vigneti	0.000000
	differenza tra anni	0.000002		differenza tra anni	0.393564		differenza tra anni	0.393853		differenza tra anni	0.001634
	interaz. vigneto x anno	0.000000		interaz. vigneto x anno	0.127153		interaz. vigneto x anno	0.000000		interaz. vigneto x anno	0.000000
	Errore			Errore			Errore			Errore	
Totale		Totale		Totale		Totale					
Ca	differenza tra vigneti	0.000000	Hg	differenza tra vigneti	0.000000	Pd	differenza tra vigneti	0.079197	U	differenza tra vigneti	0.005037
	differenza tra anni	0.283333		differenza tra anni	0.000000		differenza tra anni	0.140197		differenza tra anni	0.002778
	interaz. vigneto x anno	0.000001		interaz. vigneto x anno	0.000000		interaz. vigneto x anno	0.051754		interaz. vigneto x anno	0.000339
	Errore			Errore			Errore			Errore	
Totale		Totale		Totale		Totale					
Cd	differenza tra vigneti	0.000000	Ho	differenza tra vigneti	0.000000	Pr	differenza tra vigneti	0.000000	Y	differenza tra vigneti	0.000000
	differenza tra anni	0.000071		differenza tra anni	0.748902		differenza tra anni	0.429818		differenza tra anni	0.719898
	interaz. vigneto x anno	0.000005		interaz. vigneto x anno	0.133046		interaz. vigneto x anno	0.000511		interaz. vigneto x anno	0.005466
	Errore			Errore			Errore			Errore	
Totale		Totale		Totale		Totale					
Ce	differenza tra vigneti	0.000000	K	differenza tra vigneti	0.000000	Rb	differenza tra vigneti	0.000000	Yb	differenza tra vigneti	0.000000
	differenza tra anni	0.354899		differenza tra anni	0.018117		differenza tra anni	0.001310		differenza tra anni	0.772521
	interaz. vigneto x anno	0.023236		interaz. vigneto x anno	0.000549		interaz. vigneto x anno	0.107921		interaz. vigneto x anno	0.000003
	Errore			Errore			Errore			Errore	
Totale		Totale		Totale		Totale					
Cs	differenza tra vigneti	0.000000	La	differenza tra vigneti	0.000000	Sb	differenza tra vigneti	0.000000	Zn	differenza tra vigneti	0.000020
	differenza tra anni	0.091704		differenza tra anni	0.112158		differenza tra anni	0.119900		differenza tra anni	0.002432
	interaz. vigneto x anno	0.032545		interaz. vigneto x anno	0.002216		interaz. vigneto x anno	0.074698		interaz. vigneto x anno	0.000806
	Errore			Errore			Errore			Errore	
Totale		Totale		Totale		Totale					
Cu	differenza tra vigneti	0.000000	Li	differenza tra vigneti	0.000000	Se	differenza tra vigneti	0.000000	Zr	differenza tra vigneti	0.818122
	differenza tra anni	0.000169		differenza tra anni	0.000002		differenza tra anni	0.742813		differenza tra anni	0.953092
	interaz. vigneto x anno	0.024756		interaz. vigneto x anno	0.000000		interaz. vigneto x anno	0.000350		interaz. vigneto x anno	0.207328
	Errore			Errore			Errore			Errore	
Totale		Totale		Totale		Totale					
Dy	differenza tra vigneti	0.000000									
	differenza tra anni	0.341420									
	interaz. vigneto x anno	0.000134									
	Errore										
Totale											

Una Cluster Analysis è stata effettuata utilizzando come variabili i contenuti medi, ottenuti per ogni vigneto e anno, dei 49 elementi rilevabili in almeno un campione di bacche. Come evidenziato in Fig. 4.9-1, le uve raccolte nello stesso vigneto sono tra loro più vicine che non uve raccolte nello stesso anno in vigneti diversi.

**Fig. 4.9-1 Raggruppamento delle uve campionate in 11 diversi vigneti e in 2 diverse stagioni vegetative effettuato in base al loro profilo minerale**



La differenza tra vigneti è quindi maggiore di quella tra anni all'interno dello stesso vigneto. Solo l'uva "Merli 2007" risulta più simile ai campioni dell'azienda Miori che non a quelli prelevati nello stesso vigneto Merli nel 2006. Questi 2 vigneti presentano comunque caratteristiche pedologiche decisamente comparabili (Tab. 4.2-4 cap. 4.2.2).

E' possibile notare come i campioni prelevati su suolo acido (azienda Zanetti e Beltrami) risultino separati rispetto agli altri. Tra le uve raccolte nei vigneti con substrato alcalino o sub-alcalino è possibile notare dei sottogruppi:

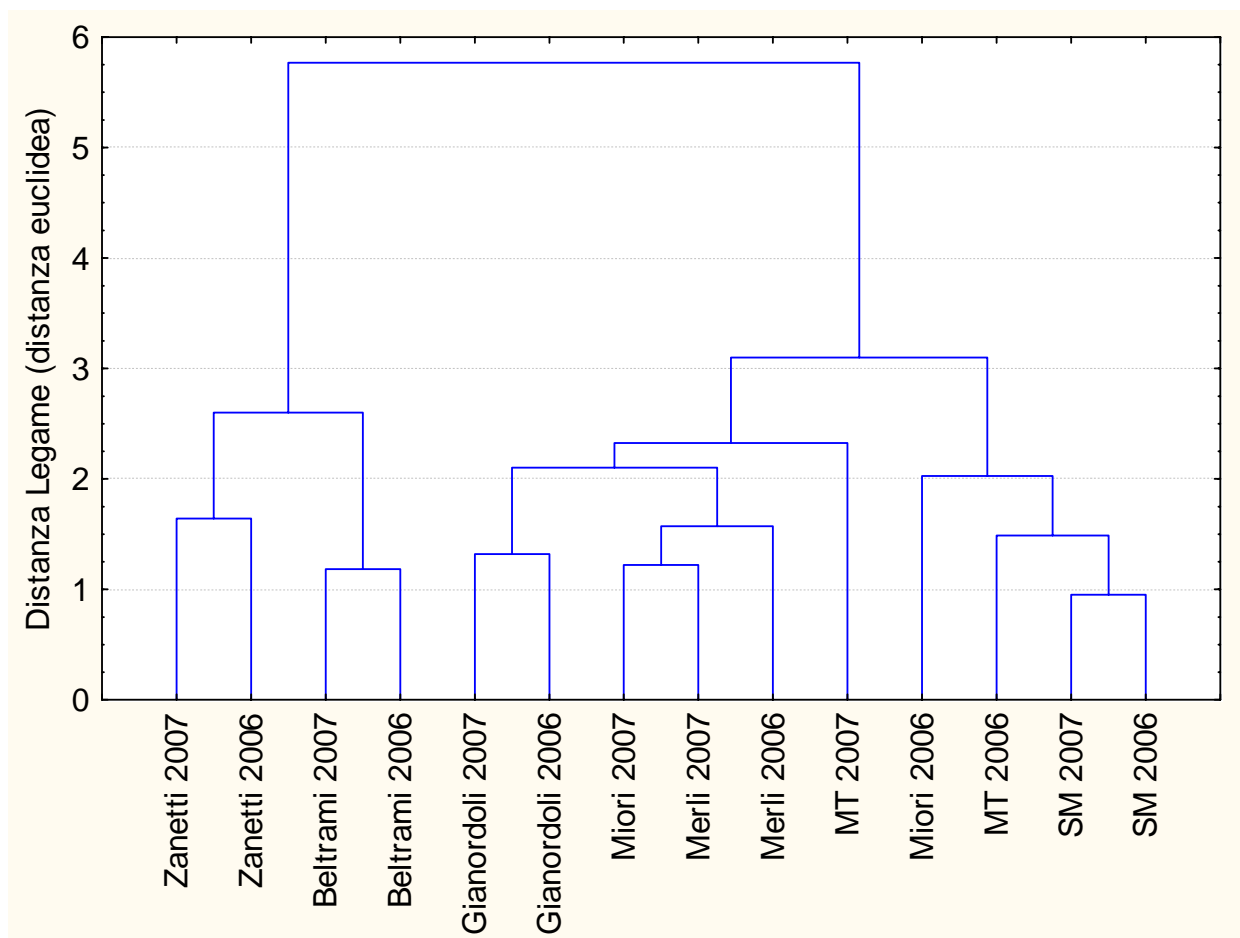
- uve dei vigneti SM e MT rispettivamente calcareo e “moderatamente” calcareo, forse unite tra loro e separabili dalle altre in quanto presentano un substrato geologico almeno in parte simile. Queste viti, inoltre, sono innestate su portinnesto 3309 e allevate con sistema a Guyot a differenza delle altre innestate su SO4 e allevate con sistema a pergola. L’importanza del clone e del portainnesto sulla composizione minerale dei frutti è stata messa in luce in numerosi lavori e in diverse specie (Ruhl *et al.*, 1988; Maigre *et al.*, 1999; Marangoni e Scudellari, 2000). Tuttavia, questi parametri non sembrano aver influenzato in modo determinante il contenuto minerale della pianta dato che le foglie dei vigneti SM e MT risultano solo parzialmente differenziabili dalle altre (Fig. 4.9-2);
- uve dei vigneti Miori e Merli con substrato calcareo;
- uve del vigneto Gianordoli con substrato moderatamente calcareo.

#### 4.9.2. Foglie

La Cluster Analysis è stata effettuata utilizzando come variabili i contenuti fogliari medi, ottenuti per ogni vigneto e anno, per i 57 elementi rilevabili in almeno un campione. Come mostrato in Fig. 4.9-2, la distanza tra i campioni raccolti in vigneti diversi è in molti casi maggiore di quella tra foglie prelevate in anni diversi nello stesso vigneto. Come già evidenziato per le bacche, anche nel caso dei lembi fogliari i campioni prelevati nei vigneti Miori e Merli sono molto simili tra loro e non risultano facilmente distinguibili. Il campione “Miori 2006” è posto nel gruppo in cui sono prevalentemente presenti i campioni dei vigneti SM e MT, eccetto il “MT 2007”.

Le foglie prelevate nei vigneti acidi e subacidi (Zanetti e Beltrami) risultano ben differenziabili. La composizione delle foglie sembra più influenzata dalle caratteristiche ambientali/climatiche di quanto non avvenga per le bacche.

**Fig. 4.9-2 Raggruppamento dei lembi fogliari campionati in 11 diversi vigneti e in 2 diverse stagioni vegetative in base al loro profilo minerale**



In conclusione, il profilo compositivo delle uve e, con grado minore, delle foglie, pur influenzato da fattori stagionali, sembra maggiormente legato alle caratteristiche pedologiche. Questo rende possibile e realistico anche uno studio di tracciabilità dell'origine geografica/geologica delle uve basato sugli elementi minerali.



#### 4.10. CORRELAZIONI TRA I CONTENUTI NEL SUOLO E NELLA BACCA

La distribuzione dei dati di concentrazione dei vari elementi nelle bacche e negli estratti di suolo è di tipo log-normale: per ottenere quindi una distribuzione normale, presupposto per l'applicazione dei metodi statistici parametrici, tutti i valori di concentrazione sono stati trasformati in logaritmo naturale. E' stata verificata la presenza di una correlazione tra i contenuti degli elementi minerali quantificati nei campioni di bacche raccolti nel 2007 presso 11 vigneti trentini e quelli misurati nei rispettivi suoli di crescita estratti con:

- acetato di ammonio 1M pH 7,
- DTPA 0.005M + CaCl<sub>2</sub> 0.01M + TEA a pH 7.3 o EDTA 0.02M e acetato di ammonio 0.5M a pH 4.65,
- acqua regia e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,
- acido citrico 0.1mM,
- nitrato di ammonio 1M

Lo scopo è quello di trovare l'estrattore che permetta di meglio riprodurre la capacità di assorbimento degli elementi minerali da parte della pianta in modo da stabilire una robusta correlazione tra il contenuto minerale del suolo e della bacca da utilizzare in studi di tracciabilità.

E' necessario sottolineare che in studi di tracciabilità sono generalmente considerati non i contenuti dei singoli elementi ma piuttosto il loro insieme, il profilo compositivo. Per questo non è stata prestata particolare attenzione alle correlazioni ottenute per ogni singolo elemento ma si è cercato il miglior compromesso guardando al risultato medio. Nella successiva discussione verranno trattati più in dettaglio alcuni elementi minerali per i quali sono presenti in letteratura dei dati di confronto.

L'acetato di ammonio sembra dare mediamente i migliori risultati (Tab. 4.10-1): sono significative le correlazioni tra i contenuti nella bacca e nei rispettivi suoli per 18 elementi (sui 45 elementi quantificabili in almeno il 25% dei campioni di bacche analizzati) con un valore di r di correlazione di Pearson medio pari a 0.76. Gli elementi risultati statisticamente ( $p < 0.05$ ) correlati sono di seguito indicati: As, Ba, Be, Ca, Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Mg, Mn, Nd, Pr, Sb, Sm e Y.

Per gli altri metodi estrattivi sono stati osservati un minor numero di elementi significativamente correlati tra bacca e suolo e spesso correlazioni meno forti, testimoniate da valori di r di Pearson inferiori per esempio per acqua regia e acido citrico.

La maggior parte degli elementi quantificati (30 su 45) risultano correlati in foglie e bacche; solo per Al, Cd, Ga, Ge, Hf, Hg, K, Mn, P, Sb, Se, Th, U, Zn e Zr le correlazioni non risultano statisticamente significative (Tab. 4.10-1).

**Tab. 4.10-1 Valori di r di correlazione tra i contenuti di ogni elemento nelle bacche e nel suolo estratto con i 5 metodi a confronto o nei lembi fogliari. Sono indicate solo le correlazioni significative (correlazione di Pearson,  $p < 0.05$ )**

elemento	acetato di ammonio	DTPA / EDTA	acqua regia	ac. citrico	nitrate di ammonio	foglie
Ag			0.71			0.66
Al						
As	0.76			0.64	0.72	0.81
B				0.74		0.71
Ba	0.89	0.87	0.88	0.86	0.91	0.99
Be	0.89	0.97	0.84	0.79	0.74	0.96
Bi						0.66
Cd						
Ce						0.66
Ca	0.77			0.72		0.67
Cs	0.76		0.74		0.75	0.94
Cu						0.62
Dy	0.69				0.68	0.88
Er	0.67					0.76
Eu	0.85				0.93	0.84
Fe						0.68
Ga						
Gd	0.81		0.80		0.70	0.77
Ge			0.68			
Hf						
Hg						
Ho	0.72					0.87
K						
La	0.83		0.72		0.82	0.90
Li		0.88	0.66		0.78	0.70
Mg	0.73		0.74	0.61	0.66	0.88
Mn	0.64	0.88	0.89	0.87		
Na						0.65
Nd	0.68		0.63			0.84
P						
Pr	0.70		0.62			0.84
Rb			0.75			0.93
Sb	0.84		0.62	0.78	0.89	
Se						
Sm	0.68		0.64		0.67	0.80
Sn						0.84
Sr						0.80
Th		0.61				
Tl						0.94
Tm					0.82	0.70
U						
Y	0.74				0.78	0.89
Yb						0.65
Zn						
Zr						
media	0.76	0.84	0.73	0.75	0.77	0.79
n° elementi con correlazione significativa	18	5	15	8	14	30

Considerando una suddivisione degli elementi analizzati in 3 principali gruppi di elementi: macro- e micro- elementi nutrienti, terre rare e altri elementi in traccia, è possibile effettuare qualche considerazione più dettagliata.

Il contenuto di REEs nelle bacche e nei suoli estratti con acetato di ammonio o nitrato di ammonio è in genere ben correlato (Tab. 4.10-2). E' interessante notare però che i contenuti di Ce nelle bacche e nel suolo non risultano tra loro correlati in modo significativo (Tab. 4.10-1). Le foglie e le bacche prelevate nei vigneti con suolo acido rispetto a quelle di suoli basici sono caratterizzate da maggiori concentrazioni di tutte le REEs (circa 1.7-4.9 volte soprattutto Y, La e Eu) ma il Ce presenta contenuti solo lievemente superiori (1.2 volte), in genere non statisticamente differenti in campioni prelevati sui due tipi di suolo (cap 4.5.2 Tab 4.5-3 e cap. 4.7.2 Tab. 4.7-4).

Il contenuto di REEs estratte dal suolo con acido citrico non risulta invece significativamente correlato al contenuto della bacca (Tab. 4.10-2).

Vari autori hanno ottenuto buone correlazioni tra i contenuti di LREEs in radici di mais (Wang *et al.*, 2004a) e radici o apici di grano (Shan *et al.*, 2003) e nel suolo estratto con una miscela di acidi organici (ac. acetico, formico, citrico e malico) ad una concentrazione di 10mM. Nel presente studio, questo metodo è stato modificato scegliendo di utilizzare una soluzione di acido citrico ad una concentrazione più bassa (0.1 mM) corrispondente alla concentrazione di acidi organici generalmente riscontrabile nella soluzione del suolo rizosferico. Il metodo così modificato (come osservato nel cap. 4.1.4), sembrava estrarre in particolare le LREEs dal suolo in proporzioni simili a quanto riscontrabile nelle bacche. Tuttavia i risultati qui ottenuti per 11 vigneti non confermano le precedenti evidenze. I motivi possono essere molteplici: il metodo di estrazione era stato testato su un unico campione e quindi le osservazioni effettuate hanno permesso di descrivere un caso specifico e non possono essere generalizzabili. Inoltre nel cap. 4.1.4 era stata valutata la correlazione tra l'insieme (il profilo) delle REEs nella bacca e nel suolo. In realtà si tratta di elementi con concentrazioni di ordine di grandezza estremamente diversi quindi questo approccio può aver portato ad una "forzatura" del sistema che fa apparire correlato anche ciò che non lo è. La disponibilità di più campioni (11 in questo caso) con caratteristiche diverse rende la trattazione più robusta.

Il metodo estrattivo con acido citrico (acido organico utilizzato anche dalla pianta per facilitare l'assorbimento degli elementi minerali di cui ha bisogno) sembra invece dare migliori prestazioni per i principali elementi nutrienti (in particolare B, Ca, Mg e Mn; Tab. 4.10-2). Tuttavia, le correlazioni ottenute per questi elementi non sempre risultano significative probabilmente perché, in assenza di situazioni di deficit, la pianta assorbe quantità ben definite di nutrienti, indipendentemente dalla disponibilità più o meno abbondante nel suolo.

Anche per gli altri elementi in traccia l'estrazione del suolo con acetato di ammonio permette di ottenere un più elevato valore di  $r$  di correlazione medio con il contenuto nelle bacche rispetto agli altri estraenti. L'estratto con acqua regia presenta invece un maggior numero di elementi in traccia con contenuti significativamente correlati a quelli delle bacche, seppur con un  $r$  di correlazione medio decisamente inferiore (Tab. 4.10-2). Il contenuto "pseudototale" del suolo viene in genere considerato come un povero indicatore del contenuto del suolo realmente assimilabili dalla pianta. Tuttavia, questo metodo potrebbe fornire utili informazioni relativamente agli elementi in traccia, che non sono selettivamente assorbiti dalla pianta ma che probabilmente entrano nei tessuti vegetali insieme all'acqua ed altri elementi minerali.

Il numero di elementi per i quali il contenuto nel suolo (estratto con acetato di ammonio) risulta significativamente correlato a quello della pianta è pari al 40%. Questa non elevata percentuale è probabilmente in parte dovuta al basso numero (11) di campioni analizzati che può aver portato ad un calo della potenza dei test statistici.

**Tab. 4.10-2 Valori medi di  $r$  di correlazione di Pearson e numero di elementi appartenenti al gruppo delle terre rare, elementi nutrienti e altri elementi in traccia per i quali si ottiene una correlazione significativa ( $p < 0.05$ ) tra i contenuti di ogni elemento nelle bacche e nel suolo estratto con i 5 metodi a confronto**

elemento		acetato di ammonio	DTPA / EDTA	acqua regia	ac. citrico	nitrate di ammonio
13 REEs	media	0.73	---	0.68	---	0.77
	n° elementi con correlazione significativa	10	0	5	0	7
10 elementi nutrienti	media	0.71	0.88	0.82	0.73	0.66
	n° elementi con correlazione significativa	3	1	2	4	1
22 elementi in traccia	media	0.83	0.83	0.73	0.77	0.80
	n° elementi con correlazione significativa	5	4	8	4	6

L'ammonio acetato è normalmente utilizzato per l'estrazione della frazione scambiabile di Ca, Mg Na e K del suolo. Nel presente studio i contenuti di Ca, Mg e anche Mn così estratti sono risultati significativamente correlati ai contenuti nelle bacche (Tab. 4.10-1) confermando quanto osservato da Tokalioglu *et al.* (2004) sempre in vite. Gli stessi autori osservavano una buona correlazione tra i

contenuti di Zn, Cd e Pb nella frazione del suolo estraibile con HCl/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con NH<sub>4</sub>AOc o con acqua regia e quelli di uve prelevate in un vigneto localizzato presso una fonderia.

Gronflaten e Steinnes (2005) hanno riportato l'esistenza di una correlazione tra i contenuti di Mn ma non di Ca e Mg in suoli forestali estratti con NH<sub>4</sub>AOc, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, EDTA o HCl e in arbusti o piante del sottobosco.

Nel presente studio i contenuti di Mn nella bacca sono correlati con i contenuti del suolo estratti oltre che con NH<sub>4</sub>OAc anche con acido citrico, agenti chelanti e acqua regia mentre il Mg è correlato anche con gli estratti del suolo in acqua regia, acido citrico e nitrato di ammonio e il Ca con l'estratto in acido citrico (Tab. 4.10-1). I contenuti di Zn e Cu negli acini non sono invece risultati correlati ai contenuti del suolo: simili osservazioni sono state riportate da Gronflaten e Steinnes (2005) ma non da Abreu *et al.* (2002) che hanno utilizzato per l'estrazione del suolo una soluzione di agenti chelanti.

Orescanin *et al.* (2003) riportano una buona correlazione tra i contenuti di Cu, Fe, Mn, Pb, V e Zn nelle uve e nel suolo, considerando sia il contenuto totale che la frazione scambiabile estraibile in acetato di ammonio.

Fang *et al.* (2007b) hanno osservato che il contenuto di LREEs in radici e apici di grano è correlato al contenuto del suolo estraibile con DTPA o EDTA ma non con acido acetico o CaCl<sub>2</sub>.

Shan *et al.* (2003) riportano buone correlazioni tra i contenuti di LREEs e vari metalli pesanti in radici (e nel solo caso delle LREEs anche in parti aeree della pianta) di grano e nel suolo rizosferico estratto con acidi organici. Simili risultati sono mostrati per Cd, Cr, Cu e Zn anche da Feng *et al.* (2005a) in radici di orzo e per Cd, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn da Fang *et al.* (2007a) in radici di grano. Minori correlazioni sono invece osservabili dopo estrazione del suolo con DTPA, EDTA e CaCl<sub>2</sub> o considerando, anziché le radici le parti aeree. Il presente studio permette di confermare queste osservazioni limitatamente al caso del Mn mentre gli altri metalli pesanti e le REEs nel frutto non risultano mai correlate alla frazione estraibile con agenti chelanti o acido citrico 0.1 mM. Il contenuto degli elementi minerali, in particolare di elementi potenzialmente tossici o non selettivamente assorbiti e richiesti dalla pianta, come appunto i metalli pesanti e le REEs, nelle radici può essere molto diverso sia quantitativamente che in termini di contenuti relativi percentuali da quello delle altre parti della pianta e soprattutto dei frutti. Questo, insieme al numero limitato di campioni analizzati, può spiegare i diversi risultati qui ottenuti in confronto ai dati bibliografici.

In conclusione, il metodo di estrazione chimica del suolo mediante acetato di ammonio 1 M a pH 7 sembra mediamente il più promettente in studi di tracciabilità geologica/geografica permettendo una più stretta correlazione tra i contenuti minerali nella bacca e nel suolo d'origine. Questo sarà quindi il metodo utilizzato nel prosieguo della tesi.

#### **4.11. PROVA DI TRACCIABILITÀ GEOLOGICA/GEOGRAFICA DELLE UVE**

Per i 18 elementi che presentano una correlazione significativa tra i contenuti nella bacca e nel suolo estratto con acetato di ammonio, è stata calcolata la retta di regressione che lega il contenuto del suolo a quello delle bacche e i dati ottenuti sono presentati nella Tab. 4.11-1.

Come è possibile osservare, la retta di regressione ottenuta tra il contenuto nella bacca e nel suolo estratto con acetato di ammonio risulta significativa: il test t di Student effettuato sulla pendenza della retta indica che questo parametro non è uguale a 0. Anche l'intercetta esiste e risulta significativamente diversa da 0 eccetto per Ca, Mg e Mn. L'esistenza di un legame tra i contenuti nel suolo e nella bacca avvalorata l'ipotesi che la composizione elementare, e in particolare degli elementi in traccia, della pianta (e del frutto) sia almeno in parte correlata a quella del suolo.

