



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

Dipartimento di Scienze Agrarie, Alimentari ed Ambientali

Corso di Laurea in Scienze e Tecnologie Agrarie

***“Confronto fra differenti trattamenti a base di zolfo sul suolo alcalino. Effetti su
Brassica oleracea var.capitata e var.palmifolia”***

*Comparison between different sulfur-based treatments on alkaline soil. Effects on
Brassica oleracea var.capitata and var.palmifoli*

Relatore:

Prof.ssa Stefania Cocco

Correlatori:

Prof. Giuseppe Corti

Dott. Ric. Valeria Cardelli

Tesi di Laurea di:

Luigi Campanari

Anno Accademico 2018/2019

INDICE

1. INTRODUZIONE	4
1.1 IL SUOLO	4
1.2 LE CARATTERISTICHE DEL SUOLO	6
1.3 IL SUOLO AGRARIO	9
1.3.1 PROBLEMATICHE DI GESTIONE DEL SUOLO AGRARIO	11
1.4 LE BRASSICACEAE	13
1.4.2 IL CAVOLO NERO	15
1.5 GLI ELEMENTI CHIMICI DELLA FERTILITA'	16
1.5.1 LO ZOLFO	16
1.5.2 IL POTASSIO	18
1.5.3 L'AZOTO	20
2. SCOPO DELLA TESI	22
3. MATERIALI E METODI	22
3.1 SUOLO OGGETTO DI SPERIMENTAZIONE	22
3.2 ALLESTIMENTO PROVA	28
3.3 FASE PRELIMINARE DI ANALISI DI LABORATORIO	30
3.3.1 CAMPIONAMENTO PEDOLOGICO	30
3.3.2 PREPARAZIONE DEL CAMPIONE	31
3.4 ANALISI CHIMICHE	32
3.4.1 IL pH	32
3.4.2 MISURAZIONE DEL pH	34
3.5 ANALISI CARBONIO TOTALE E AZOTO TOTALE	34
3.6 IL FOSFORO	36
3.6.1 DETERMINAZIONE DEL FOSFORO ASSIMILABILE (METODO OLSEN)	37
3.7 ENZIMI NEL SUOLO	40
3.8 ANALISI MINERALOGICHE	42
4. RISULTATI E DISCUSSIONI	45

4.1 ANALISI PRE-TRATTAMENTO	45
4.2 ANALISI DI META' E FINE TRATTAMENTO	46
4.2 FOSFORO DISPONIBILE	53
4.3 ATTIVITÀ ENZIMATICA	54
4.4 EFFETTI SULLE PIANTE.....	56
5. CONCLUSIONI.....	58
6. BIBLIOGRAFIA.....	60
7. SITOGRAFIA	64
RINGRAZIAMENTI	65

1. INTRODUZIONE

1.1 IL SUOLO

Il suolo, secondo il *Soil Survey Staff*, è un corpo naturale costituito da solidi (minerali e sostanza organica), liquido e gas che si trova sulla superficie della terra, che occupa spazio e che è caratterizzato da una o entrambe le seguenti caratteristiche:

- orizzonti o strati, che sono distinguibili dal materiale iniziale come risultato di aggiunte, perdite, trasferimenti e trasformazioni di energia e di materia.
- l'abilità di mantenere la vita di piante radicate in un ambiente naturale.

La scienza, che studia la natura dei suoli ed i processi naturali che originano gli strati (orizzonti) in un determinato ambiente climatico a partire dalla roccia madre, si chiama pedologia.

Il termine deriva dal greco antico (pedon) suolo e (logos) discorso, ragionamento.

La pedogenesi è l'insieme di processi fisici, chimici e biologici che portano alla formazione di un suolo, nel corso del tempo, a partire dal cosiddetto substrato pedogenetico, un materiale roccioso derivante da una prima alterazione della roccia madre (il materiale litologico originario).

La roccia madre è lo strato di roccia inalterato da cui derivano per sgretolamento tutti gli strati sovrastanti che formano il suolo, in questo strato del terreno, non sono presenti organismi viventi ed è applicato alle rocce e ai sedimenti che costituiscono l'origine degli idrocarburi (solidi e liquidi).

Secondo la sua natura si possono avere molti tipi di suolo, ciascuno strettamente correlato sia con la vegetazione sia con gli organismi che in esso vivono. Quindi il suolo presenta una struttura dinamica; in esso si verificano una continua circolazione di acqua e di aria e continue modificazioni biochimiche determinate dai microrganismi che intervengono attivamente, trasformandolo e rigenerandolo.