Le rette di regressione ottenute permettono di stimare la concentrazione ipoteticamente presente nel suolo ed estraibile con acetato di ammonio a partire dalla concentrazione misurabile nelle bacche. Ovviamente è possibile anche considerare la relazione inversa che permette di predire la concentrazione delle bacche nota la concentrazione nel suolo. Quest'ultima relazione è in genere utilizzata in agronomia per valutare la presenza di eccessi/deficit di particolari elementi e formulare piani di concimazione. Nel presente caso, per studi di tracciabilità, risulta invece di maggior utilità pratica un metodo che permetta di associare un suolo (tra quelli presenti in un database) all'analisi di un campione di bacche di provenienza ignota.

**Tab. 4.11-1 Parametri della retta di regressione  $y=mx+q$  e significatività dell'intercetta e della pendenza**

elemento		Err.Std.	B	Err.Std.	t(9)	p-level	$y=mx+q$	r
As	Intercetta		5.007	0.235	21.31	0.00000	$\text{Ln}(\text{acetato})=5.007 + 0.3155 \text{Ln}(\text{bacca})$	0.756
	bacche	0.218	0.3155	0.0911	3.47	0.00710		
Ba	Intercetta		5.629	0.826	6.82	0.00008	$\text{Ln}(\text{acetato})=5.629 + 0.8076 \text{Ln}(\text{bacca})$	0.890
	bacche	0.152	0.8076	0.1377	5.87	0.00024		
Be	Intercetta		1.829	0.364	5.02	0.00072	$\text{Ln}(\text{acetato})=1.829 + 0.5349 \text{Ln}(\text{bacca})$	0.887
	bacche	0.154	0.5349	0.0929	5.76	0.00027		
Ca	Intercetta		-23.023	10.661	-2.16	0.05912	$\text{Ln}(\text{acetato})=-23.023 + 2.9922 \text{Ln}(\text{bacca})$	0.767
	bacche	0.214	2.9922	0.8353	3.58	0.00591		
Cs	Intercetta		2.468	0.179	13.81	0.00000	$\text{Ln}(\text{acetato})=2.468 + 0.4958 \text{Ln}(\text{bacca})$	0.759
	bacche	0.217	0.4958	0.1418	3.50	0.00676		
Dy	Intercetta		4.832	1.292	3.74	0.00462	$\text{Ln}(\text{acetato})=4.832 + 1.0613 \text{Ln}(\text{bacca})$	0.686
	bacche	0.243	1.0613	0.3754	2.83	0.01981		
Er	Intercetta		4.172	1.444	2.89	0.01795	$\text{Ln}(\text{acetato})=4.172 + 0.9227 \text{Ln}(\text{bacca})$	0.666
	bacche	0.249	0.9227	0.3449	2.67	0.02542		
Eu	Intercetta		4.229	0.632	6.69	0.00009	$\text{Ln}(\text{acetato})=4.229 + 0.9107 \text{Ln}(\text{bacca})$	0.847
	bacche	0.177	0.9107	0.1906	4.78	0.00100		
Gd	Intercetta		5.272	0.837	6.30	0.00014	$\text{Ln}(\text{acetato})=5.272 + 1.1300 \text{Ln}(\text{bacca})$	0.808
	bacche	0.197	1.1300	0.2751	4.11	0.00265		
Ho	Intercetta		5.655	1.976	2.86	0.01872	$\text{Ln}(\text{acetato})=5.655 + 1.2229 \text{Ln}(\text{bacca})$	0.723
	bacche	0.230	1.2228	0.3900	3.14	0.01201		
La	Intercetta		3.913	0.258	15.14	0.00000	$\text{Ln}(\text{acetato})=3.9132 + 0.8873 \text{Ln}(\text{bacca})$	0.828
	bacche	0.187	0.8872	0.2004	4.43	0.00165		
Mg	Intercetta		-14.445	8.267	-1.75	0.11454	$\text{Ln}(\text{acetato})=-14.445 + 2.2696 \text{Ln}(\text{bacca})$	0.733
	bacche	0.227	2.2696	0.7029	3.23	0.01034		
Mn	Intercetta		-13.634	8.558	-1.59	0.14559	$\text{Ln}(\text{acetato})=-13.634 + 2.9488 \text{Ln}(\text{bacca})$	0.637
	bacche	0.257	2.9488	1.1899	2.48	0.03509		
Nd	Intercetta		4.373	0.467	9.37	0.00001	$\text{Ln}(\text{acetato})=4.373 + 1.0056 \text{Ln}(\text{bacca})$	0.676
	bacche	0.246	1.0056	0.3652	2.75	0.02235		
Pr	Intercetta		3.978	0.835	4.76	0.00103	$\text{Ln}(\text{acetato})=3.978 + 0.9165 \text{Ln}(\text{bacca})$	0.697
	bacche	0.239	0.9165	0.3147	2.91	0.01724		
Sb	Intercetta		4.510	0.669	6.74	0.00008	$\text{Ln}(\text{acetato})=4.510 + 1.5969 \text{Ln}(\text{bacca})$	0.843
	bacche	0.179	1.5969	0.3391	4.71	0.00111		
Sm	Intercetta		5.101	1.208	4.22	0.00223	$\text{Ln}(\text{acetato})=5.101 + 1.1889 \text{Ln}(\text{bacca})$	0.679
	bacche	0.245	1.1889	0.4284	2.77	0.02158		
Y	Intercetta		4.456	0.555	8.02	0.00002	$\text{Ln}(\text{acetato})=4.456 + 0.9238 \text{Ln}(\text{bacca})$	0.742
	bacche	0.224	0.9238	0.2786	3.32	0.00900		

#### 4.11.1. Modello di regressione per la tracciabilità delle uve

Per creare un modello che possa assegnare ogni bacca ad un determinato suolo o ad una categoria di suoli (suolo acido, basico e calcareo o basico e “moderatamente” calcareo) è stato operato nel modo di seguito descritto e riassunto mediante diagrammi di flusso nella Fig. 4.11-1.

##### *Determinazione della categoria di suolo di origine delle bacche*

La discriminazione tra suoli acidi e basici è resa possibile semplicemente dall'analisi di 2 parametri: la presenza di Be e il rapporto Ce/La nelle uve. Il Be è infatti presente in quantità rilevabile solo nelle uve provenienti da vigneti con suolo acido (cap. 4.7.2). Inoltre, come presentato nel cap. 4.7-2 le uve cresciute su suolo acido presentano un rapporto Ce/La inferiore a 1 mentre quelle prelevate su suoli basici hanno valori superiori a 1.6.

Una migliore caratterizzazione e grado di differenziazione tra le uve è resa possibile dall'analisi di un più elevato numero di elementi.

Tra i 18 elementi per i quali i contenuti nel suolo estratto con acetato di ammonio e quelli nelle bacche presentavano una correlazione significativa, sono stati utilizzati, per lo sviluppo del modello, i 10 elementi per i quali la retta di regressione presentava un valore di  $r$  maggiore e cioè As, Ba, Be, Ca, Cs, Eu, Gd, La, Sb e Y (con  $r > 0.74$ , Tab. 4.11-1). Il contenuto di ogni elemento misurato in un qualsiasi campione di bacche permette di calcolare il contenuto ipotetico del suolo di provenienza delle bacche stesse. I suoli degli 11 vigneti analizzati nella presente tesi (che costituiscono il “database” di confronto) sono stati suddivisi nelle 3 categorie sotto descritte (come già specificato nel cap. 4.3):

- suoli con reazione acida o subacida ( $\text{pH} < 6.7$ ): Baldessari, Beltrami e Zanetti detti “suoli acidi”,
- suoli calcarei e con reazione alcalina o subalcalina ( $\text{pH} > 7.3$  e calcare totale  $> 500$  g/kg): SM, Merli, Miori, Folgheraiter detti “suoli calcarei”,
- suoli lievemente-sensibilmente calcarei e con reazione alcalina o subalcalina ( $\text{pH} > 7.3$  e calcare totale  $< 250$  g/kg): MT, Brugnara, Flessati, Gianordoli detti “suoli moderatamente calcarei”.

Per ogni categoria è stata calcolata la concentrazione media degli elementi presenti in modo da ottenere dei “suoli tipo” e questi sono stati considerati nei confronti successivi. Per ognuna delle 3 categorie di suolo (suoli noti di confronto), e per ogni elemento è stato calcolato lo scarto, preso in valore assoluto, tra il logaritmo naturale della concentrazione osservata (media dei valori quantificati mediante ICP-MS) e stimata (ricavata mediante la retta di regressione, nota la



concentrazione nelle bacche) del suolo. Infine è stata calcolata la somma degli scarti ottenuti ( $S_T$ ). Tra i 10 elementi considerati sono presenti ben 4 terre rare, correlate tra loro. Per evitare un loro eccessivo peso sul risultato finale, per questi elementi è stato calcolato lo scarto medio ottenuto dividendo la somma dei loro scarti per 4 e questo valore è stato aggiunto alla somma degli scarti degli altri elementi.

La formula utilizzata per il calcolo della somma degli scarti ( $S_T$ ) è sotto riportata.

$$S_x = | \ln (C_i \text{ stimato}) - \ln (C_i \text{ suolo } x) |$$

$$S_{REEs} = | \ln (C_{REEs} \text{ stimato}) - \ln (C_{REEs} \text{ suolo } x) |$$

$$S_T = \Sigma S_x + (\Sigma S_{REEs}) / 4$$

dove:

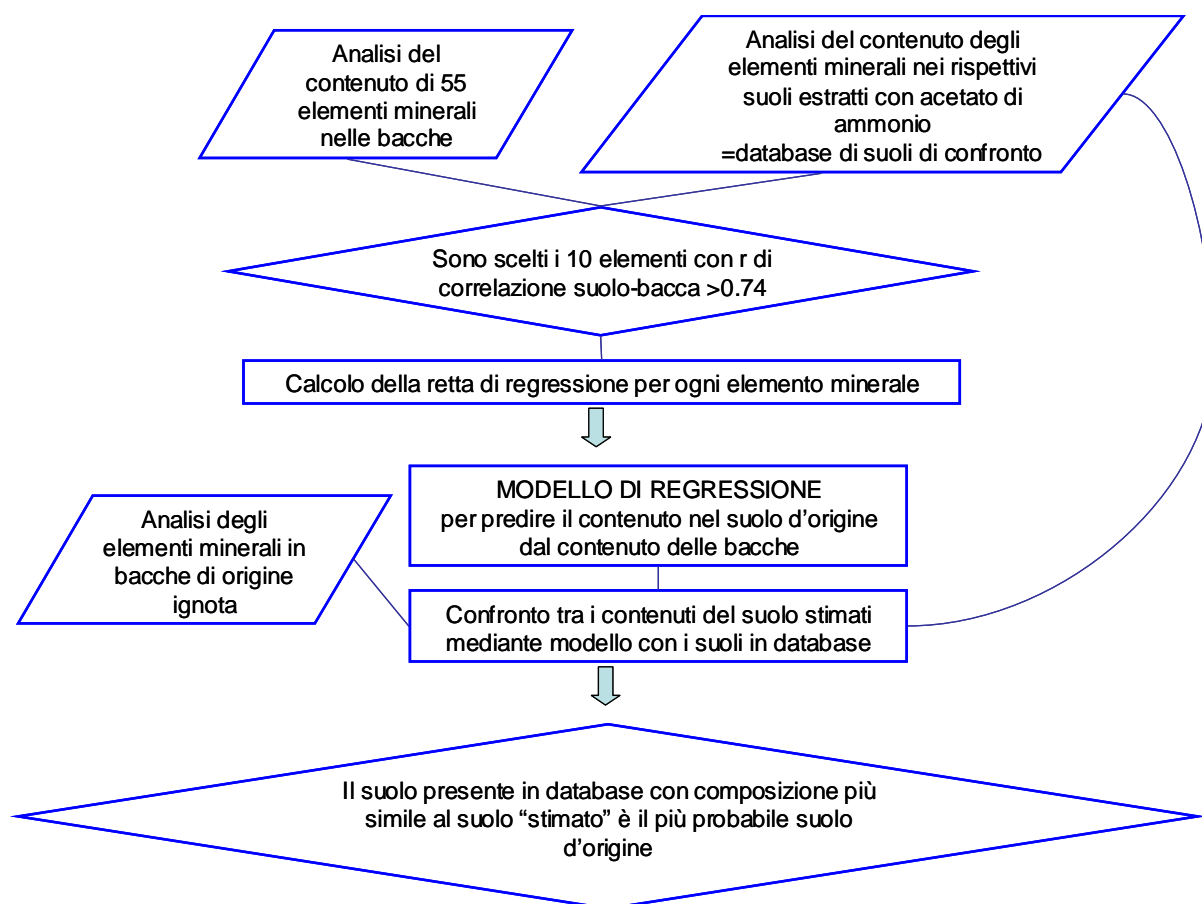
- i indica i 6 elementi non appartenenti al gruppo delle REEs (As, Ba, Be, Ca, Cs, Sb) considerati,
- REEs indica le 4 terre rare considerate (La, Gd, Eu, Y),
- C stimato è la concentrazione dell'elemento i o REEs nel suolo estratto con acetato di ammonio stimato mediante retta di regressione a partire dal contenuto della bacca di provenienza ignota,
- x indica la categoria di suolo (acido, calcareo, "moderatamente" calcareo),
- C suolo è la concentrazione dell'elemento i o REEs nella categoria di suolo x calcolata come media delle concentrazioni misurate negli estratti con acetato di ammonio dei vigneti appartenenti a quella categoria presenti nel database.

La classe di suolo per la quale il confronto sopra descritto permette di ottenere un valore di  $S_T$  minore è quella che presenta un profilo dei 10 elementi minerali più simile a quello stimato, atteso in base alla composizione delle uve e quindi sarà, con maggior probabilità quella a cui appartiene il suolo di provenienza delle bacche.

### ***Determinazione del singolo vigneto di origine delle bacche***

E' successivamente possibile, mediante un procedimento del tutto analogo, confrontare la concentrazione del suolo stimato con quella dei singoli suoli (estratti con acetato di ammonio) presenti nel database per assegnare le uve al singolo vigneto di origine. In questo caso, nella formula sopra riportata, x indica il singolo suolo in database anzichè la categoria di suoli.

**Fig. 4.11-1 Diagramma di flusso del processo utilizzato per la definizione del modello di regressione e l'assegnazione di un campione di bacche al rispettivo suolo d'origine**



#### 4.11.2. Validazione del modello di tracciabilità

La capacità di predizione di questo metodo è stata verificata utilizzando le bacche raccolte nel 2006 in 7 dei vigneti considerati (SM, MT, Beltrami, Zanetti, Miori, Merli, Gianordoli) e non precedentemente utilizzate per la messa a punto del modello di regressione.

Con il metodo sopra descritto è stato possibile assegnare le bacche (di composizione nota ma di provenienza "ignota") alla rispettiva categoria di suolo - acido, basico-calcareo o basico-"moderatamente" calcareo - in 7 casi su 7 (100%). Come atteso, data la buona correlazione tra i contenuti di Ca nel suolo e nelle bacche (Tab. 4.10-1) una buona discriminazione tra le uve raccolte sui 3 tipi di suolo è possibile anche utilizzando semplicemente i livelli di concentrazione di Ca nelle bacche mentre una prima distinzione tra suoli acidi e basici può essere determinata in base al valore del rapporto Ce/La e alla concentrazione di Be nelle bacche.

Il processo sopra descritto è stato ripetuto utilizzando i singoli vigneti anziché le 3 categorie di suoli. In questo modo, dopo aver stabilito la categoria di suolo di appartenenza, è possibile assegnare al giusto vigneto d'origine 6 campioni di uva su 7 (86%). In particolare il campione mal classificato, raccolto nel vigneto MT, è stato confuso con le uve del vigneto Brugnara che presenta una forte vicinanza geografica (si trovano ai 2 lati della stessa collina) e una simile composizione geologica.

### ***Esempio di riclassificazione***

Un esempio di riclassificazione di un campione di uve, raccolto nel 2006 presso il vigneto con suolo calcareo SM, è di seguito riportato.

In base al contenuto di As, Ba, Be, Ca, Cs, Eu, Gd, La, Sb, Y, Ce quantificato sulle bacche, è possibile stabilire il vigneto di origine in questo modo:

#### 1° passaggio:

Calcolo del rapporto Ce/La che permette di determinare l'appartenenza ad un vigneto con suolo acido o basico. In questo caso un valore del rapporto superiore a 1.6 indica che il campione di bacche è stato prelevato da un vigneto con suolo basico.

elemento	conc. bacca ( $\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$ )
La	0.469
Ce	1.163
Ce/La	<b>2.5</b>

→ **SUOLO BASICO**

#### 2° passaggio:

Stima del contenuto del suolo "ipotetico" a partire dal contenuto nelle bacche mediante la retta di regressione. Notare che la concentrazione di Be nelle bacche è risultata inferiore al detection limit ed è quindi stata posta uguale a  $0.013 \mu\text{g}/\text{kg p.s.}$  che corrisponde a metà del DL. La concentrazione non analiticamente rilevabile di Be conferma che le uve sono state raccolte in un vigneto con suolo basico.

elemento	conc. bacca (µg/kg p.s.)	rette di regressione $y = q + mx$	conc. suolo stimato (µg/kg p.s.)
As	0.675	$\text{Ln}(\text{suolo}_{ac}) = 5.007 + 0.3155 \text{Ln}(\text{bacca})$	132.1
Ba	756.9	$\text{Ln}(\text{suolo}_{ac}) = 5.629 + 0.8076 \text{Ln}(\text{bacca})$	5.9E+04
Be	0.013	$\text{Ln}(\text{suolo}_{ac}) = 1.829 + 0.5349 \text{Ln}(\text{bacca})$	0.620
Ca	4.9E+05	$\text{Ln}(\text{suolo}_{ac}) = -23.02 + 2.9922 \text{Ln}(\text{bacca})$	1.1E+07
Cs	0.397	$\text{Ln}(\text{suolo}_{ac}) = 2.468 + 0.4958 \text{Ln}(\text{bacca})$	7.465
Eu	0.063	$\text{Ln}(\text{suolo}_{ac}) = 4.229 + 0.9107 \text{Ln}(\text{bacca})$	5.502
Gd	0.069	$\text{Ln}(\text{suolo}_{ac}) = 5.272 + 0.1300 \text{Ln}(\text{bacca})$	9.485
La	0.469	$\text{Ln}(\text{suolo}_{ac}) = 3.913 + 0.8873 \text{Ln}(\text{bacca})$	25.55
Sb	0.509	$\text{Ln}(\text{suolo}_{ac}) = 4.510 + 1.5969 \text{Ln}(\text{bacca})$	30.94
Y	0.142	$\text{Ln}(\text{suolo}_{ac}) = 4.456 + 0.9238 \text{Ln}(\text{bacca})$	14.15

3° passaggio:

Confronto tra la concentrazione stimato del suolo “ipotetico” di origine e la concentrazione media per le 3 categorie di suolo (acido, calcareo e “moderatamente” calcareo) mediante il calcolo, per ogni elemento, dello scarto, preso in valore assoluto, tra il logaritmo naturale della concentrazione stimata e della concentrazione del suolo di confronto. Gli scarti così calcolati sono sommati per mezzo della formula:

$$S_T = (S_{As} + S_{Ba} + S_{Be} + S_{Ca} + S_{Cs} + S_{Sb} + (S_{Eu} + S_{Gd} + S_{La} + S_Y)) / 4$$

dove  $S_T$  è la somma totale degli scarti e  $S$  è lo scarto calcolato per ogni elemento indicato. La categoria di suolo per la quale il confronto con la concentrazione stimata “ipotetica” del suolo ha permesso di determinare il valore minore di  $S_T$  è la più probabile categoria di appartenenza del suolo d’origine delle bacche. Nel caso specifico si tratta di un suolo calcareo.

elemento	conc. suolo stimato (µg/kg p.s.)	conc. media suolo calcareo (µg/kg p.s.)	scarto	conc. media suolo “moderatamente” calcareo (µg/kg p.s.)	scarto	conc. media suolo acido (µg/kg p.s.)	scarto
As	132.1	116.0	0.130	65.53	0.701	136.2	0.031
Ba	5.9E+04	1.9E+04	1.142	3.6E+04	0.496	1.3E+05	0.760
Be	0.620	0.420	0.389	0.420	0.389	2.286	1.305
Ca	1.1E+07	6.4E+06	0.528	4.6E+06	0.854	2.0E+06	1.684
Cs	7.465	10.58	0.349	23.75	1.157	28.64	1.345
Eu	5.502	1.818	1.107	3.833	0.362	12.08	0.787
Gd	9.485	3.219	1.081	7.085	0.292	30.20	1.158
La	25.55	10.00	0.938	25.34	0.008	130.0	1.627
Sb	30.94	8.449	1.298	5.216	1.780	4.364	1.959
Y	14.15	7.717	0.606	14.59	0.031	70.99	1.613
$S_T =$		<b>4.770</b>		5.551		8.379	

4° passaggio:

Il confronto e il calcolo degli scarti è ripetuto comparando la concentrazione del suolo stimato con quella dei singoli suoli presenti nel database appartenenti alla categoria di suoli determinata nel 3° passaggio (in questo caso i 4 suoli calcarei degli 11 suoli totali analizzati).

conc. suolo stimato (µg/kg p.s.)	conc. SM (µg/kg p.s.)	scarto	conc. Merli (µg/kg p.s.)	scarto	conc. Miori (µg/kg p.s.)	scarto	conc.Folgheraiter (µg/kg p.s.)	scarto
132.1	163.4	0.213	27.35	1.575	74.93	0.567	198.2	0.406
5.9E+04	2.0E+04	1.067	2.0E+04	1.077	2.7E+04	0.775	7.7E+03	2.028
0.620	0.420	0.389	0.420	0.389	0.420	0.389	0.420	0.389
1.1E+07	7.8E+06	0.338	7.7E+06	0.353	7.8E+06	0.333	2.5E+06	1.484
7.465	24.24	1.178	5.960	0.225	5.617	0.284	6.518	0.136
5.502	3.066	0.585	1.548	1.268	1.884	1.072	0.774	1.962
9.485	5.395	0.564	2.744	1.240	3.056	1.133	1.683	1.729
25.55	13.23	0.658	8.844	1.061	10.55	0.885	7.367	1.244
30.94	25.82	0.181	1.280	3.185	3.878	2.077	2.816	2.397
14.15	6.387	0.795	8.880	0.466	11.14	0.239	4.455	1.156
$S_T =$		<b>4.016</b>		7.814		5.258		8.362

→ **VIGNETO SM**

Le uve sono state correttamente assegnate al vigneto SM con suolo basico e calcareo.

I risultati ottenuti per gli altri 6 campioni di uva 2006 utilizzati per la validazione del modello di tracciabilità sono riportati in allegato 3.



## 5. CONCLUSIONI GENERALI E CONSIDERAZIONI FINALI

Nella presente ricerca, l'utilizzo di metodi di preparazione e analisi mediante spettrometria di massa con sorgente al plasma accoppiata induttivamente (ICP-MS), ottimizzati per le tipologie di matrice in studio, ha permesso di quantificare più di 50 elementi presenti anche in traccia e ultratraccia in campioni di suolo, acqua del suolo, essudato xilematico, foglie e bacche.

I risultati ottenuti consentono di implementare le scarse conoscenze fino ad ora presenti in letteratura circa i contenuti di elementi in traccia nella vite e in particolare nella bacca. Tra gli elementi in traccia solo 7 sono unanimemente considerati essenziali per le piante; tuttavia, molti altri sembrano promuovere vari effetti fisiologici anche se i meccanismi d'azione e il ruolo specifico non sono ancora completamente noti. Le informazioni raccolte sui livelli di concentrazione degli elementi minerali nei vari organi della pianta, sulle modalità di accumulo e ripartizione nel frutto possono essere la base di futuri studi fisiologici. Nell'era della genomica, una approfondita conoscenza dei processi biochimici e fisiologici dovrebbe essere un punto di partenza necessario e imprescindibile anche per più mirati studi e manipolazioni genetiche.

L'analisi effettuata su campioni vegetali raccolti presso 11 vigneti con caratteristiche pedologiche e climatiche diverse, ha mostrato come le uve prelevate in vigneti con suolo acido o subacido presentino contenuti di Ba, Be, Bi, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Ho, La, Li, Mn, Nd, Pr, Rb e Sn statisticamente maggiori rispetto alle uve cresciute su suoli alcalini. Valori tipici del rapporto Ce/La caratterizzano i campioni vegetali raccolti da vigneti con differente reazione del suolo. In particolare, per le bacche, questo parametro risulta inferiore a 1 nei campioni prelevati da vigneti con suolo acido e superiore a 1.6 nel caso di suoli alcalini. Tale differenza non era mai stata messa in luce da altri ricercatori, neanche in specie diverse.

E' stata descritta anche la ripartizione dei vari elementi nelle diverse porzioni dell'acino (buccia, polpa e semi) a maturazione tecnologica. Questo studio indica i siti preferenziali di accumulo nell'acino di 46 elementi minerali – tra cui Fe, Mn, Cu, As, Be, Cd, Se e Tl - e queste informazioni possono avere implicazioni enologiche o tossicologiche/nutrizionali. Rispetto al contenuto totale nella bacca, Ca, Sr, Ba, Mn, Zn, P, Eu e Fe presentano contenuti percentuali maggiori o comunque notevoli nei semi. B, Al, Ga, Ge, Sn, Th, U e le terre rare, eccetto Eu, sono principalmente localizzati nelle bucce o equamente distribuiti in buccia e polpa mentre gli altri elementi sono

presenti con contenuti percentuali maggiori soprattutto nella frazione della polpa. E' stato rilevato come le caratteristiche del suolo, in particolare il pH, oltre alla concentrazione totale nella bacca, possano influenzare anche la ripartizione degli elementi in traccia a livello dell'acino.

L'analisi di campioni di foglie e acini raccolti durante la stagione vegetativa ha permesso di descrivere la variazione dei contenuti dei vari elementi minerali durante lo sviluppo e la maturazione. Per le foglie è stato osservato un accumulo di Ag, Al, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, Li, Mg, Mn, Pd, REEs, Sn, Sr, Te, Th, Tl, U, V, W, Y e Zr dalla fine della fioritura fino alla loro senescenza. Al contrario, B, Cs, K, P e Rb calano nel periodo esaminato mentre per gli altri elementi analizzati non è stato possibile evidenziare particolari andamenti in crescita o in calo.

Nel caso delle bacche, la cinetica di accumulo degli elementi minerali negli acini campionati dalla fine dell'allegagione a surmaturazione è stata descritta per mezzo di un modello matematico: lo studio ha definito le funzioni ricavate per ognuno dei 42 elementi analiticamente rilevabili nei campioni raccolti in 2 vigneti. In particolare, Ba, Ca, Eu, Mn, Sr e Zn si accumulano nella bacca prima dell'invasatura, Al, Ga, Sn, U, Zr, terre rare (eccetto Eu), sono traslocati nell'acino principalmente in una fase iniziale dello sviluppo mentre durante la maturazione si ha un incremento più lento. Infine Ag, As, B, Cd, Cs, Cu, Fe, Ge, Hg, K, Li, Mg, Na, P, Rb, Sb, Se, Th e Tl sono accumulati durante tutto il periodo studiato. La descrizione matematica dei comportamenti di accumulo offre la possibilità di predire la concentrazione finale di un elemento minerale nella bacca a partire dall'analisi di alcuni campioni raccolti in fasi più precoci.

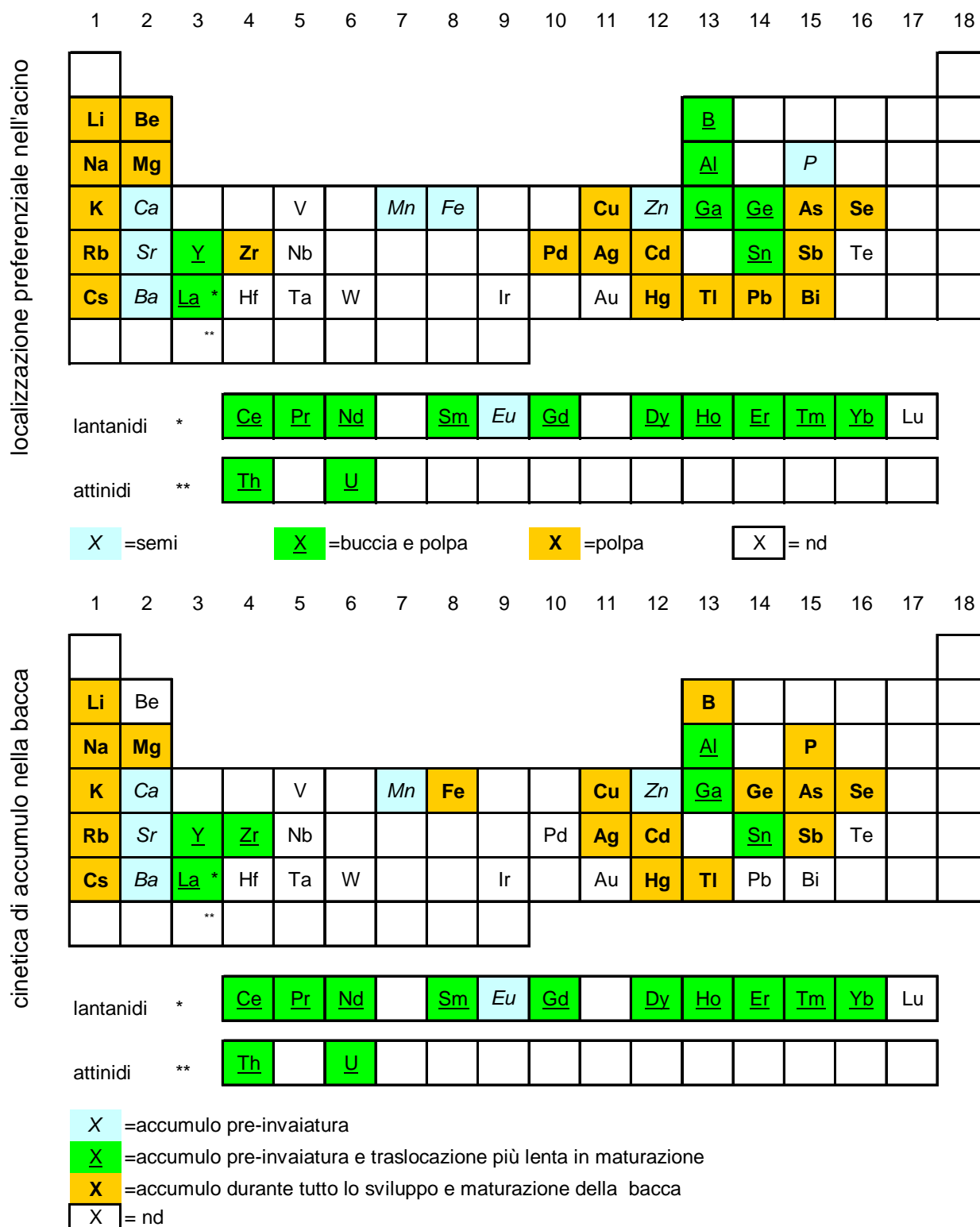
E' interessante notare che gli elementi minerali in traccia stoccati a livello dei semi sono accumulati solo fino ad invasatura, gli elementi caratterizzanti la polpa coincidono in gran parte con quelli accumulati nell'acino durante tutto lo sviluppo e la maturazione, mentre gli elementi presenti oltre che nella polpa anche o principalmente nella buccia hanno un comportamento di accumulo intermedio a quello descritto per gli altri 2 gruppi di elementi. Queste informazioni sono presentate in forma grafica nella Fig. 5-1 in modo da rendere più facilmente fruibile quanto sopra descritto.

Il calcolo del fattore di trasferimento (TF-foglia e TF-bacca) ha permesso di individuare gli elementi minerali che vengono maggiormente assorbiti e traslocati verso le porzioni apicali della pianta (K, B, P, Sb, Hg, Cu, Ca, Sr, Rb, Na, Zn, Mg, Ag, Mn, Ba, Sn, Se) e quelli che vengono solo in minima parte assorbiti o stoccati in foglie e bacche (Al, As, Ga, Li, REEs eccetto Eu, Th e U).

Anche in questo caso, l'insieme dei principali risultati raccolti per ogni elemento nei campioni di foglie e bacche è riassunto in Tab. 5-1.



**Fig. 5-1** Indicazione della localizzazione preferenziale nell'acino e della cinetica di accumulo nella bacca per gli elementi minerali studiati. Elementi con comportamento simile sono graficamente rappresentati con lo stesso colore. La legenda è riportata sotto ogni schema. nd= elementi analizzati nel presente studio ma non presenti in concentrazione rilevabile nei campioni considerati



**Tab. 5-1 Localizzazione preferenziale nell'acino, tipo di cinetica di accumulo, valore di transfer factor (TF-foglia e TF-bacca) e differenza di concentrazione nelle bacche prelevate su suolo acido o basico per ogni elemento minerale. Sono considerati i valori medi dei dati a disposizione. Legenda: cinetica di accumulo 1= accumulo pre-invaiatura, 2= accumulo pre-invaiatura e traslocazione più lenta in maturazione, 3= accumulo durante tutto lo sviluppo e la maturazione dell'acino; TF-foglia alto = 0.07-2.19, medio=  $4 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2}$ , basso=  $2 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-3}$ ; TF-bacca alto= 0.001-0.496, medio=  $6 \cdot 10^{-4}$ - $6 \cdot 10^{-5}$ , basso=  $1 \cdot 10^{-5}$ - $6 \cdot 10^{-5}$ ; concentrazione nelle bacche prelevate da suolo acido: > = tendenzialmente maggiore; >> = decisamente maggiore; >>> = molto maggiore; n.d. non determinato o non rilevabile**

elemento	localizzazione nella bacca	cinetica di accumulo nella bacca	TF-foglia	TF-bacca	concentrazione nelle bacche prelevate da suoli acidi rispetto ai suoli basici	elemento	localizzazione nella bacca	cinetica di accumulo nella bacca	TF-foglia	TF-bacca	concentrazione nelle bacche prelevate da suoli acidi rispetto ai suoli basici
Ag	polpa	3	alto	alto		Mg	polpa	3	alto	alto	
Al	buccia/polpa	2	basso	basso	>	Mn	semi	1	alto	alto	>>
As	polpa	3	basso	basso	>	Mo	n.d.	n.d.	alto	n.d.	
Au	n.d.	n.d.	medio	n.d.		Na	polpa	3	alto	alto	
B	buccia/polpa	3	alto	alto		Nb	n.d.	n.d.	medio	n.d.	
Ba	semi	1	alto	alto	>>	Nd	buccia/polpa	2	basso	basso	>>
Be	polpa	n.d.	medio	medio	>>>	Ni	n.d.	n.d.	medio	n.d.	
Bi	polpa	n.d.	medio	medio	>>	P	semi	3	alto	alto	
Ca	semi	1	alto	alto	<	Pb	polpa	n.d.	medio	basso	
Cd	polpa	3	medio	medio	>	Pd	polpa	n.d.	medio/alto	medio/alto	
Ce	buccia/polpa	2	basso	basso	>	Pr	buccia/polpa	2	basso	basso	>>
Co	n.d.	n.d.	medio	n.d.		Rb	polpa	3	alto	alto	>
Cr	n.d.	n.d.	medio	n.d.		Sb	polpa	3	alto	medio	
Cs	polpa	3	basso	medio	>	Se	polpa	3	alto	alto	<
Cu	polpa	3	alto	alto		Sm	buccia/polpa	2	basso	basso	>>
Dy	buccia/polpa	2	basso	basso	>>>	Sn	buccia/polpa	2	alto	alto	
Er	buccia/polpa	2	basso	basso	>>	Sr	semi	1	alto	alto	>
Eu	semi	1	medio	medio	>>>	Ta	n.d.	n.d.	alto	n.d.	
Fe	semi	3	medio	medio	>>>	Te	n.d.	n.d.	medio/alto	medio/alto	
Ga	buccia/polpa	2	basso	basso		Th	buccia/polpa	2	basso	basso	>
Gd	buccia/polpa	2	basso	basso	>>	Tl	polpa	3	medio	medio	>
Ge	buccia/polpa	3	medio	medio		Tm	buccia/polpa	2	basso	basso	>
Hg	polpa	3	alto	alto	>	U	buccia/polpa	2	basso	basso	>
Hf	polpa	n.d.	medio	n.d.		V	n.d.	n.d.	basso	n.d.	
Ho	buccia/polpa	2	basso	basso	>>>	W	n.d.	n.d.	alto	n.d.	
Ir	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		Y	buccia/polpa	2	basso	basso	>>>
K	polpa	3	alto	alto		Yb	buccia/polpa	2	basso	basso	>
La	buccia/polpa	2	basso	basso	>>	Zn	semi	1	alto	alto	
Li	polpa	3	basso	basso	>>>	Zr	polpa	2	medio	medio	
Lu	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.							

In genere si ritiene che la composizione della pianta rifletta quella del suolo d'origine. La frazione estraibile dal suolo mediante soluzioni saline, debolmente acide o agenti chelanti è considerata essere quella più facilmente assorbibile dalle piante, tuttavia, questo è un modello semplificato. Nei sistemi naturali, affinché un elemento venga realmente assorbito e stoccato nel frutto sono necessarie numerose condizioni: l'elemento deve essere mobile o rimobilizzabile in seguito all'attività radicale della pianta, deve essere assorbito (selettivamente o passivamente), deve attraversare la membrana plasmatica cellulare ed essere traslocato verso le parti aeree e fino al frutto. Tutto questo è influenzato da vari parametri ambientali (caratteristiche del suolo, geografiche e climatiche) e fisiologici (genetici e non) e rende complessa e tutt'altro che scontata l'esistenza di una relazione tra la composizione del suolo (e in particolare del suolo estraibile con metodi chimici) e quella dell'uva.

Tra i metodi di estrazione della frazione biodisponibile del suolo confrontati nel presente lavoro (estrazione con acetato di ammonio 1M pH 7, con nitrato di ammonio 1M, con DTPA

0.005M+CaCl<sub>2</sub> 0.01M+TEA pH 7.3 o EDTA 0.02M+acetato di ammonio 0.5M pH 4.65, con acido citrico 0.1mM), quello che ha permesso di solubilizzare una quantità di elementi minerali mediamente meglio correlabile con quella misurabile nelle rispettive bacche è l'acetato di ammonio 1M. Mediante un modello di regressione che lega i livelli di concentrazione di 10 elementi minerali (As, Ba, Be, Ca, Cs, Eu, Gd, La, Sb, Y) nei suoli estratti con acetato di ammonio e nelle bacche, è stato possibile associare i campioni di uva al rispettivo vigneto di origine. Questo conferma l'assunto, raramente verificato sperimentalmente, che la composizione minerale della pianta e anche del frutto rispecchia almeno in parte la composizione del suolo su cui la pianta cresce, presupposto per gli studi di tracciabilità geografica/geologica del vino.

L'utilizzo, per la creazione del modello e per la sua validazione, di uve campionate in 2 diverse stagioni vegetative ha permesso di giungere a conclusioni più generalizzabili e "robuste". Questo inoltre conferma ulteriormente che i fattori climatici o fisiologici ("effetto anno") hanno un peso minore rispetto ai fattori pedologici ("effetto zona") nel determinare le variazioni del profilo compositivo delle uve prelevate in vigneti diversi. Il modello sviluppato necessita comunque di essere ulteriormente verificato rispetto a suoli di più varia tipologia.

La disponibilità di adeguate carte dei suoli - attualmente limitata a poche aree/regioni in Italia o con scale di dettaglio non sufficienti - potrebbe facilitare in futuro la tracciabilità delle uve prodotte in zone pedologicamente omogenee.



## 6. BIBLIOGRAFIA CITATA

- Abreu C.A., van Raij B., Gabe U., Abreu M.F., Paz-Gonzalez A., 2002. Efficiency of multinutrient extractants for the determining of available zinc in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 33(15-18): 3313-3324
- Adriano D.C., 2001. Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. 2° edizione. Springer-Verlag, New York
- Agilent 7500 ICP-MS, 2005. Hardware manual, Tokyo, Giappone
- Albanese S., 2008. Evaluation of the bioavailability of potentially harmful elements in urban soils through ammonium acetate-EDTA extraction: a case study in southern Italy. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis*, 8: 49-57. Part 1
- Almeida C.M.R., Vasconcelos M.T.S.D., 2003. Multielement composition of wines and their precursors including provenance soil and their potentialities as fingerprints of wine origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 4788-4798
- Alvarez M.B., Garrido M., Lista A.G., Fernandez Band B.S., 2008. Three-way multivariate analysis of metal fractionation results from sediment samples obtained by different sequential extraction procedures and ICP-OES. *Analytica Chimica Acta*, 620(1-2): 34-43
- Amann B.T., Mulqueen P., Horrocks W.D., 1992. A continuous spectrophotometric assay for the activation of plant NAD kinase by calmodulin, calcium (II), and europium(III) ions. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 25: 207-217
- Anders E., Ebihara M., 1982. Solar-system abundances of the elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46:2363-2380
- Andersen P.C., Brodbeck B.V., 1989. Chemical composition of xylem exudate from bleeding spurs of *Vitis rotundifolia* Noble and *Vitis* hybrid Suwannee in relation to pruning date. *American Journal of Enology and Viticulture*, 40(3): 155-160
- Angelova V.R., Ivanov A., 1998. Establishing the pollution character of grapevines grown in an industrially polluted region and its effect on the yield and quality of grape production. *Rivista di Viticoltura ed Enologia*, 4: 13-25
- Angelova V.R., Ivanov A., Braikov D., Ivanov K., 1999a. Heavy metal distribution and accumulation in the root system of grapevines grown in an industrially polluted region. Part I. *Wein-Wissenschaft*, 54(1): 3-8
- Angelova V.R., Ivanov A., Braikov D., Ivanov K., 1999b. Heavy metal uptake and distribution in leaves of grapevine cultivars Bolgar and Mavrud, grown in an industrially polluted region. Part III. *Wein-Wissenschaft*, 54: 130-136
- Angelova V.R., Ivanov A., Braikov D., Ivanov K., 2001. Heavy metals (Pb, Cu, Zn and Cd) in industrial polluted sites and their uptake by grapevine, grape and wine. *Rivista di Viticoltura ed Enologia*, 2/3: 12-33

- Apte S.C., Barley G.E., 1995. Trace metal speciation of labile chemical species in natural waters and sediments: non-electrochemical approaches. In: A. Tessier, DR. Turner (eds.). Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. John Wiley & Sons, Chichester, p. 284-295
- Arienzo M., 2004. Processes and factors regulating the behaviour and uptake of trace elements in the rhizosphere. In: I. Stangeeva (ed.). Trace and ultratrace elements in plants and soil. WIT Press, Southampton, Boston, cap. 3, pp. 69-96
- Arnon D.I., Stout P.R., 1939. The essentiality of certain elements in minute quantity for plants with special reference to copper. *Plant Physiology*, 14: 371-375
- Asami T., 1988. Environmental pollution by berillium in Japan. In: K. Wolf, W.J. van den Brink, F.J. Colon (eds.). Contaminated soil '88. Kluwer Academic, Dordrecht, pp. 261
- Aubert D., Probst A., Stille P., 2004. Distribution and origin of major and trace elements (particulary REE, U and Th) into labile and residual phase in an acid soil profile (Vosges Mountains, France). *Applied Geochemistry*, 19: 899-916
- Augagneur S., Medina B., Szpunar J., Lobinski R., 1996. Determination of rare earth elements in wine by inductively coupled plasma mass spectrometry using a microconcentric nebulizer. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11(9): 713-721
- Ayrault S., 2005. Multi-element analysis of plant and soil samples. In: I. Stangeeva (ed.). Trace and ultratrace elements in plants and soil. WIT Press, Southampton, Boston, cap 1, pp. 1-32
- Baggiolini M., 1952. Stades reperes de la vigne. *Revue Romande d'Agriculture, de Viticulture et d'Arboriculture*, 1: 4-6
- Barbarick KA., Ippolito JA., 2008. Predicting soil-extractable Zn, P, Fe, and Cu in a biosolids-amended dryland wheat agroecosystem. *Soil Science*, 173(3): 175-185
- Barbaste M., Medina B., Sarabia L., Ortiz M.C., Perez-Trujillo J.P., 2002. Analysis and comparison of SIMCA models for denomination of origin of wines from de Canary Island (Spain) builds by means of their trace and ultratrace metals content. *Analytica Chimica Acta*, 472: 161-174
- Basta N.T., Ryan J.A., Chaney R.L., 2005. Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability. *Journal of Environmental Quality*, 34(1): 49-63
- Baszynski T., Wajda L., Krol M., Wolinska D., Krupa Z., Tukendorf A., 1980. Photosynthetic activities of cadmium-treated tomato plants. *Physiologia Plantarum*, 4: 365
- Baumhardt G.R., Welch L.F., 1972. Lead uptake and corn growth with soil-applied lead. *Journal of Environmental Quality*, 1: 92-94
- Bavaresco L., Fregoni M., Frascini P., 1991. Investigation on iron uptake and reduction by excised roots of different grapevine rootstocks and *V. vinifera* cultivar, *Plant and Soil*, 130: 109-113
- Baxter M.J., Crews H.M., Dennis M.J., Goodall I., Anderson D., 1997. The determination of the authenticity of wine from its trace element composition. *Food Chemistry*, 60(3): 443-450
- Beckett P.H.T., 1989. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges and sludge treated soils. In: B.A. Stewart (ed.). *Advances in Soil Science*, 9. New York, Springer-Verlag
- Benson W.H., Alberts J.J., Allen H.E., Hunt C.D., Newman M.C., 1994. Synopsis of discussion session on the bioavailability of inorganic contaminants. In: J.L. Hamelink, P.F. Landrum, H.L. Bergman, W.H. Benson (eds.). *Bioavailability: physical, chemical, and biological interactions*. Lewis, Boca Raton, pp. 63-71

- Bertamini M., Nedunchezian N., 2003. Photosynthetic functioning of individual grapevine leaves (*Vitis vinifera* L. cv. Pinot noir) during ontogenesy in the field. *Vitis*, 42 (1): 13-17
- Bertoldi D., Bontempo L., Larcher R., Nicolini G., 2006. Contenuti di selenio in succhi di carota della Valle di Gresta (TN). Atti del VI Congresso nazionale "Chimica degli alimenti", Alba, 7-10 novembre 2006, pp. 800-803
- Bertoldi D., Larcher R., Nicolini G., Bertamini M., Concheri G., 2008. Indagine sulla composizione dell'essudato xilematico in *V. vinifera* cv Chardonnay: prime evidenze. II Convegno Nazionale di Viticoltura, Marsala, 14-19 luglio 2008.
- Bloomfield C., 1981. The translocation of metals in soils. In: D.J. Greenland, M.H.B. Hayes (eds.) *The chemistry of soil processes*. John Wiley and Sons, New York, p. 463
- Blume H.P., Brümmner G., 1987. Prognose des Verhaltens von Schwermetallen in Böden mit einfachen feldmethoden. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, 53: 11-117
- Bontempo L., 2004. La tecnica ICP-MS interfacciata ad un sistema di generazione a idruri. Ottimizzazione strumentale e validazione della metodica nella matrice vino. Tesi di specializzazione. Scuola di Specializzazione in Metodologie Chimiche di Controllo e Analisi. Università degli studi di Padova, Dipartimento di Scienze Chimiche
- Boselli M., Di Vaio C., Pica B., 1998. Effect of soil moisture and transpiration on mineral content in leaves and berries of Cabernet sauvignon grapevine. *Journal of Plant Nutrition*, 21(6): 1163-1178
- Bowen H.J.M., 1979. *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, New York
- Brancadoro L., Valenti, L., Reina A., Scienza A., 1994. Potassium content of grapevine during the vegetative period: the role of the rootstock. *Journal of Plant Nutrition*, 17(2): 2165-2175
- Brown P.H., Rathjen A.H., Graham R.D., Tribe D.E, 1990a. Rare Earth Elements in biological systems. In: K.A. Gschneidner Jr e L. Eyring (eds.). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 13, 423-453. Elsevier Sciences Publisher B.V., New York
- Brown P.H., Welch R.M., Madison J.T., 1990b. Effect of nickel deficiency on soluble anion, amino acid and nitrogen levels in barley. *Plant and Soil* 125: 19-27
- Browne C.L., Fang S.C., 1978. Uptake of mercury vapour by wheat. An assimilation model. *Plant Physiology*, 61: 430-433
- Broyer T.C., Johnson C.N., Paul R.E., 1972. Some aspects of lead in plant nutrition. *Plant Soil*, 36: 301-313
- Bukovac M.J., Wittwer S.H., 1957. Absorption and mobility of foliar applied nutrients. *Plant Physiology*, 32: 428-435
- Burgos P., Perez-de-Mora A., Madejon P., Cabrera F., Madejon E., 2008. Trace elements in wild grasses: a phytoavailability study on a remediated field. *Environmental Geochemistry and Health*, 30(2): 109-114
- Cabanne C., Doneche B., 2003. Calcium accumulation and redistribution during the development of grape berry. *Vitis*, 42(1): 19-21
- Cabrera-Vique C., Teissedre P.L., Cabanis M.T., Cabanis J.C., 1997. Determination and levels of chromium in French wine and grapes by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45: 1808-1811
- Campbell P.G.C., 1995. Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. In: A. Tessier e D.R. Turner (eds.). *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*. John Wiley and Sons, New York, pp. 45-102

- Cao X., Wang X., Zhao G., 2000. Assessment of the bioavailability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis. *Chemosphere*, 40: 23-38
- Cappuyns V., Swennen R., 2008. "Acid extractable" metal concentrations in solid matrices: a comparison and evaluation of operationally defined extraction procedures and leaching tests. *Talanta*, 75(5): 1338-1347
- Carini F., Lombi E., 1997. Foliar and soil uptake of  $^{134}\text{Cs}$  e  $^{85}\text{Sr}$  by grape vines. *The Science of the Total Environment*, 207:157-164
- Cary E.E., Allaway W.H., Olson O.E., 1977. Control of chromium concentrations in food plants. 1. Adsorption and translocation of chromium by plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 25: 300-304
- Castineira Gomez M.M., Brandt R., Jakubowski N., Andersson J.T., 2004. Changes of the metal composition in German white wines through the winemaking process. A study of 63 elements by Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52: 2953-2961
- Cataldo D.A., Garland T.R., Wildung R.E., 1978. Nickel in plant: I. Uptake kinetics using intact soybean seedlings. *Plant Physiology*, 62(1): 563-565
- Cataldo D.A., Wildung R.E., Garland T.R., 1987. Speciation of trace inorganic contaminants in plants and bioavailability to animals: an overview. *Journal of Environmental Quality*, 16: 289-295
- Centofanti T., Penfield R., Albrecht A., Pellerin S., Flühler H., Frossard E., 2005. Is the transfer factor a relevant tool to assess the soil-plant transfer of radionuclides under field conditions? *Journal of Environmental Quality*, 34: 1972-1979
- Champagnol F., 1984. *Elements de physiologie de la vigne et de viticulture generale*. Duhan, Montpellier
- Chaney R.L., Brown J.C., Tiffin L.O., 1972. Obligatory reduction of ferric chelates in iron uptake by soybeans. *Plant Physiology*, 50: 208-213
- Chen W.J., Gu Y.H., Zhao G.W., Tao Y., Luo J.P., Hu T.D., 2000. Effects of rare earth ions on activity of RuBPCase in tobacco. *Plant Science*, 152: 145-151
- Chen Y., Senesi N., Schnitzer M., 1977. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil Science Society of America Journal*, 41: 352-358
- Chiu V.Q., Hering J.G., 2000. Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces. 1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species. *Environmental Science and Technology*, 34: 2029-2034
- Chlopecka A., 1993. Form of trace metals from inorganic sources in soils and amounts found in spring barley. *Water, Air and Soil Pollution*, 69: 127-134
- Chrastny V., Komarek M., Jrovcova E., Stichova J., 2008. A critical evaluation of the 0.05M EDTA extraction of Pb from forest soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 88(6): 385-396
- Christensen P., 1984. Nutrient level comparisons of leaf petioles and blades in twenty-six grape cultivars over three years (1979 through 1981). *American Journal of Enology and Viticulture*, 35 (3): 124-133
- Ciavatta C., Sequi P., 1989. Evaluation of chromium release during decomposition of leather meal fertilizers to the soil. *Fertilizer Research*, 19: 7-11



- Collins R.N., Merrington G., McLaughlin M.J., Morel J-L., 2003. Organic ligand and pH effects on isotopically exchangeable cadmium in polluted soils. *Soil Science Society of America Journal*, 6: 112-121
- Combs G.F., Combs S.B., 1986. *The role of selenium in nutrition*. Academic Press, Orlando
- Conradie W.J., 1981. Nutrient consumption by Chenin blanc grown in sand culture and seasonal changes in the chemical composition of leaf blades and petioles. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 2: 15-18
- Corradini F., Sansoni C., Tarter M., 1989. Contenuto di alcuni metalli pesanti – rame, zinco e piombo - nei suoli agrari del Trentino. *Esperienze e Ricerche*, XIX: 381-404
- Costantini E., Falcetti M., Pinzauti S., 1995. La zonazione delle valli dell'Adige e di Cembra. In: *Guida all'escursione: Per le vigne e i boschi del trentino. Lo studio dei suoli applicato alla zonazione viticola e alla gestione degli ecosistemi forestali*. Associazione Italiana Pedologi, Istituto Agrario di S. Michele all'Adige, pp: 27-34
- Cotton F.A., Wilkinson G., 1984. In: Bresadola S., Peloso A. (eds.). *Chimica inorganica*, 3° edizione. Casa Editrice Ambrosiana, Milano, Italia
- Creasy G.L., Price S.F., Lombard P.B., 1993. Evidence of xylem discontinuity in Pinot noir and Merlot grapes: dye uptake and mineral composition during berry maturation. *American Journal of Enology and Viticulture*, 44(2): 187-192
- Dalenberg J.W., van Driel W., 1990. Contribution of atmospheric deposition to heavy metal concentration in field crops. *Netherlands Journal of Agricultural Science*, 38(3): 369-379
- Davey B.G., Wheeler R.C., 1980. Some aspects of the chemistry of lithium in soils. *Plant and Soil*, 5: 49-60
- Day, M.P., Zhang B.-L., Martin G.J., 2005. the use of trace element data to complement stable isotope methods in the characterization of grape musts. *American Journal of Enology and Viticulture*, 45(1): 79-85
- Deberdt S., Castet S., Dandurand J.-L., Harrichoury J.-C., Louiset I. Experimental study of La(OH)<sub>3</sub> and Gd(OH)<sub>3</sub> solubilities (25 to 150°C), and La-acetate complexing (25 to 80°C). *Chemical Geology*, 151: 349-372
- Decreto Legislativo 31/01, 2001. Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano. *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana*, 52 del 3 marzo 2001
- Decreto Legislativo 152/06, 2006. Norme in materia ambientale. *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana*, 88 del 14 aprile 2006
- Decreto Ministeriale 185, 1999. Approvazione dei metodi ufficiali di analisi chimica del suolo. *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana*, 248 del 21 ottobre 1999
- Decreto 25 marzo 2002. Rettifiche al decreto ministeriale 13 settembre 1999 riguardante l'approvazione dei metodi ufficiali di analisi chimica del suolo. *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana*, 84 del 11 aprile 2002
- Decreto Ministeriale 471, 1999. Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'articolo 17 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, e successive modificazioni e integrazioni. *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana*, 293 del 15 dicembre 1999
- Dell'Agnola G., Ferrari G., 1971. Molecular sizes and functional groups of humic substances extracted by 0.1M pyrophosphate from soil. *Journal of Soil Science*, 22: 342-439

- Dennis M.J., Ashurst P.R., 1996. An introduction to food authentication. In: P.R. Ashurst, M.J. Dennis (eds.). Food authentication. Blackie Academic & Professional, London, pp.1-14
- Diatloff E., Asher C.J., Smith F.W., 1996. Concentration of rare earth elements in some Australian soils. *Australian Journal of Soil Research*, 34: 735-747
- Diatloff E., Smith F.W., Asher C.J., 1995. Rare earth elements and plant growth. I. Effect of lanthanum and cerium on root elongation of corn and mungbean. *Journal of Plant Nutrition*, 18: 1963-1976
- DIN/ISO 11260, 1997. Soil quality – determination of effective cation exchange capacity and base saturation level using barium chloride solution
- Ding S.-M., Liang T., Zhang C.-S., Wang L.-J., Sun Q., 2006. Accumulation and fractionation of rare earth elements in a soil-wheat system. *Pedosphere*, 16(1): 82-90
- Ding S.-M., Liang T., Zhang C.-S., Yan J.-C., Zhang Z.-L., 2005. Accumulation and fractionation of rare earth elements (REEs) in wheat: controlled by phosphate precipitation, cell wall absorption and solution complexation. *Journal of Experimental Botany*, 56(420): 2765-2775
- Direttiva CEE 86/278 (1986). Protezione dell'ambiente, in particolare del suolo, nell'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura. *Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea*, n° L 181 del 4 luglio 1986
- Direttiva CEE 98/83 (1998). Qualità delle acqua destinate al consumo umano. *Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea*, n° L 330 del 5 dicembre 1998
- Dobrin R.I., Dulama C.N., Toma A.L., 2006. Soil-plant experimental radionuclide transfer factors. *Romanian Journal of Physics*, 51(1-2): 73-76
- Doelsch E., Moussard G., Saint Macary H., 2008. Fractionation of tropical soilborne heavy metals. Comparison of two sequential extraction procedures. *Geoderma*, 143(1-2): 168-179
- Donisa C., Steinnes E., Moean U.R., 2008. Combination of different extractants to assess binding forms of some elements in soil profiles. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 39(1-2): 177-186
- Drobner U., Tyler G., 1998. Conditions controlling relative uptake of potassium and rubidium by plants from soils. *Plant and Soil*, 201: 285-293
- Dumas J.B.A., 1831. Procédés de l'analyse organique. *Annales de Chimie et de Physique*, 247: 198-213
- Ebinghaus R., Turner R.R., de Lacerda L.D., Vasiliev O., Salomons W., 1999. Mercury contaminated sites: characterization, risk assessment and remediation. Springer-Verlag, Berlino
- Elless M.P., Lee S.Y., 1998. Uranium solubility of carbonate-rich uranium-contaminated soils. *Water, Air and Soil Pollution*, 107: 147-162
- Emmerson R.H., Birkett J.W., Scrimshaw M., Lester J.N., 2000. Solid phase partitioning of metals in managed retreat soils: field changes over the first year of tidal inundation. *Science of the Total Environment*, 254(1): 75-92
- Emsley J., 2001. Nature's building blocks. An A-Z guide to the elements. Oxford University Press Inc., New York
- Erdei L., Trivedi S., 1991. Caesium potassium selectivity in wheat and lettuce of different potassium status. *Journal of Plant Physiology*, 138: 696-699
- Eschnauer H.R., Bauer K.H., Görtges S., 2001. Den Spurenelementen des Weines auf der Spur. *Bulletin 2001*, Erbsloh, Geisenheim

- Eschnauer H.R., Jacob L., Meierer H., Neeb R., 1989. Use and limitation of ICP-OES in wine analysis. *Mikrochimica Acta*, 3: 291-298
- Falcetti M., 1994. *Faedo e il suo vigneto*. Stampalith, Trento.
- Fang J., Wen B., Shan X-Q., Lin J-M., Owens G., 2007a. Is an adjusted rhizosphere-based method valid for field assessment of metal phytoavailability? Application to non-contaminated soils. *Environmental Pollution*, 150: 209-217
- Fang J., Wen B., Shan X-Q., Wang H-H., Lin J-M., Zhang S-Z., 2007b. Evaluation of bioavailability of light rare earth elements to wheat (*Triticum aestivum* L.) under field conditions. *Geoderma*, 141: 53-59
- Faure G., 1992. *Principles and applications of inorganic geochemistry*. Maxwell Macmillan International Editions
- Favretto L., Pertoldi Marletta G., Gabrielli Favretto L., 1986. The surface lead pollution of roadside crops in relation to the distance from a linear source. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 37: 481-486
- Feng M-H., Shan X-Q., Zhang S., Wen B., 2005a. A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl<sub>2</sub> and NaNO<sub>3</sub> extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. *Environmental Pollution*, 137: 231-240
- Feng M-H., Shan X-Q., Zhang S., Wen B., 2005b. Comparison of a rhizosphere-based method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat. *Chemosphere*, 59: 939-949
- Findlay N., Oliver K.J., Nii N., Coombe B.G., 1987. Solute accumulation by grape pericarp cell. *Journal of Experimental Botany*, 38 (189): 668-679
- Foy C.D., Chaney R.L., White M.C., 1978. Physiology of metal toxicity in plants. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 29: 511-566
- Frankenberger W.T., Engberg R.A., 1998. *Environmental chemistry of selenium*. Marcel Dekker, New York
- Fregoni M., 2005. La nutrizione minerale della vite. In: *Tecniche Nuove (ed.) Viticoltura di qualità*, 2° edizione, cap. XI, pp. 597-677
- Fregoni M., Bavaresco L., 1984. Il rame nel terreno e nella nutrizione della vite. *Vignevini*, 5: 37-48
- Fregoni M., Scienza A., 1975. Aspetti della micronutrizione di alcune zone viticole italiane. *Ricerca e tecnica viticola ed enologica*, 1: 5-8
- Freytag J., 1986. Bestimmung von Transferfaktoren Boden/Pflanze einiger Elemente und Untersuchungen über deren Abhängigkeit von ausgewählten Bodeneigenschaften. *Hamburger Bodenkundliche Arbeiten*, 1: 43-51
- Frías S., Pérez Trujillo J.P., Peña E.M., Conde J.E., 2001. Classification and differentiation of bottled sweet wines of Canary Islands (Spain) by their metallic content. *European Food Research and Technology*, 213: 145-149
- Fu F., Akagi T., Yabuki S., Iwaki M., 2001. The variation of REE (rare earth elements) patterns in soil-grown plants: a new proxy for the source of rare earth elements and silicon in plants. *Plant and Soil*, 235: 53-64
- Garcia-Jares C.M., Garcia-Martin M., Cela-Torrijos R., 1995. Analysis of some highly volatile compounds of wine by means of purge and cold trapping injector capillary gas chromatography.

- Application to the differentiation of Rias Baixas spanish white wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43: 764-768
- Gerendas J., Ratcliffe R.G., 2002. Root pH regulation. In: Y. Waisel, A. Eshel, U. Kafkafi (eds.). *Plant roots: the hidden half*. 3° edizione. Marcel Dekker, New York., cap. 33, pp. 553-570
  - Gissel-Nielsen G., Gupta U.C., Lamand M., Westermarck T., 1984. Selenium in soils and plants and its importance in livestock and human nutrition. *Advances in Agronomy*, 37: 397-460
  - Glad C., Regnard J. L., Querou Y., Brun O., Morot-Gaudry J. F., 1992. Flux and chemical composition of xylem exudates from Chardonnay grapevines: temporal evolution and effect of recut. *American Journal of Enology and Viticulture*, 43, 3: 275-282
  - Goldschmidt V.M., 1923-1938. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, 8 volumi
  - Gough L.P., Shacklette H.T., Case A.A., 1979. Element concentrations toxic to plants, animals and man. U.S. Geological Survey, Bulletin, 1466
  - Govindaraju K., 1994. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandard Newsletter*, 18: 1-158
  - Greenough J.D., Longerich H.P., Jackson S.E., 1997. Element fingerprinting of Okanagan Valley wines using ICP-MS: relationships between wine composition, vineyard and wine colour. *Australian Journal of grape and Wine Research*, 3: 75-83
  - Gregory P.J., 2006. *Plant roots. Growth, activity and interaction with soils*. Blackwell Publishing, Oxford
  - Griffin R.A., Au A.K., Prost R.R., 1977. Effect of pH on adsorption of chromium from landfill-leachate by clay minerals. *Journal Environmental Science and Health A*, 12(8): 431-449
  - Gronflaten L.K., Steinnes E., 2005. Comparison of four different extraction methods to assess plant availability of some metals in organic forest soil. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 36: 2699-2718
  - Gryschko R., Kuhnle R., Terytze K., Breuer J., Stahr K., 2005. Soil extraction of readily soluble heavy metals and As with 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -solution. Evaluation of DIN 19730. *Journal of Soils and Sediments*, 5(2): 101-106
  - Gupta AK., Sinha S., 2007. Assessment of single extraction methods for the prediction of bioavailability of metals to *Brassica juncea* L. Czern. (var. Vaibhav) grown on tannery waste contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 149(1): 144-150
  - Harkins, W.D.; 1917: The evolution of the elements and the stability of complex atoms. I. A new periodic system which shows a relation between the abundance of the elements and the structure of the nuclei of atoms. *Journal of the American Chemical Society*, 39: 856-879
  - Harmet K.H., 1979. Rapid growth responses of *Avena* coleoptile segments to lanthanum and other cations. *Plant Physiology*, 64: 1094-1098
  - Henderson P., 1984. About rare earth elements. In: P. Henderson (ed.) *Rare Earth Elements Geochemistry*. Elsevier, New York. pp. 1-50
  - Hiltner L., 1904. Über neuere Erfahrungen und Probleme auf dem Gebiete der Bodenbakteriologie unter besonderer Berücksichtigung der Gründüngung und Brache. *Arbeiten der Deutschen Landwirtschaftlichen Gesellschaft*, 98: 59-78
  - Hoffmann D.J.P., Rattner B.A., Burton G.A., Cairns J., 1995. *Handbook of Ecotoxicology*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL

- Hong F.S., Wei Z.G., Tao Y., Wang S.K., Yang Y.T., Cao X.D., Zhao G.W., 1999. Distribution of rare earth elements and structure characterization of chlorophyll-lanthanum in a natural plant fern. *Acta Botanica Sinica*, 41(8): 851-854
- Hough R.L., Tye A.M., Crout N.M.J., McGrath S.P., Zhang H., Young S.D., 2005. Evaluating a "Free ion activity model" applied to metal uptake by *Lolium perenne* L. grown in contaminated soils. *Plant and Soil*, 270: 1-12
- Hu X., Ding Z.H., Chen Y.J., Wang X.R., Dai L.M., 2002. Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effects on the growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) seedling. *Chemosphere*, 48: 621-629
- Hu Z., Richter H., Sparovek G., Schnug E., 2004. Physiological and biochemical effects of rare earth elements on plants and the agricultural significance: a review. *Journal of Plant Nutrition*, 27 (1): 183-220
- Hubaux A., Vos G., 1970. Decision and detection limits for linear calibration curves. *Analytical Chemistry*, 42: 849-855
- Huffman E.W.D., Allaway W.H., 1973. Chromium in plants: distribution in tissues, organelles and extracts and availability of bean leaf to animals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 21: 982-986
- Hughes M.K., Lepp N.W., Phipps D.A., 1980. Aerial heavy metal pollution and terrestrial ecosystem. *Advances in Ecological Research*, 11: 217 –220
- Ichihashi H., Morita H., Tatsukawa R., 1992. Rare earth elements (REEs) in naturally grown plants in relation to their variation in soils. *Environmental Pollution*, 76: 157-162
- ISO 11466, 1995. Soil quality -Extraction of trace elements soluble in aqua regia.
- ISO/DIS 19730, 2006. DIN 19730, 1997. Bodenbeschaffenheit – Extraktion von Spurenelementen mit Ammonium-nitratlösung.
- Jacobs L.W., Keeney D.R., Walsh L.M., 1970. Arsenic residue toxicity to vegetable crops grown on plainfield sand. *Agronomy Journal*, 62: 588-591
- Jacobson L., 1955. CO<sub>2</sub>-fixation and ion absorption in barley roots. *Plant Physiology*, 30: 264-269
- Jakubowski N., Brandt R., Stuewer D., Eschnauer H.R., Görtges S., 1999. Analysis of wines by ICP-MS: is the pattern of the rare earth elements a reliable fingerprint for the provenance? *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 364: 424-428
- Jimenez S., Gogorcena Y., Hévin C., Rombolà A.D., Ollat N., 2007. Nitrogen nutrition influences some biochemical responses to iron deficiency in tolerant and sensitive genotypes of *Vitis*. *Plant and Soil*, 290: 343-355
- Jones C.A., Langer H.W., Anderson K., McDermott T.R., Inskeep W.P., 2000. Rates of microbially mediated arsenate reduction and solubilization. *Soil Science Society of America Journal*, 64: 600-608
- Jones D.L., 1998. Organic acids in the rizhosphere – a critical review. *Plant and Soil*, 205: 25-44
- Jones K.C., Lepp N.W., Obbard J.P., 1990. Other metals and metalloids. In: B.J. Alloway (ed) *Heavy metals in soils*, Blackie, Glasgow, p.280
- Jos A., Moreno I., González A.G., Repetto G., Cameán A.M., 2004. Differentiation of sparkling wine (Cava e Champagne) according to their mineral content. *Talanta* 63: 377-382
- Kabata-Pendias A., 2001. *Trace elements in soils and plants*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA

- Kashem M.A., Singh B.R., Kondo T., Huq S.M.I., Kawai S. Comparison of extractability of Cd, Cu, Pb and Zn with sequential extraction in contaminated and noncontaminated soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 4(2): 169-176
- Kelly S., Heaton K., Hoogewerff J., 2005. Tracing the geographical origin of food: the application of multi-element and multi-isotope analysis. *Trends in Food Science and Technology*, 16: 555-567
- Kennedy V.H., Sanchez A.L., Oughton D.H., Rowland A.P., 1997. Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake. *Analyst*, 122(8): 89R-100R
- Kiekens L., Camerlynck R., 1982. Transfer characteristics for uptake of heavy metals by plants. *Landwirtschaftliche Forschung, Sonderheft, 39, Kongressband: 255-261*
- Kierczak J., Neel C., Aleksander-Kwaterczak U., Helios-Rybicka E., Bril H., Puziewicz J., 2008. Solid speciation and mobility of potentially toxic elements from natural and contaminated soils: A combined approach. *Chemosphere*, 73(5): 776-784
- Kitagishi K., Yamane I., 1981. Heavy metal pollution in soils of Japan. Japan Science Society Press, Tokyo
- Kliewer W.M., 1968. Changes in the concentration of free amino acids in grape berries during maturation. *American Journal of Enology and Viticulture*, 19: 166-174
- Kment P., Mihaljevič M., Ettlér V., Šebek O., Strnad L., Rohlová L., 2005. Differentiation of Czech wines using multielement composition – A comparison with vineyard soil. *Food Chemistry*, 91: 157-165
- Ko B.-G., Vogeler I., Bolan N.S., Clothier B., Green S., Kennedy J., 2007. Mobility of copper, chromium and arsenic from treated timber into grapevines. *Science of the Total Environment*, 338: 35-42
- Kubova J., Matus P., Bujdos M., Hagarova I., 2008. Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil-plant metal. *Talanta*, 75(4): 1110-1122
- Labanowski J., Monna F., Bermond A., Cambier P., Fernandez C., Lamy I., van Oort F., 2008. Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu, and Cd in a metal-contaminated soil: EDTA vs. citrate. *Environmental Pollution*, 152(3): 693-701
- Laborda F., Bolea E., Gorriz M.P., Martín-Ruiz M.P., Ruiz-Begueria S., Castillo J.R. (2008). A speciation methodology to study the contributions of humic-like and fulvic-like acids to the mobilization of metals from compost using size exclusion chromatography–ultraviolet absorption–inductively coupled plasma mass spectrometry and deconvolution analysis. *Analytica Chimica Acta*, 606: 1-8
- Lakanen e Ervio, (1971). A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agralia Fennica*, 123: 223-232
- Larcher R., Nicolini G., 2008. Elements and inorganic anions in winemaking analysis and applications. In: R. Flamini (ed.). *Hyphenated Techniques in Grape and Wine Chemistry*. John Wiley and Sons, Chichester, West Sussex, cap. 8: 289-333
- Latorre M.J., Garcia-Jares C., Mèdina B., Herrero C., 1994. Pattern recognition analysis applied to classification of wines from Galicia (Northwestern Spain) with certified brand of origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42: 1451-1455

- Lauchli A., 1976. Symplasmic transport and ion release to the xylem. In: I.F. Wardlaw, J.B. Passioura (eds.) Transport and transfer processes in plants. Academic Press, New York, cap 9, pp. 101-112
- Leita L., Mondini C., De Nobili M., Simoni A., Sequi P., 1998. Heavy metal content in xylem sap (*Vitis vinifera*) from mining and smelting areas. Environmental monitoring and Assessment, 50: 189-200
- Li F., Shan X., Zhang T., Zhang S., 1998. Evaluation of plant availability of rare earth elements in soil by chemical fractionation and multiple regression analysis. Environmental Pollution, 102: 269-277
- Liang T., Zhang S., Wang L., Kung H.-T., Wang Y., Hu A., Ding S.-M., 2005. Environmental biogeochemical behaviours of rare earth elements in soil-plant systems. Environmental Geochemistry and Health, 27: 301-311
- Lide D.R., 1996. Geophysics, Astronomy, and Acoustics; Sezione 14; tabella 14.14: Abundance of elements in the earth's crust and in the sea. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 77<sup>a</sup> Edizione. CRC Press. Boca Raton, Florida
- Liebig G.F., Bradford G.R., Vanselow A.P., 1959. Effects of arsenic compounds on citrus plants in solution culture. Soil Science, 88: 342-348
- Ljubomirova V., Djingova R., van Elteren JT., Veber M., Kowalkowski T., Buszewski B., 2008. Investigation of the solubilization of car-emitted Pt, Pd and Rh in street dust and spiked soil samples. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 88(7): 499-512
- Lombnaes P., Singh B.R., 2003. Predicting Zn and Cu status in cereals – potential for a multiple regression model using soil parameters. Journal of Agricultural Science, 141: 349-357
- Lu A., Zhang S., Shan X-Q., Wang S., Wang Z., 2003. Application of microwave extraction for the evaluation of bioavailability of rare earth elements in soils. Chemosphere, 53: 1067-1075
- Lubben S., 1993. Abhangigkeit der Schwermetall-Transferfaktoren Boden/Pflanze vom Kontaminationsgrad des Bodens. VDLUFA-Schriftenreihe, Kongressband, 605-608
- Lynch J.M., Whipps J.M., 1990. Substrate flow in the rhizosphere. Plant and Soil, 165: 261-274
- Lyndsay W.L., Norvell W.A., 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. Soil Science Society of America Journal, 42: 421-428
- Madrid F., Biasioli M., Ajmone-Marsan F., 2008. Availability and accessibility of metals in fine particles of some urban soils. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 55(1): 21-32
- Maeda S., 1994. Biotransformation of arsenic in the freshwater environment. In: J.O. Nriagu (ed.). Arsenic in the environment, part 1: cycling and characterization. John Wiley and Sons, New York
- Maigre D., Aerny J., Ryser J.-P., 1999. Influence du clone sur la composition minerale des feuilles, du moût et du vin chez le Pinot noir. Revue Suisse de Viticulture d'Arboriculture et de Horticulture, 31(5): 241-245
- Marangoni B., Scudellari D., 2000. Ripartizione degli elementi minerali nei frutti degli alberi decidui. Rivista di Frutticoltura, 1: 83-87
- Marangoni B., Vitagliano C., Peterlunger E., 1986. The effect of defoliation on the composition of xylem sap from Cabernet franc grapevines. American Journal of Enology and Viticulture, 37 (4): 259-262

- Markert B., Li Z.D., 1991. Natural background concentrations of rare-earth elements in a forest ecosystem. *Science of the Total Environment*, 103: 27-35
- Marschner H., 1986. Mineral nutrition in higher plants. Academic Press, London
- Marschner H., Römheld V., 1983. In vivo measurement of root induced pH changes at the soil-root interface: effect of plant species and nitrogen source. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 111: 241-2251
- Masuda A., Nakamura N., Tanaka T., 1973. Fine structures of mutually normalized rare-earth patterns of chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37: 239-248
- McBride M.B., 1994. Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, New York
- McCurdy E., Potter D., Medina B., 1992. Rare earth elements in wine. *Lab News*, 9: 10-11
- Medina B., 1996. Wine authenticity. In: P.R. Ashurst, M.J. Dennis (eds.). *Food authentication*. Blackie Academic & Professional, London pp. 60-107
- Medina B., Van Zeller A.L., 1984. Differentiation des vins de trois regions de France. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 18: 225-235
- Menzies N.W., Donn M.J., Kopittke P.M., 2007. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils. *Environmental Pollution*, 145(1): 121-130
- Mertz W., 1969. Chromium occurrence and function in biological systems. *Physiological Reviews*, 49:163-239
- Mihucz V.G., Done C.J., Tatár E., Virág I., Zárny G., Baiulescu E.G., 2006. Influence of different bentonites on the rare earth element concentration of clarified Romanian wines. *Talanta*, 70: 984-990
- Mikkelsen, R.B.; 1976: Lanthanides as calcium probes in biomembranes. In: D. Chapman and D.F.H. Wallach (eds.). *Biological membranes*. Academic Press Inc., New York, cap. 3, pp. 153-190
- Miyasaka S.C., Grunes D.L., 1997. Root zone temperature and calcium effects on phosphorus, sulfur and micronutrients in winter wheat forage. *Agronomy Journal*, 89: 742-748
- Morrell B.C., Lepp N.W., Phipps D.A., 1986. Vanadium uptake by higher plants: some recent developments. *Environmental Geochemistry and Health*, 8: 14-18
- Mukherjee A.B., 1998. Chromium in the environment of Finland. *Science of the Total Environment*, 217(1-2): 9-19
- Nardi S., Concheri G., Pizzeghello D., Sturaro A., Rella R., Parvoli G., 2000. Soil organic matter mobilization by root exudates. *Chemosphere* 41: 653-658
- Nardi S., Concheri G., Dell'Agnola G., Scrimin P., 1991. Nitrate uptake and ATPase activity in oat seedlings in the presence of two humic substance fraction. *Soil Biology and Biochemistry*, 23(9): 833-836
- Nardi S., Reniero F., Concheri G., 1997. Soil organic matter mobilization by root exudates of three maize hybrids. *Chemosphere*, 35(10): 2237-2244
- Neal R.H., Sposito G., 1989. Selenate adsorption on alluvial soils. *Soil Science Society of America Journal*, 53: 70-74
- Neumann G., Römheld V., 2002. Root-induced changes in the availability of nutrients in the rhizosphere. In: Y. Waisel, A. Eshel, U. Kafkafi (eds.). *Plant roots: the hidden half*. 3° edizione. Marcel Dekker, New York. cap. 36, pp. 617-649



- Nicolini G., Larcher R., Pangrazzi P., Bontempo L., 2004. Changes in the contents of micro- and trace-elements in wine due to winemaking treatments. *Vitis*, 43(1): 41-45
- Oddo, G.; 1914: Die Molekularstruktur der Radioaktiven Atome. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 87: 253-268
- Oddone M., Robotti E., Marengo E., Baldizzone M., Aceto M., 2006. Studio di tracciabilità sulla filiera del vino mediante determinazione dei lantanidi con ICP-MS. In: Coisson, Arlorio, Martelli (eds.). *Atti del VI Congresso italiano "Chimica degli alimenti"*. Editrice Taro, Italia, pp. 573-577
- Orescanin V., Katunar A., Kutle A., Valkovic V., 2003. Heavy metals in soil, grape, and wine. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 21(1): 171-180
- Oygard JK., Gjengedal E., Mobbs HJ., 2008. Trace element exposure in the environment from MSW landfill leachate sediments measured by a sequential extraction technique. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2): 751-758
- Page, A.L., Miller, R.H., Kenney, D.R., 1982. *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. 2° edizione, 9. American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, Madison, WI
- Pais I., Jones, J.B., 1997. *The Handbook of trace elements*. St. Lucie Press, Boca Raton, New York
- Pertoldi Marletta G., Gabrielli Favretto L., Favretto L., 1986. Cadmium in roadside grapes. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 37: 1091-1096
- Pertoldi Marletta G., Procida G., 1996. Presenza di metalli pesanti in uve provenienti da vigneti del Friuli Venezia-Giulia: valutazioni delle concentrazioni attuali. *La Rivista di Scienza dell'Alimentazione*, 25(4): 357-363
- Peterson P.J., Benson L.M., Zieve R., 1981. Metalloids. In: N.W. Lepp (ed.). *Effect of heavy metal pollution in plants, vol 1: effect of trace metals on plants function*. Applied Science Publishers, London
- Pickard B.G., 1970. Comparison of calcium and lanthanum ions in the *Avena* coleoptile growth test. *Planta*, 91: 314-319
- Pinamonti F., Nicolini G., Dalpiaz A., Stringari G., Zorzi G., 1999. Compost use in viticulture: effect on heavy metal levels in soil and plants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 30(9-10): 1531-1549
- Pinton R., Cesco S., Santi S., Varanini Z., 1997. Soil humic substances stimulate proton release by intact oat seedling roots. *Journal of Plant Nutrition*, 20: 857-869
- Poledniok J., 2008. Speciation of scandium and gallium in soil. *Chemosphere*, 73(4): 572-579
- Poni S., Quartieri M., Tagliavini M., 2003. Potassium nutrition of Cabernet sauvignon grapevines (*Vitis vinifera* L.) as affected by shoot trimming. *Plant and Soil*, 253: 341-351
- Porro D., Bertamini M., Dorigatti C., Stefanini M., Ceschini A., 2001. Lo SPAD nella diagnosi dello stato nutrizionale della vite. *L'Informatore Agrario*, 26: 49-55
- Price R.C., Gray C.M., Wilson RE., Frey FA., Taylor SR., 1991. The effect of weathering on rare-earth elements, Y and Ba abundance in tertiary basalts from southeastern Australia. *Chemical Geology*, 93: 245-265
- Pueyo M., Mateu J., Rigol A., Vidal M., Lopez-Sanchez J.F., Rauret G., 2008. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. *Environmental Pollution*, 152(2): 330-341

- Puschenreiter M., Horak O., 2000. Influence of different soil parameters on the transfer factor soil to plant of Cd, Cu and Zn for wheat and rye. *Die Bodenkultur*, 51(1): 3-10
- Quiquampoix H., Ratcliffe R.G., Ratkovic S., Vucinic Z., 1990. Proton and phosphorus-31 NMR investigation of gadolinium uptake in maize roots. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 38: 265-276
- Rangel Z., 1994. Distribution of cell Ca<sup>+2</sup> homeostasis as a primary in aluminium rhizotoxicity. I. Inhibition of root growth is not caused by reduction of calcium uptake. *Plant Physiology*, 143: 47-51
- Rao C.R.M., Sahuquillo A., Lopez Sanchez J.F., 2008. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soil and related material. *Water Air and Soil Pollution*, 189: 291-333
- Rapin F., Förstner U., 1983. Sequential leaching techniques for particulate metal speciation: the selectivity of various extractants. IV Heavy Metal Environmental International Conference, pp. 1074-1077
- Ratte H.T., 1999. Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: a review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18: 89-108
- Regolamento CE 1881/06 del 19 dicembre 2006 che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari. *Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea*, L 364/5 del 20 dicembre 2006
- Regolamento CE 149/08 del 29 gennaio 2008 che modifica il Reg. CE 396/2005 del Parlamento europeo e del Consiglio e definisce gli allegati II, III e IV, che fissano i livelli massimi dei residui per i prodotti compresi nell'allegato I del suddetto regolamento. *Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea*, L 58 del 1 marzo 2008
- Rengel Z., 1997. Root exudation and microflora populations in rhizosphere of crop genotypes differing in tolerance to micronutrient deficiency. *Plant and Soil*, 196: 255-260
- Reynolds J.G., Naylor D.V., Fendorf S.E., 1999. Arsenate sorption in phosphate amended soils during flooding and aeration cycles. *Soil Science Society of America Journal*, 63: 1149-1156
- Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D., 2003. Le sostanze azotate. In: P. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean, D. Dubourdieu (eds.) *Trattato di Enologia II. Chimica del vino, stabilizzazione, trattamenti*. 2° edizione. Edagricole, Bologna, cap.5, pp.107-139
- Risoluzione OIV- OENO 13/2006, 2006. Tenore limite in piombo nei vini. *Risoluzioni della Commissione Enologia dell'OIV*
- Robinson W.O., Bastron H., Murata K.J., 1958. Biogeochemistry of rare earth elements with particular reference to hickory trees. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 14(1-2):55-67
- Rogiers S.Y., Greer D.H., Hatfield J.M., Orchard B.A., Keller M., 2006. Mineral sink within ripening berries (*Vitis vinifera* L.). *Vitis*, 43(3): 115-123
- Romaguera F., Boluda R., Fornes F., Abad M., 2008. Comparison of three sequential extraction procedures for trace element partitioning in three contaminated Mediterranean soils. *Environmental Geochemistry and Health*, 30(2): 171-175
- Rossano E.C., Szilagyi Z., Malori A., Pocsfalvi G., 2007. Influence of winemaking practices on the concentration of rare earth elements in white wines studied by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 311-317

- Rossi S., Protano G., Riccobono F., 2005. La geochimica delle Terre Rare nel sistema suolo-pianta: il trasferimento dei Lantanidi all'*Hypericum perforatum* L. in Toscana meridionale. XV Congresso della Società Italiana di Ecologia, Torino
- Roubelakis-Angelakis K.A., Kliewer W.M., 1979. The composition of bleeding sap from Thompson seedless grapevines as affected by nitrogen fertilization. *American Journal of Enology and Viticulture*, 30(1): 14-18
- Ruhl E.H., Clingeffer P.R., Nicholas P.R., Cirami R.M., McCarthy M.G., Whiting J.R., 1988. Effect of rootstocks on berry weight and pH, mineral content and organic acid concentrations of grape juice of some wine varieties. *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 28: 119-125
- Sager M., 1998. Thallium in agricultural practice. In: J.O. Nriagu (ed.). *Thallium in the Environment*. John Wiley and Son, New York
- Sahuquillo A., Lopez-Sanchez J.F., Rubio R., Rauret G., Thomas R.P., Davidson C.M., Ure A.M., 1999. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 382(3): 317-327
- Sankla N., Sankla D., 1967. Effects of germanium on growth of higher plants. *Naturwissenschaften*, 54: 621-624
- Sarkar D., Essington M.E., Misra K.C., 1999. Adsorption of mercury(II) by variable charge surfaces of quartz and gibbsite. *Soil Science Society of America Journal*, 63: 1626-1636
- Sartori G., Corradini F., Bini C., Gemignani S., Mancabelli A., 2004. Contenuto di metalli pesanti nei suoli del Trentino. *Studi Trentini di Scienze Naturali - Acta Geologica*, 79: 75-117
- Sauve S., McBride M. B., Hendershot W.H., 1997. Speciation of lead in contaminated soils. *Environmental Pollution*, 98(2): 149-155
- Sawamoto H., 1999. Adsorptive stripping voltammetry of metal ions (Review). *Bunseki Kagaku*, 48(2): 137-150
- Schnug E., Flechenstein J., Haneklaus S., 1996. Coca Cola is it? The ubiquitous extractant for micronutrients in soil. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 27(5-8): 1721-1730
- Schoning A., Brummer G.W., 2008. Extraction of mobile element fractions in forest soils using ammonium nitrate and ammonium chloride. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171(3): 392-398
- Schreiber L., Hartmann K., Skrabs M., Zeier J., 1999. Apoplastic barriers in roots: chemical composition of endodermal and hypodermal cell walls. *Journal of Experimental Botany*, 52: 1267-1280
- Schreiber U., 1997. Chlorophyll fluorescence and photosynthetic energy conversion: simple introductory experiments with the TEACHING-PAM Chlorophyll Fluorometer. Heinz Walz GmbH, Effeltrich
- Schreiner R.P., Scagel C.F., Baham J., 2006. Nutrient uptake and distribution in a mature "Pinot noir" vineyard. *HortScience*, 41(2): 336-345
- Schwellenbach W., 1982. Neutronenaktivierungsanalytische Untersuchungen über die Verteilung der Seltenen Erden und anderer Spurenelemente in Wein, Rebpflanzen und Böden. Tesi di Laurea, Università di Colonia, Germania. (riportato in Jakubowski *et al.*, 1999)
- Shacklette H.T., Boerngen J.G., 1984. Element concentrations in soils and other surficial materials of the conterminous United States. U.S. Geological Survey Professional Paper, 1270: 105

- Shacklette H.T., Erdman J.A., Harm T.F., 1978. Trace elements in plant foodstuffs. In: F.W. Oehme (ed). Toxicity of Heavy metals in Environments, Part I, Marcel Dekker, New York
- Shan X.Q., Wang Z., Wang W., Zhang S., Wen B., 2003. Labile rhizosphere soil solution fraction for prediction of bioavailability of heavy metals and rare earth elements to plants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375: 400-407
- Sheets W.C., Mugnier E., Barnabé A., Marks T.J., Poepelmeier K.R., 2006. Hydrothermal Synthesis of delafossite-type oxides. *Chemistry of Materials*, 18: 7-20
- Shen H., Yan X.L., 2002. Membrane permeability in roots of *Crotalaria* seedlings as affected by low temperature and low phosphorous stress. *Journal of Plant Nutrition*, 25(5): 1033-1047
- Shiowatana J., Tantidanai N., Nookabkaew S., Nacapricha D., 2001. A flow system for the determination of metal speciation in soil by sequential extraction. *Environment International*, 26(5): 381-387
- Siegmund H., Bächmann K., 1978. Z. Anwendung der numerischen taxonomie für die klassifizierung von weinen. *Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 166: 298-303
- SISS (Società Italiana della Scienza del Suolo), 1985. Metodi normalizzati di analisi del suolo. Edagricole, Bologna
- Smith E., Naidu R., Alston A.M., 1999. Chemistry of arsenic in soils: I. Sorption of arsenate and arsenite by four Australian soils. *Journal of Environmental Quality*, 28: 1719-1726
- Soliani L., 2003. Statistica applicata alla ricerca biologica e ambientale. UNINOVA, Parma
- Soon Y.K., 1981. Solubility and sorption of cadmium in soils amended with sewage sludge. *Journal of Soil Science*, 32: 85-95
- Soumare M., Tack FMG., Verloo MG., 2008. Redistribution and availability of iron, manganese, zinc, and copper in four Malian agricultural soils amended with solid municipal waste compost. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 38(19-20): 2567-2579
- Souty N., Guennelon R., Rode C., 1975. Quelques observations sur l'absorption du potassium, du rubidium-86 et du césium-137 par des plantes cultivées sur solutions nutritives. *Annales Agronomiques*, 26(1): 41-58
- Sposito G., Page A.L., 1989. The chemistry of soils. Oxford University Press, New York.
- Squiert T.C., Bigelow D.J., Fernandez-Belda F.J., deMeis L., Inesi G., 1990. Calcium and lanthanide binding in the sarcoplasmic reticulum ATPase. *Journal of Biological Chemistry*, 265(23): 13713-13720
- SSIR 2004. Soil Survey Investigations Report No. 42. Soil Survey Laboratory Methods Manual, ver. 4.0.
- Stevenson F.J., 1983. Trace metal-organic matter interaction in geologic environments. In: S.S. Augustithis (ed.). Trace elements in petrogenesis. Theophrastus Publisher, Atene
- Stozhko N.Y., Kozitsina A.N., Chiavarini S., Cremisini C., Ubaldi C., 2007. Determination of trace metals and pesticides in must during fermentation in a vinification process. *Italian Journal of Food Science*, 1(19): 25-38
- Sun J., Zhao H., Wang Y., 1994. Study of the contents of trace rare earth elements and their distribution in wheat and rice samples by RNAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 179(2): 377-383

- Szentmihályi S., Anke M., Regius A., 1985. The importance of lithium for plant and animal. I. Pais (ed.). Atti del Convegno Internazionale "New results in the research of hardly known trace elements". University of Horticulture and Food Industry, Budapest, pp 136
- Tagami K., Uchida S., 2006. Transfer of REEs from nutrient solution to radish through fine roots and their distribution in the plant. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412: 409-412
- Tatár E., Mihucz V.G., Virág I., Rácz L., Zárny G., 2007. Effect of four bentonite samples on the rare earth element concentrations of selected Hungarian wine samples. *Microchemical Journal*, 85: 132-135
- Taylor e McLennan, 1988. The significance of rare earth elements in geochemistry and cosmochemistry. In: K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring (eds). *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Elsevier, Amsterdam, pp. 485-578
- Taylor V.F., Longerich H.P., Greenough J.D., 2003. Multielement analysis of Canadian wines by inductively coupled mass spectrometry (ICP-MS) and multivariate statistic. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 856-860
- Teissedre P.L., Cabanis M.T., Champagnol F., Cabanis J.C., 1993. Etude de la teneur en plomb des feuilles et de quelques organes du cep de vigne. *Bulletin de l'O.I.V.*, 753-754: 843-854
- Teissedre P.L., Cabanis M.T., Champagnol F., Cabanis J.C., 1994. Lead distribution in grape berries. *American Journal of Enology and Viticulture*, 45(2): 220-228
- Temminghoff E.E.J.M., Houba V.J.G., 2004. *Plant analysis procedures*. 2° edizione. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844-851
- Thums CR., Farago ME., Thornton I., 2008. Bioavailability of trace metals in brownfield soils in an urban area in the UK. *Environmental Geochemistry and Health*, 30(6): 549-563
- Todić S., Beslić Z., Lakić N., Tesić D., 2006. Lead, mercury, and nickel in grapevine, *Vitis vinifera* L., in polluted and nonpolluted regions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 77: 665-670
- Tokalioglu S., Kartal S., Günes A.A., 2004. Statistical evaluation of bioavailability of metals to grapes growing in contaminated vineyard soils using single extractants. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 84(9): 691-705
- Tsukada H., Nakamura Y., 1998. Transfer factors of 31 elements in several agricultural plants collected from 150 farm fields in Aomori, Japan. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 236(1-2): 123-131
- Tyler G., 1976. Soil factors controlling metal ion absorption in the wood anemone (*Anemone nemorosa* L.). *Oikos*, 27: 71-80
- Tyler G., 1981. Leaching of metals from the A-horizon of a spruce forest soil. *Water, Air and Soil Pollution*, 15: 353-369
- Tyler G., 1983. Rubidium-availability and plant uptake in natural soil. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 14: 1075-1089
- Tyler G., 1997. Influence of acidity and potassium saturation on plant uptake of indigenous soil rubidium. *Environmental and Experimental Botany*, 38: 181-186
- Tyler G., 1998. Conditions controlling relative uptake of potassium and rubidium by plants from soils. *Plant and Soil*, 201: 285-293

- Tyler G., 2004a. Rare earth elements in soil and plant system – a review. *Plant and Soil*, 267: 191-206
- Tyler G., 2004b. Ionic charge, radius, and potential control root/soil concentration ratios of fifty cationic elements in the organic horizon of a beech (*Fagus sylvatica*) forest podzol. *Science of the Total Environment*, 329: 231–239
- Tyler G., Olsson T., 2001a. Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to the soil acidity. *European Journal of Soil Science*, 52: 151-165
- Tyler G., Olsson T., 2001b. Plant uptake of major and minor mineral elements as influenced by soil acidity and liming. *Plant and Soil*, 230: 307-321
- Tyler G., Olsson T., 2002. Conditions related to solubility of rare and minor elements in forest soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 165: 594-601
- Uchida S., Tagami K., Hirai I., 2007. Soil-to-plant transfer factor of stable elements and naturally occurring radionuclides (1). Upland field crops collected in Japan. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 44(4): 628-640
- Ulrich A., 1941. Metabolism of non-volatile organic acids in excised barley roots as related to cation-anion balance during salt accumulation. *American Journal of Botany*, 28: 526-537
- Ure A.M., Davidson C.M., Thomas R.P., 1995. Single and sequential extraction schemes for trace metal speciation in soil and sediment. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, 17: 505-523
- Van Goor B.J., Wiersma D., 1976. Chemical form of manganese and zinc in phloem exudates. *Physiologia Plantarum*, 36: 213-226
- Vasile G., Cruceru L., Petre J., Tanase I.G., 2008. Analytical performant method for extraction and determination of mobile forms of cadmium from anthropic soils. *Revista de Chimie*, 58(12): 1332-1334
- Venzo G.A., Fuganti A., 1961. Geologia dei dintorni di Faedo (Trentino). *Studi Trentini di Scienze Naturali*, Trento, anno XXXVI (1): 3-16
- Violante P., 2002. *Chimica del suolo e della nutrizione delle piante*. Edagricole, Bologna.
- Vojtekova V., Novakova J., Mackovych D., Blaskova J., 2008. A new method of evaluation of element pollutant mobility in sediments. *Chemical Papers*, 62(2): 160-167
- Von Dieter M., 1975. Blei- und Cadmiumgehalte von Wein, Weinmost and Weintrauben aus der Umgebung einer Immissionsquelle. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 12: 431-432
- Wahid P.A., Valiathan M.S., Kamalam N.V., 2000. Effect of rare earth elements on growth and nutrition of coconut palm and root competition for these elements between the palm and *Calotropis gigantea*. *Journal of Plant Nutrition*, 23(3): 329-338
- Wallace A., Romney E.M., 1971. Some Interactions of Ca, Sr, and Ba in Plants. *Agronomy Journal*, 63: 245-248
- Wallace A., Romney E.M., Cha J.W., Chaudhry F.M., 1977. Lithium toxicity in plants. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 8: 773-780
- Wang Z., Liu D., Lu P., Wang C., 2001. Accumulation of rare earth elements in corn after agricultural application. *Journal of Environmental Quality*, 30: 37-45
- Wang X-P., Shan X-Q., Wen B., Zhang S-Z., 2004a. A method for predicting bioavailability of rare earth elements in soils to maize. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(3): 767-773

- Wang X-P., Shan X-Q., Zhang S-Z., Wen B., 2004b. A model for evaluation of the phytoavailability of trace elements to vegetables under the field conditions. *Chemosphere*, 55: 811-822
- Wang Y.Q., Sun J.X., Chen H.M., Guo F.Q., 1997. Determination of the contents and distribution characteristics of REE in natural plants by NAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 219(1): 99-103
- Wegner L.H., Raschke K., 1994. Ion channels in the xylem parenchyma of barley roots: a procedure to isolate protoplasts from this tissue and a patch-clamp exploration of salt passageways into xylem vessel. *Plant Physiology*, 105: 799-813
- Wei Y.Z., 2001. Distribution, transportation and cytolocalisation of neodymium in oilseed rape (*Brassica napus* L.). *Journal of Rare Earths*, 19(2): 157-160
- Weinberg E.D., 1977. *Microorganisms and minerals*. Marcel Dekker, New York.
- Welch R.M., 1973. Vanadium uptake by plants. *Plant Physiology*, 51: 828-832
- Wen B., Yuan D.A., Shan X.Q. Li F.L., Zhang S.Z., 2001. The influence of rare earth element fertilizer application on the distribution and bioaccumulation of rare earth elements in plant under field conditions. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 13: 39-48
- Wen B., Shan X.-Q., Lin J.-M., Tang G.-G., Bai N.-B., Yuan D.-A., 2002. Desorption kinetics of yttrium, lanthanum, and cerium from soils. *Soil Science Society of America Journal*, 66: 1198-1206.
- Wilson D.O., Cline J.F., 1966. Removal of plutonium-239, Tungsten-185, and lead-210 from soils. *Nature*, 209: 941-942
- Wittbrodt P.R., Palmer C.D., 1996. Reduction of Cr(VI) by soil humic acids. *European Journal of Soil Science*, 48(1): 151-162
- Wutscher H.K., Perkins R.E., 1993. Acid extractable rare earth elements in Florida citrus soils and trees. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 24(15 e 16): 2059-2068
- Wytttenbach A., Furrer V., Schleppei P., Tobler L., 1998. Rare earth elements in soil and in soil-grown plants. *Plant and Soil*, 199: 267-273
- Wytttenbach A., Schleppei P., Bucher J., Furrer V., Tobler L., 1994. The accumulation of the rare-earth elements and of scandium in successive needle age classes of Norway spruce. *Biological Trace Element Research*, 41:13-29
- Wytttenbach A., Tobler L., Furrer V., 1996. The concentration of rare earth elements in plants and in the adjacent soils. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 204(2): 401-413
- Yang L.H., Wang X.R., Sun H., 1999. The effect of EDTA on rare earth elements bioavailability in soil ecosystem. *Chemosphere*, 38(12): 2825-2833
- Zeng F., Zhang H.T., Zhang M.F., 1999. The effects of La(III) on the peroxidation of membrane lipids in wheat seedling leaves under osmotic stress. *Biological Trace Element Research*, 69(2): 145-150
- Zhang H., Davison W., 1995. Performance characteristics of the technique of diffusion gradients in thin-films (DGT) for the measurements of trace metals in aqueous solution. *Analytical Chemistry*, 67: 3391-3400
- Zhang Z.Y., Wang Y. Q., Li F. L., Xiao H.Q., Chai Z.F., 2002. Distribution characteristics of rare earth elements in plants from a rare earth ore area. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 252(3): 461-465

- Zhu J.G., Sun X., Xie Z.B., 1999. Effect of lanthanum on physiological activities in seedling stage of wheat. Atti del V Convegno internazionale "Biogeochemistry of Trace Elements". Vienna, 11-15 luglio.
- Zhu YY., Chen JJ., 1984. Effect of plant on absorption, distribution and accumulation of REEs. *Rare Metals*, 4: 27-31 (in cinese riportato da Hu et al., 2004)
- Zohlen A., 2000. The use of 1,10-phenanthroline in estimating metabolically active Fe in plants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31: 481-500



## ALLEGATO 1

### Elenco strumentazioni, materiali e reagenti utilizzati

- Agitatore a capovolgimento (Gerhardt, GmbH&Co, Königswinter, Germania)
- Agitatore orizzontale Mod. ROTAT DA S04010 (Intercontinental Equipment, Anzio, Italia)
- Analizzatore elementare (VARIO MACRO CN, Elementar, Hanau, Germania)
- Bagno termostatico Mod. BT 10 (Gibertini Elettronica, Novate, Italia)
- Bilancia analitica AE 100 (Mettler, Novate, Italia)
- Bilancia tecnica PM 600 (Mettler, Novate, Italia)
- Centrifuga IEC CL31 Multispeed (Thermo Scientific, Waltham, USA)
- Cromatografo per gel permeazione con colonna LKB K 16-70 (Pharmacia) riempita mediante Sephadex G-100 (Pharmacia, Peapack, NJ, USA)
- Fluorimetro modulare (PAM-2000 Fluorimeter, Heinz Walz GmbH, Germania)
- Forno a microonde (MARS EXPRESS, CEM, Matthews, NC, USA) con contenitori in PTFE
- Idrometro con scala di Bouyoucos (in g/L)
- Misuratore portatile della clorofilla SPAD (Konica-Minolta 502, Giappone)
- Mulino a coltelli MF 10 basic (IKA – WERKE, Staufen, Germania)
- pH-metro pH 330 (WTW, Weilheim, Germania)
- Pipette automatiche a volume variabile Discovery DV1000 e DV5000 (HTL, Varsavia, Polonia)
- Spettrometro a infrarossi in trasformata di Fourier (FT-IR; Grapescan 2000; FOSS, Hillerød, Danimarca)
- Spettrometro di massa con sorgente al plasma accoppiata induttivamente (ICP-MS 7500 ce, Agilent Technologies, Tokyo, Giappone)
- Stufa a ventilazione forzata Uniterm serie 1500 (Carlo Erba Strumentazione, Rodano, Italia)
- Ultra-turrax T25 basic con punta da 15 mm (IKA – WERKE, Staufen, Germania)

- Materiale di uso comune in laboratorio (spatoline, pinzette, beute, burette, cilindri, barattoli, bicchieri, siringhe, vials da 50 e da 15 ml) in vetro o, quando utilizzati per l'analisi degli elementi minerali, in plastica.
- Campione di riferimento certificato NIST 1547 "Peach leaves" (National Institute of standard and Technology, Gaithersburg, MD, USA)
- Campione di riferimento certificato NIST 1548a "Typical diet" (National Institute of standard and Technology, Gaithersburg, MD, USA)
- Campione di riferimento certificato NIST 1640 "Natural water" (National Institute of standard and Technology, Gaithersburg, MD, USA)
- Campione di suolo utilizzato da vari laboratori europei all'interno del progetto europeo "TRACE-tracing the Origino of Food" (VI PQ) per il confronto di analisi interlaboratorio
- Campione di suolo utilizzato da vari laboratori europei per il confronto di analisi interlaboratorio (Università di Wageningen; ISE n° 2007/1-3)
- Carta da filtro a pieghe MN713 ¼, 185 mm (Macherery-Nagel, Germania)
- Carta da filtro Whatman 40 ashless cod. 1440110, 110 mm (Whatman International, Maidstone, Inghilterra)
- Colonna Sephadex G-100
- Filtri-cartuccia per siringa in acetato di cellulosa (AC, Minisart, 0.45 µm, 25 mm, Goettingen, Germania)
- Filtri-cartuccia per siringa in politetrafluoroetilene (PTFE, ProFill AF 223471, 0.45 µm, 25 mm, Alltech Italia, Sedriano (MI), Italia)
- Filtri-cartuccia per siringa in polivinildenfluoruro (PVDF; Millex HV, 0.45 µm, 33 mm, Millipore Carringtonwohill, Irlanda)
- Kit di calibrazione con proteine globulari (Kit Ms II, Serva Fein Biochemica, Heidelberg, Germania)
- Lisimetri (30, 60 e 90 x 8 cm; Soil water sampler 1900, Ecosearch, Italia)
- Setacci per granulometria da 2, 0.5 e 0.02 mm (Giuliani, Torino, Italia)

Il materiale utilizzato per l'analisi degli elementi minerali è stato lavato con HNO<sub>3</sub> 5% e sciacquato con acqua mQ prima dell'uso.

- Acetato di ammonio ACS (NH<sub>4</sub>AOc; NH<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>COOH, J.T.Baker, Deventer, Olanda)
- Acido acetico (Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)
- Acido bisodico dell'acido etilendiamminotetracetico ACS (EDTA, Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)

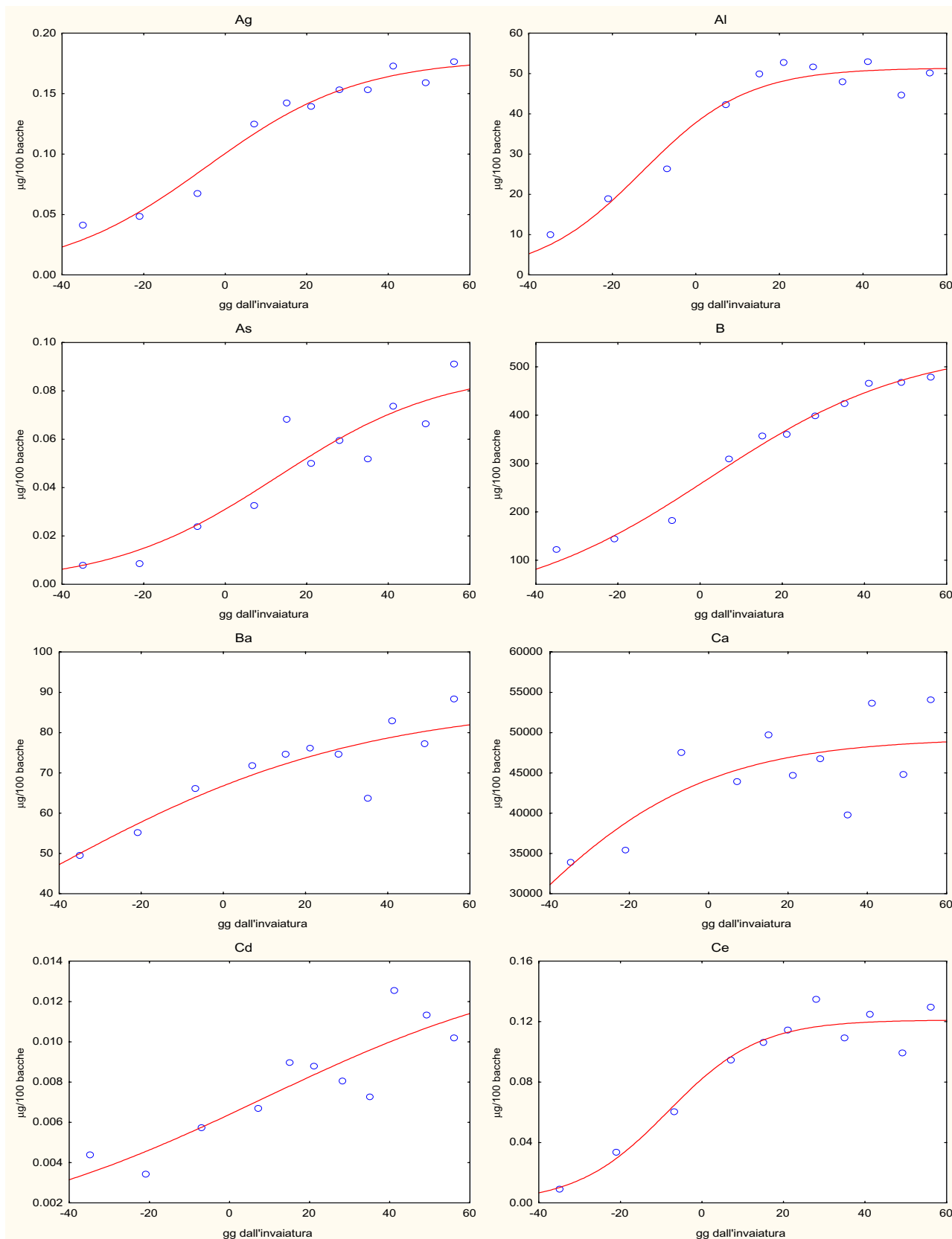
- Acido citrico ACS (Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)
- Acido cloridrico (HCl) RPE 37% per analisi (ACS; Riedel-deHaën, Seelze, Germania)
- Acido dietilendiamminotetraacetico ACS (EDTA, Sigma-Aldrich, Milano, Italia)
- Acido dietilentriaminopentacetico (DTPA, Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)
- Acido fluoridrico (HF) 48% purissimo (Riedel-deHaën, Seelze, Germania)
- Acido fumarico (Sigma-Aldrich, Milano, Italia)
- Acido L(+)-tartarico purissimo (Riedel-deHaën, Seelze, Germania)
- Acido malico (Sigma-Aldrich, Milano, Italia)
- Acido malonico, sale sodico esaidrato (Sigma-Aldrich, Milano, Italia)
- Acido nitrico (HNO<sub>3</sub>) superpuro 69.5% (Merck, Darmstadt, Germania)
- Acido ossalico, sale sodico (Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)
- Acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)
- Acido succinico, sale bisodico (Sigma-Aldrich, Milano, Italia)
- Acqua deionizzata ultrapura (18 MΩ)
- Acqua ossigenata superpura 30% (Merck, Darmstadt, Germania)
- Bicromato di potassio (Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)
- Carbonato di sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)
- Cloruro di ammonio (NH<sub>4</sub>Cl, Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)
- Cloruro di bario (BaCl<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O, J.T.Baker, Deventer, Olanda)
- Cloruro di calcio diidrato ACS (CaCl<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O, Riedel-deHaën, Seelze, Germania)
- Cloruro di potassio (KCl, Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)
- Cloruro di sodio (NaCl, Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)
- Fenolftaleina (Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)
- Glucosio (Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)
- Idrossido di sodio (NaOH) anidro in gocce per analisi (Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)
- Nero eriocromo T (Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)
- Nitrato di ammonio ACS (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, Merck, Darmstadt, Germania)
- Ossalato di ammonio ACS (Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)

- Permanganato di potassio ( $\text{KMnO}_4$ , J.T.Baker, Deventer, Olanda)
- Pirofosfato di sodio (Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)
- PVPP (Sigma-Aldrich, Milano, Italia)
- Rosso di metilene (Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)
- Sodio esametafosfato ( $(\text{NaPO}_3)_6$ , Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)
- Solfato di argento (Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)
- Solfato di magnesio ( $\text{MgSO}_4$ , Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)
- Soluzione standard Al (1000 mg/L) in  $\text{HNO}_3$  4% (CPI International, Santa Rosa, CA, USA)
- Soluzione standard Ca (1000 mg/L) in  $\text{HNO}_3$  4% (CPI International, Santa Rosa, CA, USA)
- Soluzione standard Cs (1000 mg/L) in  $\text{HNO}_3$  2% (Ultra Scientific Italia s.r.l. Bologna, Italia)
- Soluzione standard Cu (1000 mg/L) in  $\text{HNO}_3$  0.5 M (Merck, Darmstadt, Germania)
- Soluzione standard Er (1000 mg/L) in  $\text{HNO}_3$  2% (Merck, Darmstadt, Germania)
- Soluzione standard Fe (1000 mg/L) in  $\text{HNO}_3$  4% (CPI International, Santa Rosa, CA, USA)
- Soluzione standard Hg, standard-2A, 10mg/L in  $\text{HNO}_3$  5%; Agilent Technologies, Tokyo, Giappone)
- Soluzione standard K (1000 mg/L) in  $\text{HNO}_3$  1% (CPI International, Santa Rosa, CA, USA)
- Soluzione standard Mg (1000 mg/L) in  $\text{HNO}_3$  0.5 M (Merck, Darmstadt, Germania)
- Soluzione standard Mn (1000 mg/L) in  $\text{HNO}_3$  2% (CPI International, Santa Rosa, CA, USA)
- Soluzione standard multi elemento per ICP, soluzione VI (Ag, Al, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Sr, Te, Th, U, V 10 mg/L; As, b, Be, Fe, Se, Zn 100 mg/L e Ca 1000mg/L; Merck, Darmstadt, Germania)
- Soluzione standard multi elemento per ICP, standard 4 (B, Ge, Mo, Nb, P, Re, Si, S, Ta, Ti, W, Zr, 10mg/L, in acqua e tracce di HF; Aristar BDH, Poole, Inghilterra)
- Soluzione standard multi elemento per ICP, standard-1 (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb 10mg/L in  $\text{HNO}_3$  5%; Agilent Technologies, Tokyo, Giappone)
- Soluzione standard multi elemento per ICP, standard-3 (Au, Hf, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Sn, Te, 10mg/L in  $\text{HNO}_3$  1%; Agilent Technologies, Tokyo, Giappone)
- Soluzione standard Na (1000 mg/L) in  $\text{HNO}_3$  0.5 M (Merck, Darmstadt, Germania)
- Soluzione standard P (1000 mg/L) in  $\text{HNO}_3$  0.05% (CPI International, Santa Rosa, CA, USA)
- Soluzione standard Rb (1000 mg/L) in  $\text{HNO}_3$  2% (CPI International, Santa Rosa, CA, USA)

- Soluzione standard Re (1 mg/L) in HNO<sub>3</sub> 2% (Aristar BDH, Poole, England)
- Soluzione standard Rh (1 mg/L) in HCl 10% (Aristar BDH, Poole, England)
- Soluzione standard Sc (1 mg/L) in HNO<sub>3</sub> 2% (Aristar BDH, Poole, England)
- Soluzione standard Tb (1 mg/L) in HNO<sub>3</sub> 2% (Aristar BDH, Poole, England)
- Tetraborato di sodio (Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)
- Trietanolamina (TEA, Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)
- Verde di bromo-cresolo (Carlo Erba Reagenti, Rodano, Italia)

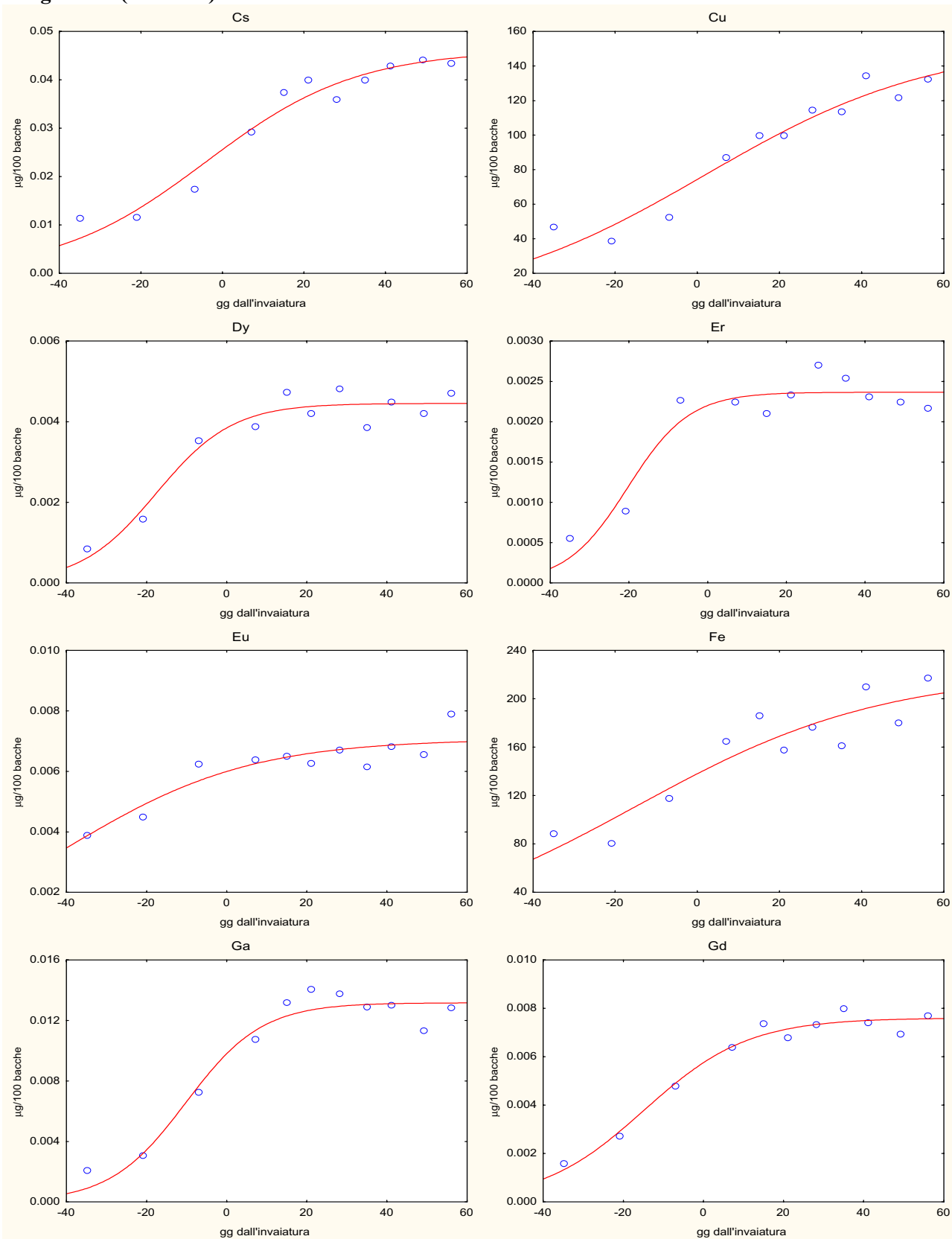
## ALLEGATO 2a

**Cinetiche di accumulo degli elementi minerali nelle bacche raccolte nel vigneto SM durante lo sviluppo e la maturazione. La funzione matematica utilizzata per la descrizione dei punti sperimentali è una funzione logistica (vedi cap. 4.7.5). Gli elementi sono riportati in ordine alfabetico**



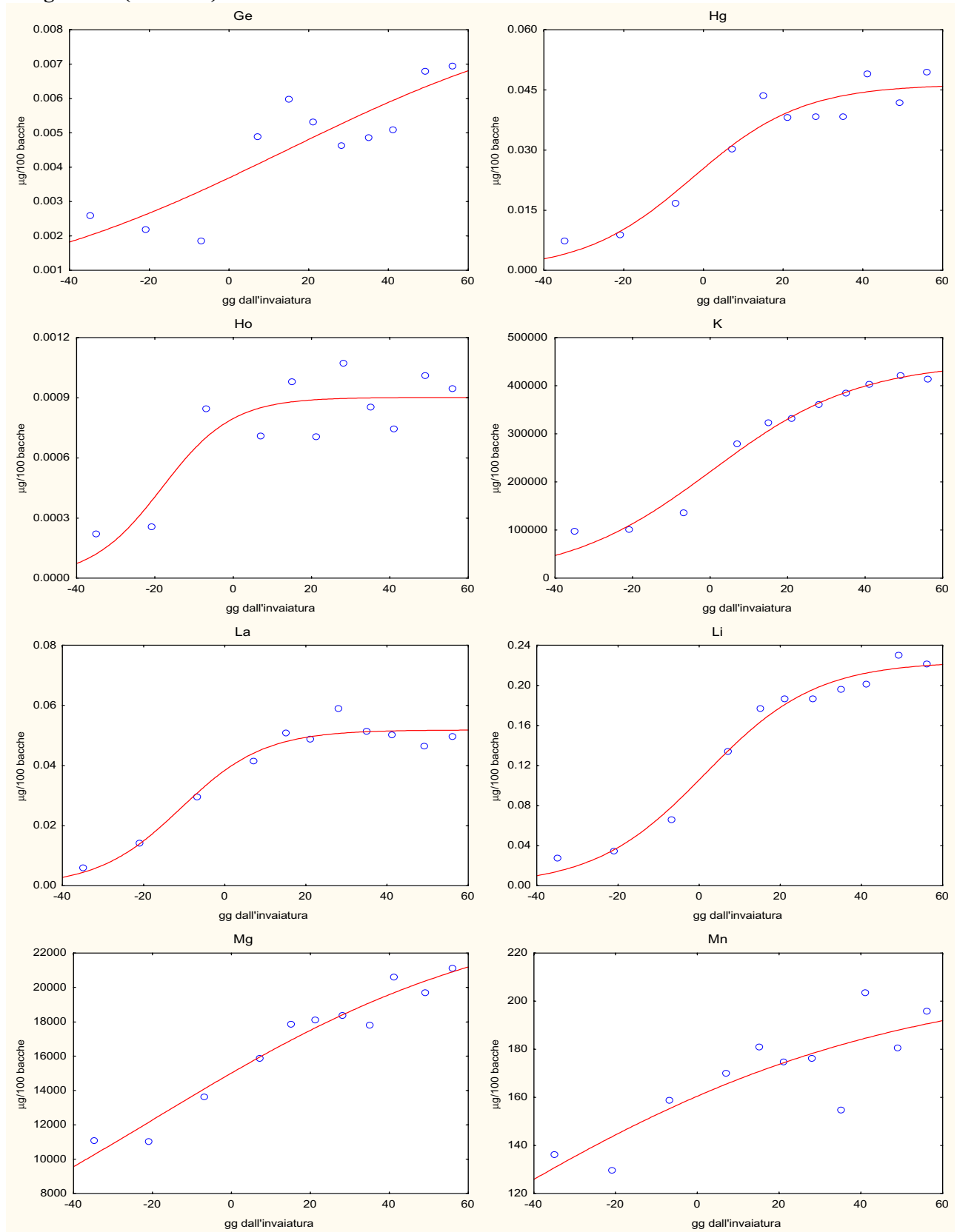
(continua)

**Allegato 2a: (continua)**



(continua)

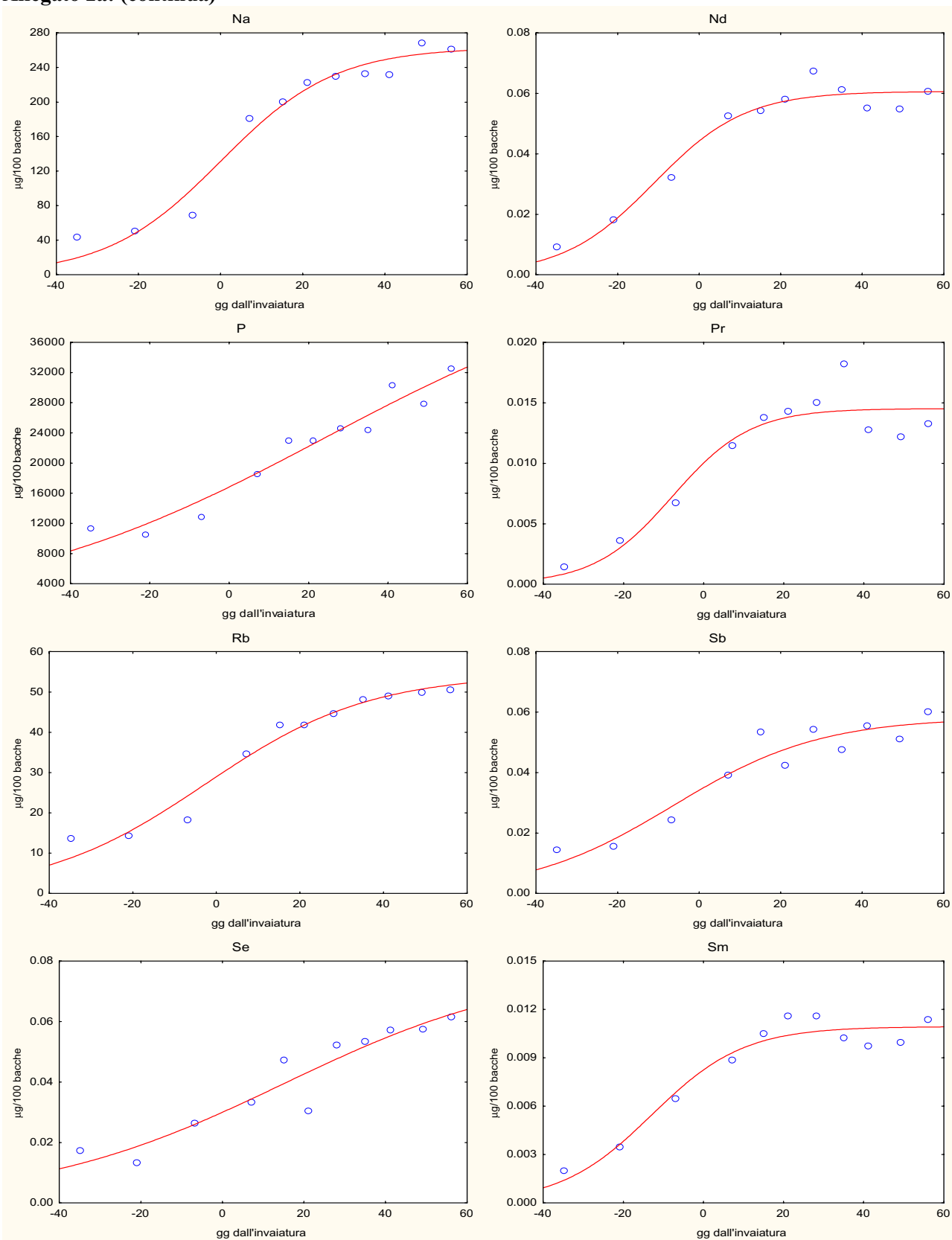
**Allegato 2a: (continua)**



**(continua)**

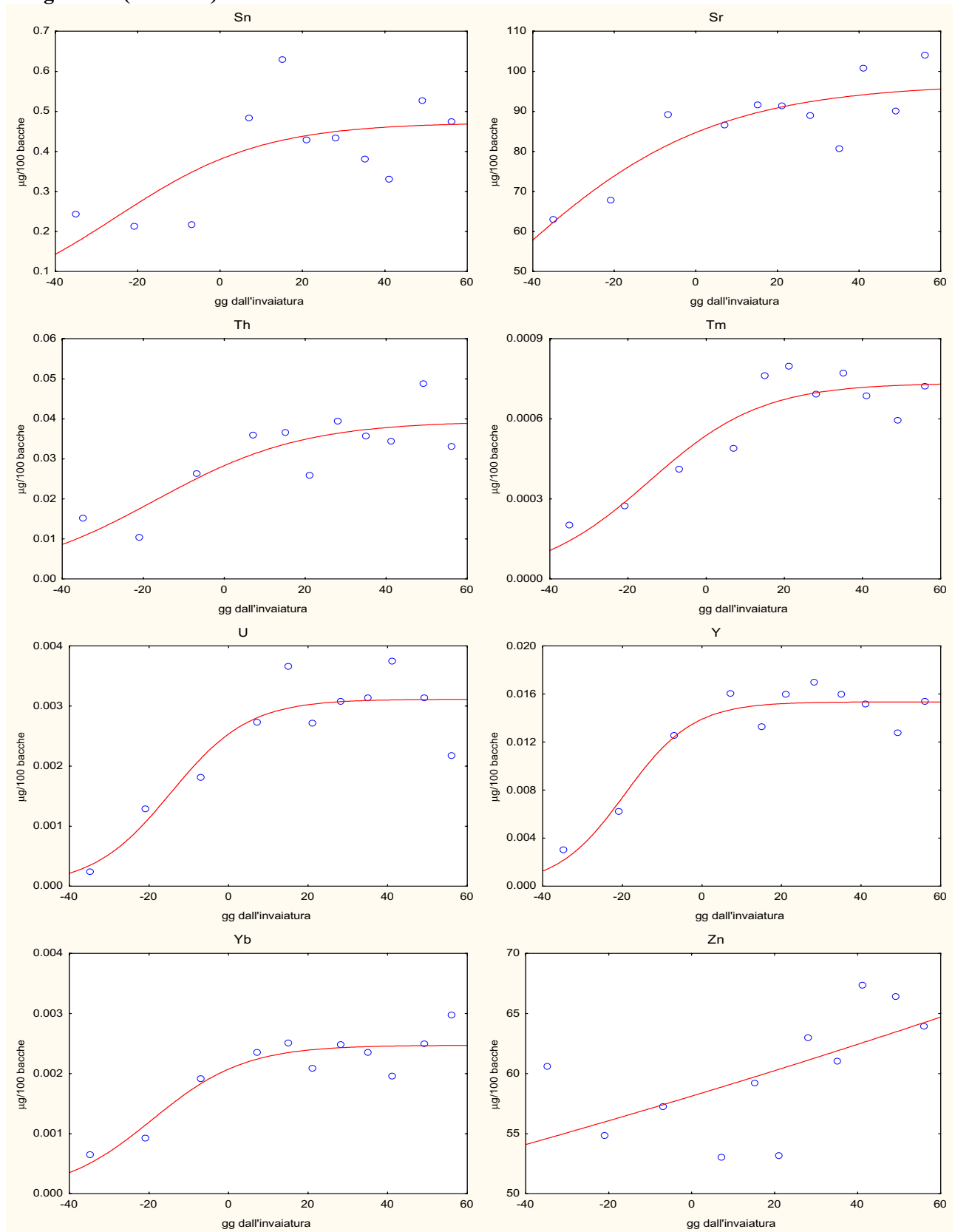


**Allegato 2a: (continua)**



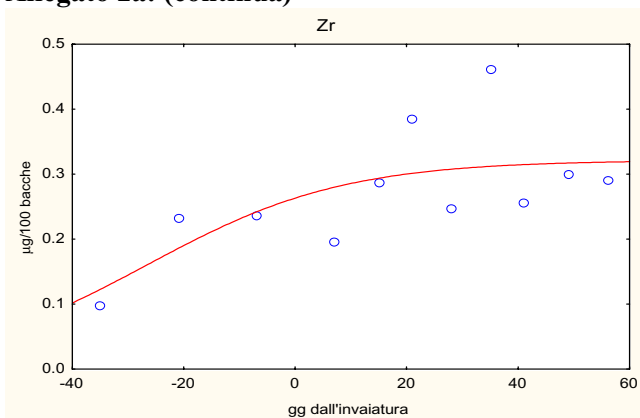
(continua)

**Allegato 2a: (continua)**



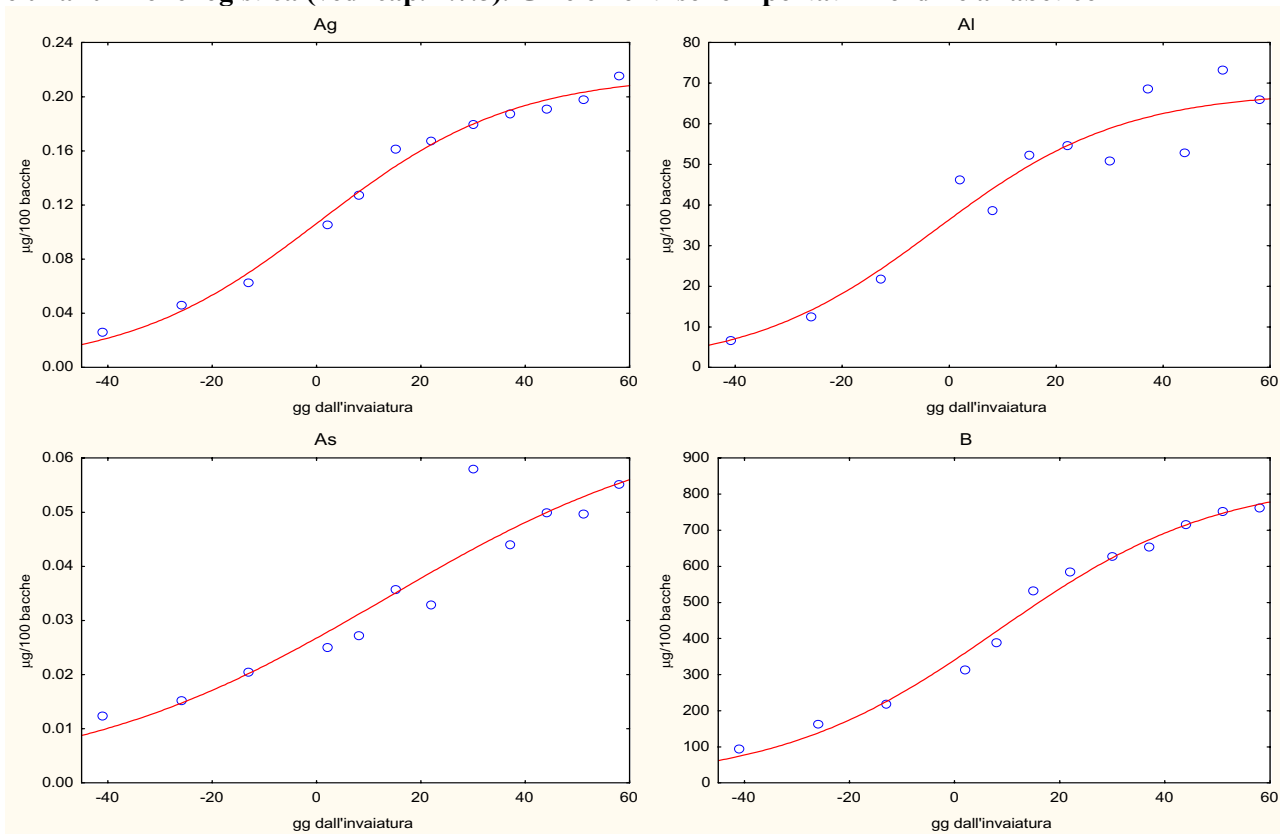
**(continua)**

**Allegato 2a: (continua)**



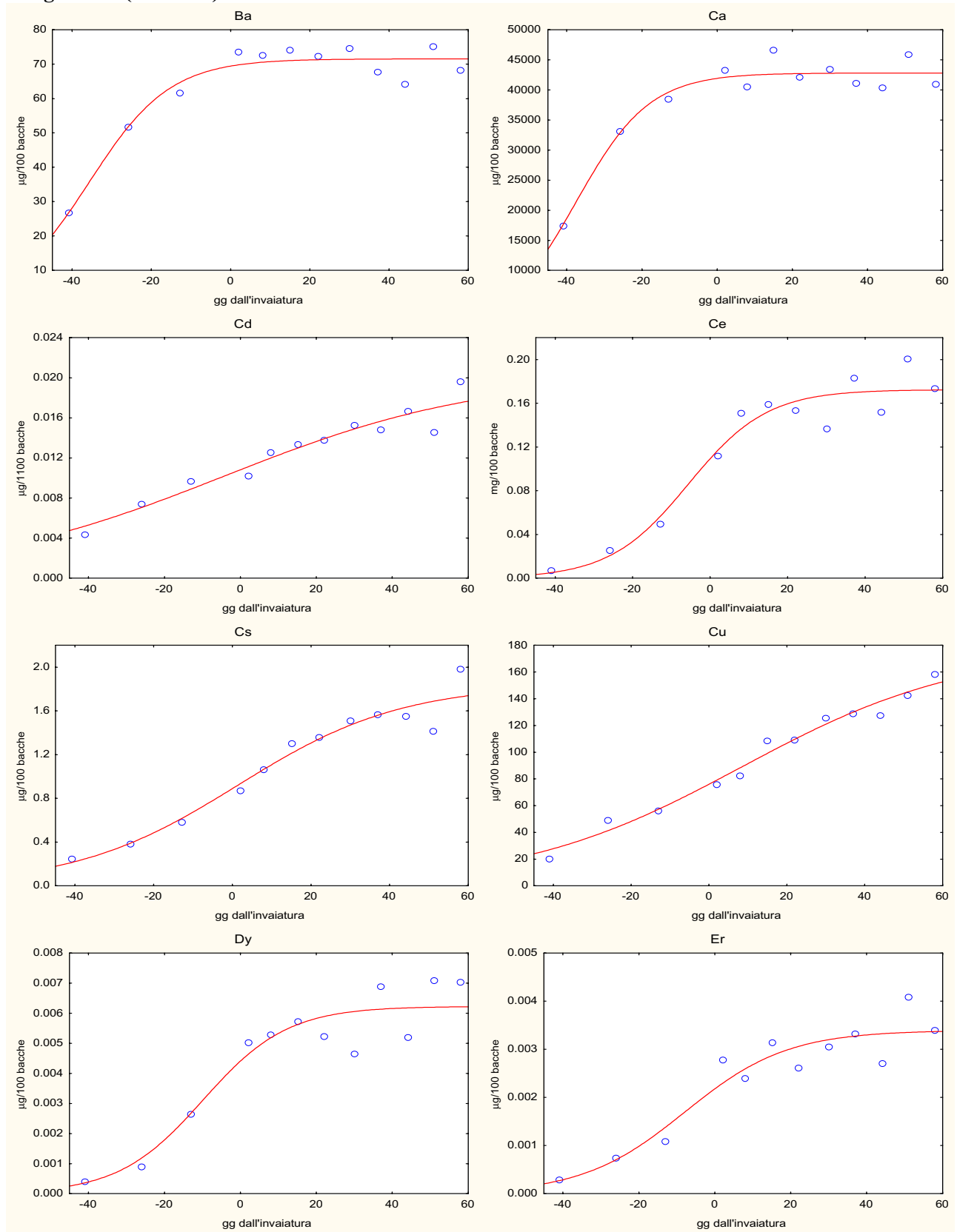
**ALLEGATO 2b**

**Cinetiche di accumulo degli elementi minerali nelle bacche raccolte nel vigneto MT durante lo sviluppo e la maturazione. La funzione matematica utilizzata per la descrizione dei punti sperimentali è una funzione logistica (vedi cap. 4.7.5). Gli elementi sono riportati in ordine alfabetico**



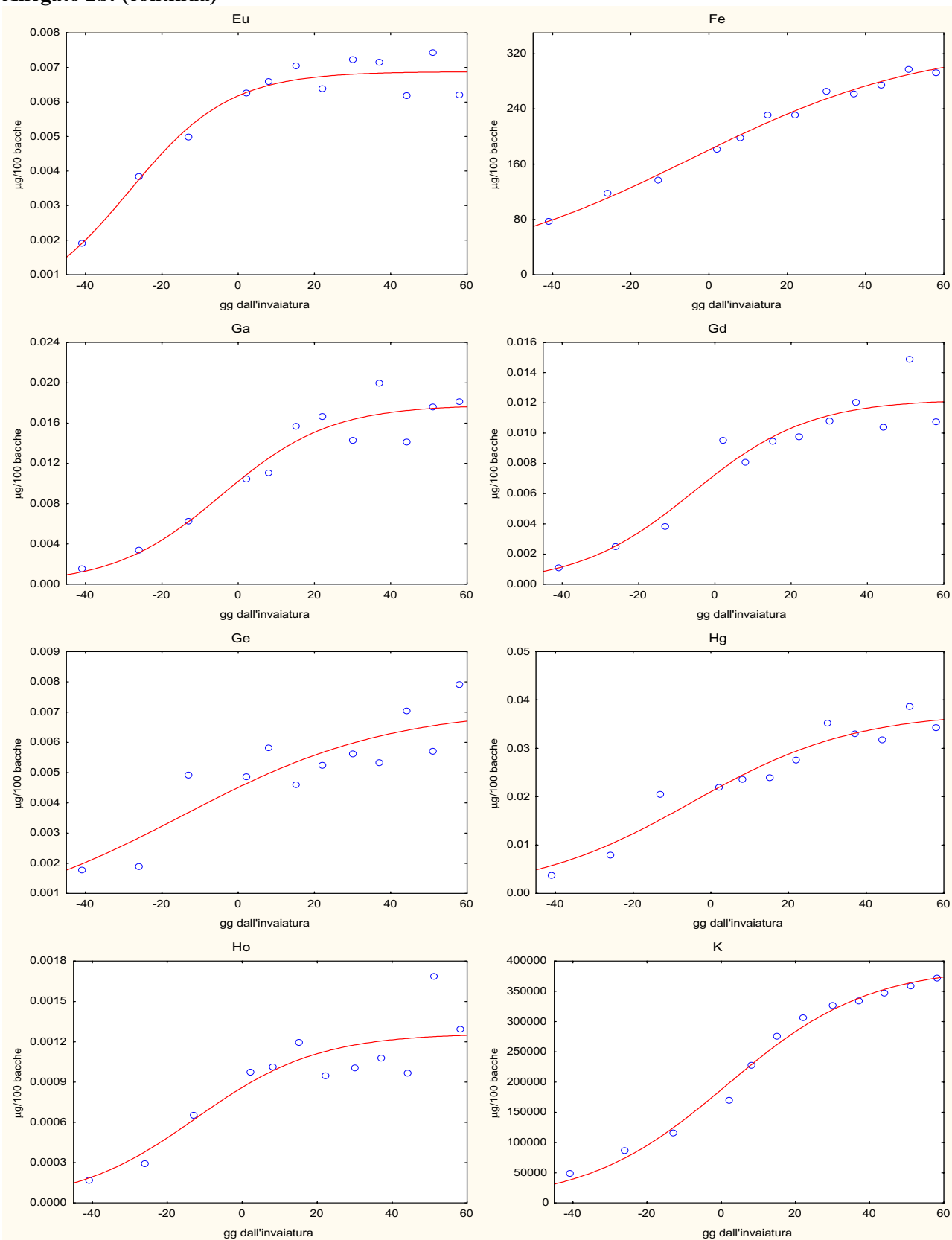
(continua)

**Allegato 2b: (continua)**



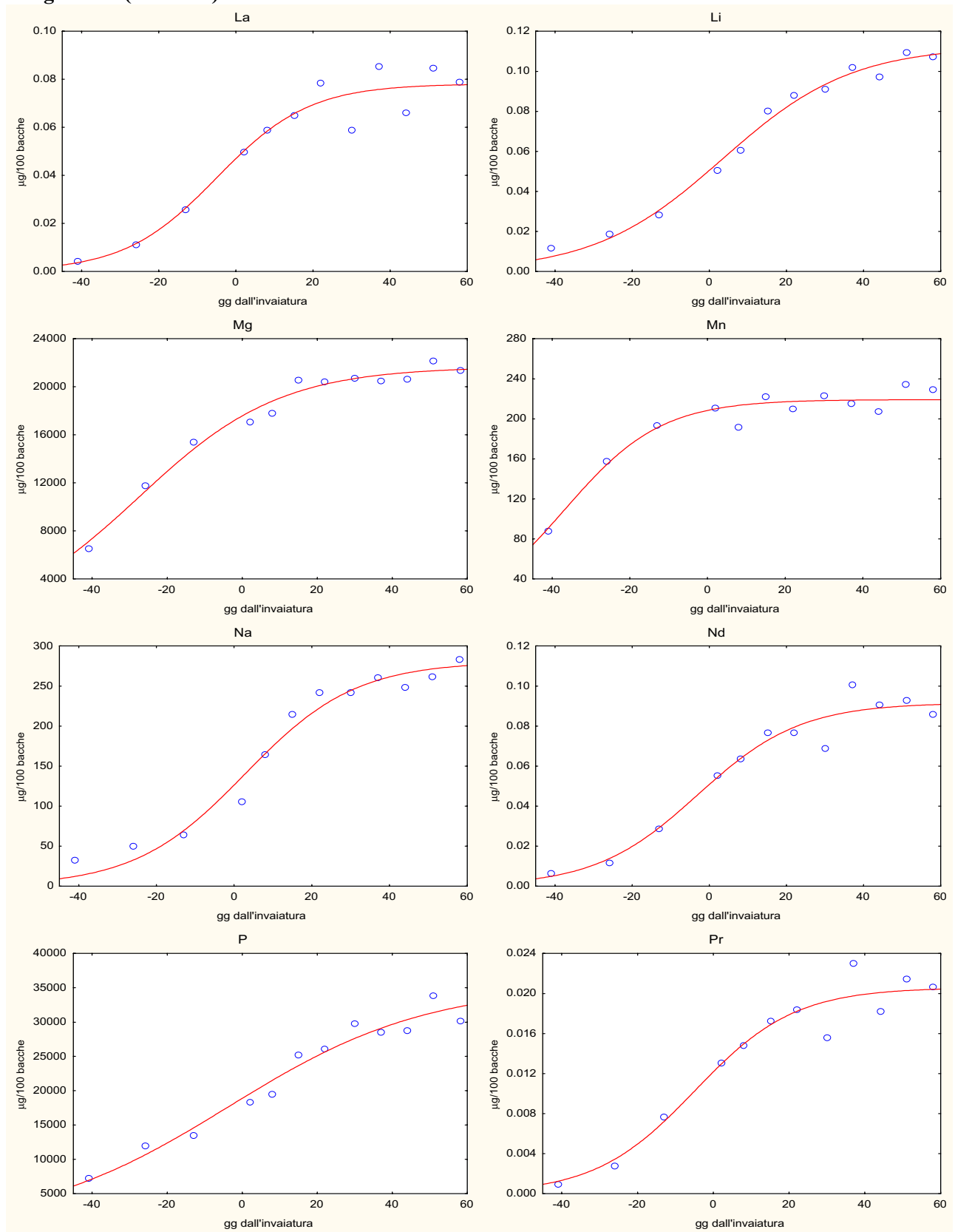
**(continua)**

**Allegato 2b: (continua)**



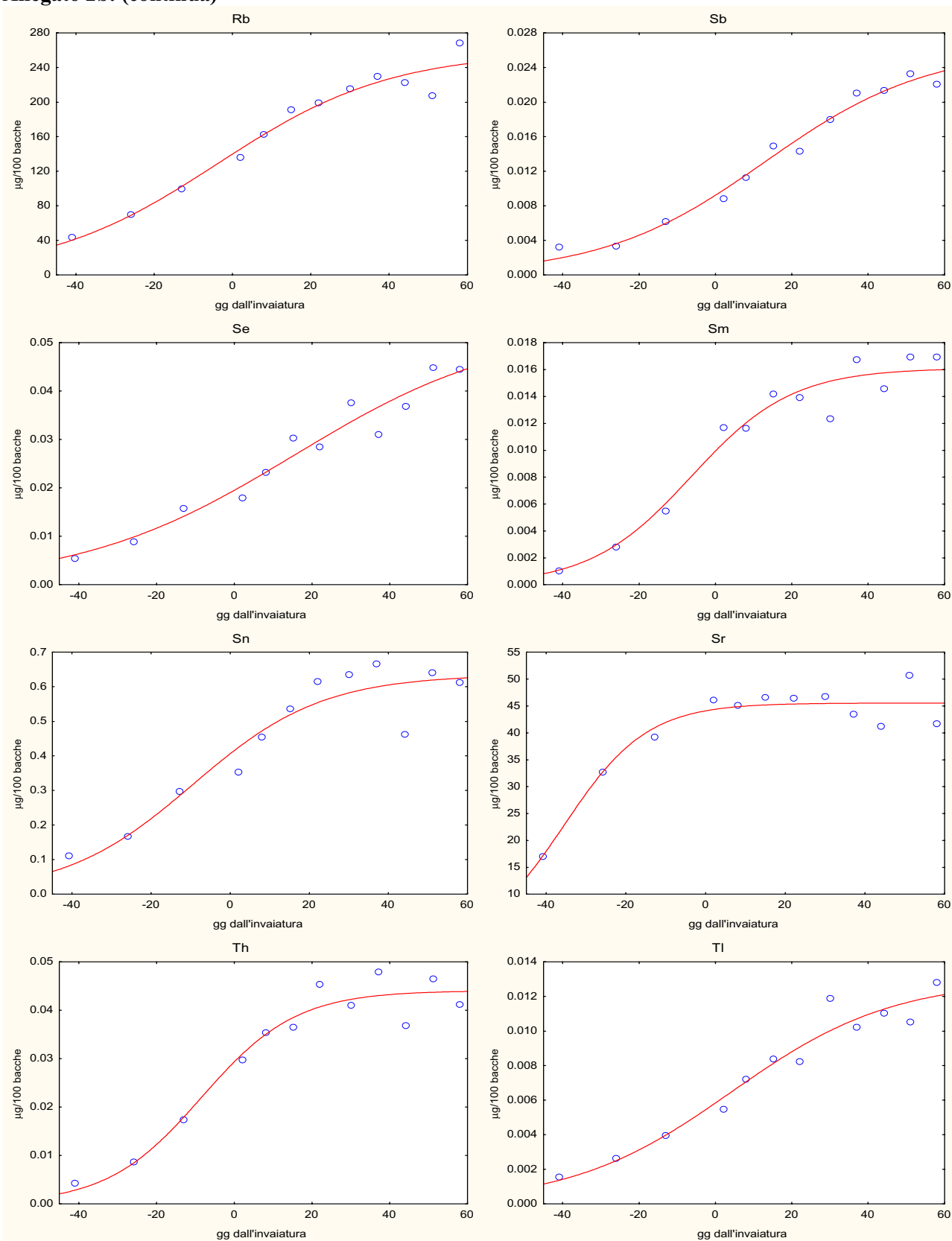
(continua)

**Allegato 2b: (continua)**



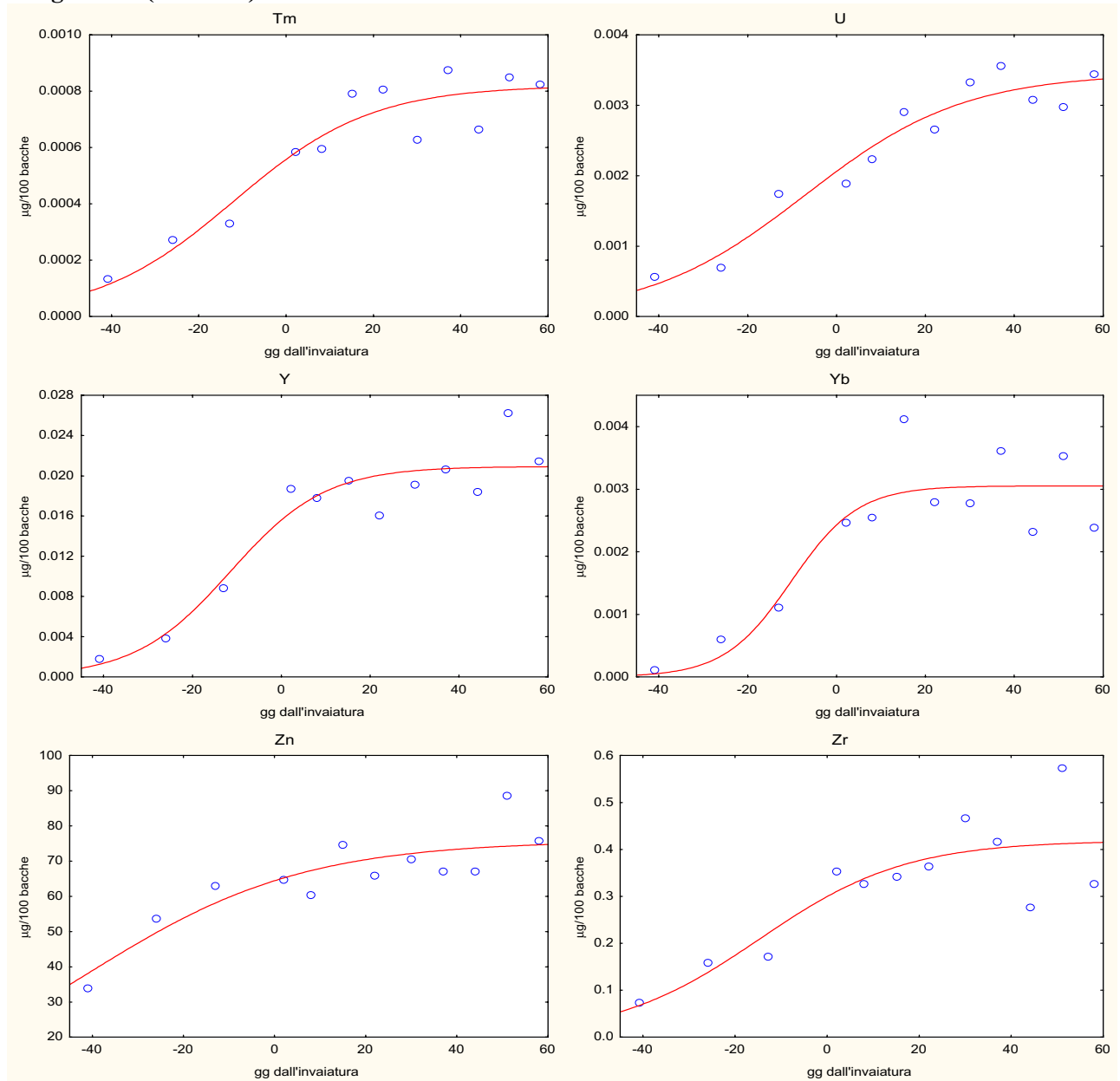
**(continua)**

**Allegato 2b: (continua)**



(continua)

**Allegato 2b: (continua)**





## ALLEGATO 3

Calcolo della somma degli scarti tra il logaritmo della concentrazione "attesa" nel suolo e quella misurata in ogni suolo o categoria di suolo di confronto per i 10 elementi considerati nel modello di regressione (vedi cap. 4.11) per l'assegnazione dei campioni di uva 2006 ai relativi vigneti d'origine.

### Campione "Beltrami"

elemento	conc. bacca ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	conc. suolo stimato ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	conc. media suolo calcareo ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	scarto	conc. media suolo "moderatamente" calcareo ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	scarto	conc. media suolo acido ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	scarto
As	0.332	105.6	116.0	0.094	65.53	0.477	136.2	0.255
Ba	2969.8	1.8E+05	1.9E+04	2.246	3.6E+04	1.600	1.3E+05	0.344
Be	0.106	1.878	0.420	1.498	0.420	1.498	2.286	0.196
Ca	3.6E+05	4.2E+06	6.4E+06	0.418	4.6E+06	0.092	2.0E+06	0.738
Cs	15.327	45.66	10.58	1.462	23.75	0.654	28.64	0.466
Eu	0.270	20.84	1.818	2.439	3.833	1.693	12.08	0.545
Gd	0.087	12.36	3.219	1.346	7.085	0.557	30.20	0.893
La	0.934	47.11	10.00	1.550	25.34	0.620	130.0	1.015
Sb	0.164	5.070	8.449	0.511	5.216	0.028	4.364	0.150
Y	0.560	50.40	7.717	1.877	14.59	1.240	70.99	0.342

La 0.934

Ce 0.818

Ce/La 0.9

 $S_T =$ 

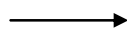
8.031	5.377	<b>2.849</b>
-------	-------	--------------

### SUOLO ACIDO

elemento	conc. suolo stimato ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	conc. Baldessari ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	scarto	conc. Beltrami ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	scarto	conc. Zanetti ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	scarto
As	105.6	253.6	0.876	38.28	1.015	116.8	0.100
Ba	1.8E+05	1.3E+04	2.612	2.3E+05	0.260	1.3E+05	0.279
Be	1.878	2.452	0.267	3.556	0.638	0.850	0.793
Ca	4.2E+06	8.8E+05	1.573	2.3E+06	0.623	2.9E+06	0.370
Cs	45.66	18.98	0.878	40.27	0.126	26.66	0.538
Eu	20.84	13.79	0.413	15.27	0.311	7.184	1.065
Gd	12.36	54.87	1.490	29.79	0.879	5.946	0.732
La	47.11	302.3	1.859	72.72	0.434	15.07	1.140
Sb	5.070	3.407	0.397	5.912	0.154	3.773	0.295
Y	50.40	119.9	0.867	77.96	0.436	15.08	1.207

 $S_T =$ 

7.761	<b>3.331</b>	3.412
-------	--------------	-------



VIGNETO BELTRAMI

(continua)

## Allegato 3 (continua)

## Campione "Zanetti"

elemento	conc. bacca ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	conc. suolo stimato ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	conc. media suolo calcareo ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	scarto	conc. media suolo "moderatamente" calcareo ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	scarto	conc. media suolo acido ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	scarto
As	0.253	96.9	116.0	0.179	65.53	0.391	136.2	0.340
Ba	1928	1.3E+05	1.9E+04	1.897	3.6E+04	1.251	1.3E+05	0.005
Be	0.096	1.775	0.420	1.441	0.420	1.441	2.286	0.253
Ca	4.2E+05	6.7E+06	6.4E+06	0.046	4.6E+06	0.372	2.0E+06	1.202
Cs	7.059	31.09	10.58	1.077	23.75	0.269	28.64	0.082
Eu	0.151	12.26	1.818	1.909	3.833	1.163	12.08	0.015
Gd	0.152	23.14	3.219	1.972	7.085	1.183	30.20	0.266
La	0.966	48.53	10.00	1.580	25.34	0.650	130.0	0.986
Sb	0.175	5.636	8.449	0.405	5.216	0.077	4.364	0.256
Y	0.800	70.09	7.717	2.206	14.59	1.569	70.99	0.013
La	0.966							
Ce	0.743							
Ce/La	0.8							
$S_T =$				6.963	4.944	2.458		

## SUOLO ACIDO

elemento	conc. suolo stimato ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	conc. Baldessari ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	scarto	conc. Beltrami ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	scarto	conc. Zanetti ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	scarto	
As	96.93	253.6	0.962	38.28	0.929	116.8	0.186	
Ba	1.3E+05	1.3E+04	2.263	2.3E+05	0.609	1.3E+05	0.070	
Be	1.775	2.452	0.323	3.556	0.695	0.850	0.737	
Ca	6.7E+06	8.8E+05	2.037	2.3E+06	1.087	2.9E+06	0.834	
Cs	31.09	18.98	0.494	40.27	0.259	26.66	0.154	
Eu	12.26	13.79	0.118	15.27	0.219	7.184	0.535	
Gd	23.14	54.87	0.863	29.79	0.253	5.946	1.359	
La	48.53	302.3	1.829	72.72	0.404	15.07	1.170	
Sb	5.636	3.407	0.503	5.912	0.048	3.773	0.401	
Y	70.09	119.9	0.537	77.96	0.107	15.08	1.537	
$S_T =$				7.419	3.872	3.531		

→ VIGNETO ZANETTI

(continua)

## Allegato 3 (continua)

## Campione "Merli"

elemento	conc. bacca (µg/kg p.s.)	conc. suolo stimato (µg/kg p.s.)	conc. media suolo calcareo (µg/kg p.s.)	scarto	conc. media suolo "moderatamente" calcareo (µg/kg p.s.)	scarto	conc. media suolo acido (µg/kg p.s.)	scarto
As	0.011	36.46	116.0	1.157	65.53	0.586	136.2	1.318
Ba	128.7	1.4E+04	1.9E+04	0.289	3.6E+04	0.935	1.3E+05	2.191
Be	0.012	0.595	0.420	0.348	0.420	0.348	2.286	1.347
Ca	4.2E+05	6.7E+06	6.4E+06	0.042	4.6E+06	0.368	2.0E+06	1.198
Cs	0.724	10.05	10.58	0.052	23.75	0.860	28.64	1.047
Eu	0.018	1.743	1.818	0.042	3.833	0.788	12.08	1.936
Gd	0.035	4.356	3.219	0.302	7.085	0.486	30.20	1.936
La	0.213	12.69	10.00	0.239	25.34	0.692	130.0	2.327
Sb	0.116	2.925	8.449	1.061	5.216	0.578	4.364	0.400
Y	0.122	12.34	7.717	0.469	14.59	0.168	70.99	1.750
La	0.213							
Ce	0.484							
Ce/La	2.3							
S <sub>T</sub> =				3.211	4.208	9.488		

## SUOLO BASICO e CALCAREO

elemento	conc. suolo stimato (µg/kg p.s.)	conc. SM (µg/kg p.s.)	scarto	conc. Merli (µg/kg p.s.)	scarto	conc. Miori (µg/kg p.s.)	scarto	conc. Folgheraiter (µg/kg p.s.)	scarto
As	36.46	163.4	1.500	27.35	0.287	74.93	0.720	198.2	1.693
Ba	1.4E+04	2.0E+04	0.364	2.0E+04	0.354	2.7E+04	0.656	7.7E+03	0.597
Be	0.595	0.420	0.348	0.420	0.348	0.420	0.348	0.420	0.348
Ca	6.7E+06	7.8E+06	0.148	7.7E+06	0.133	7.8E+06	0.153	2.5E+06	0.998
Cs	10.05	24.24	0.880	5.960	0.523	5.617	0.582	6.518	0.433
Eu	1.743	3.066	0.565	1.548	0.119	1.884	0.077	0.774	0.812
Gd	4.356	5.395	0.214	2.744	0.462	3.056	0.355	1.683	0.951
La	12.69	13.23	0.042	8.844	0.361	10.55	0.185	7.367	0.544
Sb	2.925	25.82	2.178	1.280	0.826	3.878	0.282	2.816	0.038
Y	12.34	6.387	0.658	8.880	0.329	11.14	0.102	4.455	1.019
S <sub>T</sub> =		5.788	2.789	2.921	4.938				

→ VIGNETO MERLI

(continua)

## Allegato 3 (continua)

## Campione "Miori"

elemento	conc. bacca (µg/kg p.s.)	conc. suolo stimato (µg/kg p.s.)	conc. media suolo calcareo (µg/kg p.s.)	scarto	conc. media suolo "moderatamente" calcareo (µg/kg p.s.)	scarto	conc. media suolo acido (µg/kg p.s.)	scarto
As	0.103	73.04	116.0	0.462	65.53	0.109	136.2	0.623
Ba	275.5	2.6E+04	1.9E+04	0.326	3.6E+04	0.320	1.3E+05	1.576
Be	0.013	0.604	0.420	0.364	0.420	0.364	2.286	1.330
Ca	4.5E+05	8.3E+06	6.4E+06	0.250	4.6E+06	0.576	2.0E+06	1.407
Cs	0.275	6.215	10.58	0.532	23.75	1.340	28.64	1.528
Eu	0.029	2.729	1.818	0.406	3.833	0.340	12.08	1.488
Gd	0.039	4.991	3.219	0.439	7.085	0.350	30.20	1.800
La	0.339	19.17	10.00	0.651	25.34	0.279	130.0	1.915
Sb	0.115	2.879	8.449	1.077	5.216	0.594	4.364	0.416
Y	0.102	10.46	7.717	0.304	14.59	0.333	70.99	1.915
La	0.339							
Ce	0.679							
Ce/La	2.0							
S <sub>T</sub> =				3.461		3.630		8.660

## SUOLO BASICO e CALCAREO

elemento	conc. suolo stimato (µg/kg p.s.)	conc. SM (µg/kg p.s.)	scarto	conc. Merli (µg/kg p.s.)	scarto	conc. Miori (µg/kg p.s.)	scarto	conc. Folgheraiter (µg/kg p.s.)	scarto
As	73.04	163.4	0.805	27.35	0.982	74.93	0.026	198.2	0.998
Ba	2.6E+04	2.0E+04	0.250	2.0E+04	0.261	2.7E+04	0.041	7.7E+03	1.212
Be	0.604	0.420	0.364	0.420	0.364	0.420	0.364	0.420	0.364
Ca	8.3E+06	7.8E+06	0.060	7.7E+06	0.075	7.8E+06	0.055	2.5E+06	1.206
Cs	6.215	24.24	1.361	5.960	0.042	5.617	0.101	6.518	0.048
Eu	2.729	3.066	0.116	1.548	0.567	1.884	0.371	0.774	1.260
Gd	4.991	5.395	0.078	2.744	0.598	3.056	0.491	1.683	1.087
La	19.17	13.23	0.371	8.844	0.773	10.55	0.597	7.367	0.956
Sb	2.879	25.82	2.194	1.280	0.811	3.878	0.298	2.816	0.022
Y	10.46	6.387	0.493	8.880	0.164	11.14	0.063	4.455	0.853
S <sub>T</sub> =		5.299		3.061		1.266		4.889	

→ VIGNETO MIORI

(continua)

## Allegato 3 (continua)

## Campione "MT"

elemento	conc. bacca ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	conc. suolo stimato ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	conc. media suolo calcareo ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	scarto	conc. media suolo "moderatamente" calcareo ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	scarto	conc. media suolo acido ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	scarto
As	0.469	117.7	116.0	0.015	65.53	0.586	136.2	0.146
Ba	599.3	4.9E+04	1.9E+04	0.953	3.6E+04	0.307	1.3E+05	0.948
Be	0.013	0.599	0.420	0.354	0.420	0.354	2.286	1.340
Ca	3.5E+05	3.9E+06	6.4E+06	0.508	4.6E+06	0.182	2.0E+06	0.649
Cs	11.84	40.17	10.58	1.334	23.75	0.526	28.64	0.338
Eu	0.058	5.132	1.818	1.038	3.833	0.292	12.08	0.856
Gd	0.086	12.20	3.219	1.332	7.085	0.543	30.20	0.907
La	0.471	25.68	10.00	0.943	25.34	0.013	130.0	1.622
Sb	0.146	4.214	8.449	0.696	5.216	0.213	4.364	0.035
Y	0.154	15.29	7.717	0.684	14.59	0.047	70.99	1.535
La	0.471							
Ce	1.097							
Ce/La	2.3							

$S_T =$ 

	4.859	2.392	4.686
--	-------	-------	-------

## SUOLO BASICO e "MODERATAMENTE" CALCAREO

elemento	conc. suolo stimato ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	conc. MT ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	scarto	conc. Brugnara ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	scarto	conc. Flessati ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	scarto	conc. Gianordoli ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	scarto
As	117.7	64.37	0.604	111.5	0.054	49.99	0.857	36.23	1.178
Ba	4.9E+04	3.9E+04	0.212	4.2E+04	0.157	4.1E+04	0.168	2.1E+04	0.837
Be	0.599	0.420	0.354	0.420	0.354	0.420	0.354	0.420	0.354
Ca	3.9E+06	3.6E+06	0.085	6.5E+06	0.524	4.9E+06	0.226	3.6E+06	0.065
Cs	40.17	54.51	0.305	16.54	0.887	14.41	1.025	9.531	1.439
Eu	5.132	5.940	0.146	4.017	0.245	3.396	0.413	1.979	0.953
Gd	12.20	9.039	0.300	8.992	0.305	5.737	0.754	4.574	0.981
La	25.68	29.84	0.150	33.60	0.269	17.12	0.406	20.80	0.211
Sb	4.214	11.30	0.987	3.27	0.253	4.843	0.139	1.446	1.070
Y	15.29	13.50	0.125	23.09	0.412	10.17	0.408	11.61	0.276

$S_T =$ 

	2.728	2.538	3.265	5.548
--	-------	-------	-------	-------

→ VIGNETO BRUGNARA

(continua)

## Allegato 3 (continua)

## Campione "Gianordoli"

elemento	conc. bacca ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	conc. suolo stimato ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	conc. media suolo calcareo ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	scarto	conc. media suolo "moderatamente" calcareo ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	scarto	conc. media suolo acido ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	scarto
As	0.011	36.53	116.0	1.155	65.53	0.584	136.2	1.316
Ba	105.0	1.2E+04	1.9E+04	0.453	3.6E+04	1.099	1.3E+05	2.355
Be	0.012	0.597	0.420	0.351	0.420	0.351	2.286	1.343
Ca	3.1E+05	2.6E+06	6.4E+06	0.909	4.6E+06	0.583	2.0E+06	0.248
Cs	4.394	24.58	10.58	0.842	23.75	0.034	28.64	0.153
Eu	0.015	1.487	1.818	0.201	3.833	0.947	12.08	2.095
Gd	0.045	5.887	3.219	0.604	7.085	0.185	30.20	1.635
La	0.262	15.23	10.00	0.421	25.34	0.509	130.0	2.144
Sb	0.075	1.452	8.449	1.761	5.216	1.279	4.364	1.101
Y	0.100	10.28	7.717	0.287	14.59	0.350	70.99	1.932
La	0.262							
Ce	0.499							
Ce/La	1.9							

$S_T =$ 

	5.850	4.428	8.467
--	-------	-------	-------

## SUOLO BASICO e "MODERATAMENTE" CALCAREO

elemento	conc. suolo stimato ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.s.)	conc. MT ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	scarto	conc. Brugnara ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	scarto	conc. Flessati ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	scarto	conc. Gianordoli ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	scarto
As	36.53	64.37	0.566	111.5	1.116	49.99	0.314	36.23	0.008
Ba	1.2E+04	3.9E+04	1.194	4.2E+04	1.249	4.1E+04	1.238	2.1E+04	0.570
Be	0.597	0.420	0.351	0.420	0.351	0.420	0.351	0.420	0.351
Ca	2.6E+06	3.6E+06	0.316	6.5E+06	0.925	4.9E+06	0.627	3.6E+06	0.336
Cs	24.58	54.51	0.797	16.54	0.396	14.41	0.534	9.531	0.947
Eu	1.487	5.940	1.385	4.017	0.993	3.396	0.826	1.979	0.286
Gd	5.887	9.039	0.429	8.992	0.424	5.737	0.026	4.574	0.252
La	15.23	29.84	0.673	33.60	0.791	17.12	0.117	20.80	0.312
Sb	1.452	11.30	2.052	3.27	0.812	4.843	1.205	1.446	0.004
Y	10.28	13.50	0.273	23.09	0.809	10.17	0.011	11.61	0.121

$S_T =$ 

	5.966	5.604	4.514	2.459
--	-------	-------	-------	-------

→ VIGNETO GIANORDOLI







## **Ringraziamenti**

*Ringrazio il Prof. Giuseppe Concheri che ha svolto il suo ruolo di supervisore con grande disponibilità.*

*Un ringraziamento particolare va ai co-supervisori: il dott. Massimo Bertamini che mi ha costantemente seguito con grande competenza ed entusiasmo soprattutto nelle fasi di definizione del piano sperimentale e di interpretazione/elaborazione dei dati raccolti, il dott. Roberto Larcher e il dott. Giorgio Nicolini che hanno criticamente e attentamente revisionato il lavoro svolto e ai quali devo peraltro i mezzi e la possibilità di aver effettuato questa ricerca presso la Fondazione E. Mach-Istituto Agrario di San Michele all'Adige.*

*Ringrazio in special modo il dott. Stefan Otto per i suoi preziosi consigli durante l'elaborazione statistica dei dati e la dott.ssa. Luana Bontempo per avermi insegnato i "segreti" della tecnica ICP-MS nonché per la sua amicizia.*

*Ringrazio la dott.ssa. Arianna Bozzolo che ha effettuato le analisi qualitative delle sostanze umiche e il dott. Massimo Cagnin che ha quantificato gli ioni di scambio sui campioni di suolo a pH acido, il dott. Mario Malacarne per l'esecuzione delle analisi di base sui mosti, il dott. Roberto Zorer che mi ha suggerito la funzione matematica utilizzata per la descrizione delle cinetiche di accumulo degli elementi minerali nella bacca e il dott. Michelangelo Policarpo che ha effettuato la stima dell'area fogliare.*

*Ringrazio tutto il personale tecnico delle Unità Operative Viticoltura e Laboratorio Analisi di IASMA e in particolare Cinzia Dorigatti per avermi aiutato durante tutto il campionamento e le analisi fisiologiche effettuate sulle foglie, Giuliano Calovi e Silvano Clementi per aver effettuato il campionamento del suolo, Andrea Ceschini e Tullia Nicolodi per avermi aiutato durante l'esecuzione delle analisi di base dei suoli.*

*Un grazie di cuore va a mio fratello Walter per il suo sostegno morale e gli insostituibili aiuti e consigli forniti in troppe occasioni per poterle elencare tutte in questa sede.*

*Ringrazio infine la mia famiglia, amici e colleghi.*