Gli orizzonti, sono degli strati di spessore variabile, con andamento circa parallelo alla superficie del suolo, che presentano caratteristiche omogenee per quanto riguarda, ad esempio, colore, tessitura, struttura, pH, carbonati, ecc.

La sequenza degli orizzonti, osservata lungo una sezione verticale di suolo, prende il nome di profilo. Quindi la presenza o l'assenza di orizzonti, viene utilizzata, come chiave di lettura nella classificazione dei suoli. L'orizzonte superficiale è caratterizzato da materiale organico poco alterato, mentre gli orizzonti sottostanti presentano una minore percentuale di materia organica, fino ad arrivare ad orizzonti costituiti da particelle incoerenti o consolidate (Fig.1 e Fig.2).

Nello specifico procedendo dalla superficie in profondità, gli orizzonti sono contraddistinti dalle lettere O, A, B, C e R. Non tutti gli orizzonti pedologici sono presenti in tutti i suoli (M. Cremaschi, G. Rodolfi, 1991).

- Orizzonte O: è lo strato più superficiale; di spessore limitato, formato di sostanza organica indecomposta o solo parzialmente decomposta, viene anche indicato col nome di lettiera.
- Orizzonte A: è lo strato più ricco di sostanza organica, in cui è particolarmente spiccata l'attività di decomposizione. Viene anche detto orizzonte eluviale, poiché in esso è intensa l'asportazione dei componenti solubili, inorganici e organici a opera dell'acqua che s'infiltra nel suolo e li trasporta nell'orizzonte sottostante. Esso può essere ulteriormente suddiviso in sottorizzonti A1, A2 e A3, con caratteristiche intermedie.
- Orizzonte B: è più povero di humus rispetto all'orizzonte A; viene anche detto orizzonte illuviale, poiché è quello in cui si concentrano i materiali asportati dalle acque dall'orizzonte superiore. Anche in questo orizzonte si possono distinguere dei sottorizzonti B1, B2 e B3.
- Orizzonte C: si tratta dello strato più profondo del suolo, costituito dalla roccia in via di alterazione. In esso può essere presente un sottile strato di colore grigio, verdastro o rossiccio, formato da minerali di ferro associati all'argilla, a cui si dà il nome di gley. Anche in questo orizzonte si distinguono sottorizzonti: sono indicati con C1 quelli dove il grado di degradazione della roccia è più avanzato, con C2 quelli dove lo è meno.
- Orizzonte R: è il simbolo che indica la roccia-madre inalterata sottostante il suolo.

Nel corso degli anni sono stati introdotti nuovi orizzonti grazie ai continui studi che lo hanno permesso, infatti proprio per questo motivo la FAO nel 2014 ha introdotto dei nuovi orizzonti:

- O: orizzonti organici che diventano L, F o H a seconda del grado di decomposizione della sostanza organica,
- A: orizzonti evolutosi dalla superficie e composti sia da frazione minerale che organica,
- E: orizzonti che hanno subito eluviazione (perdita di minerali per traslocazione verso il basso),
- B: orizzonti minerali, differenziatisi attraverso processi pedogenetici,
- C: orizzonti minerali debolmente alterati in cui mancano i segni dell'alterazione biologica,
- R: roccia madre situata alla base del suolo,
- M: orizzonti sub-superficiali che limitano lo sviluppo radicale composti unicamente da materiali antropogenici.

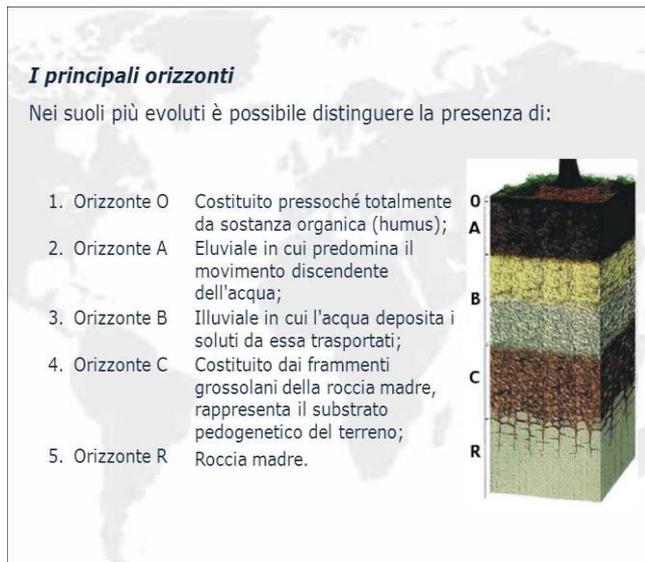


Fig.1 Principali orizzonti

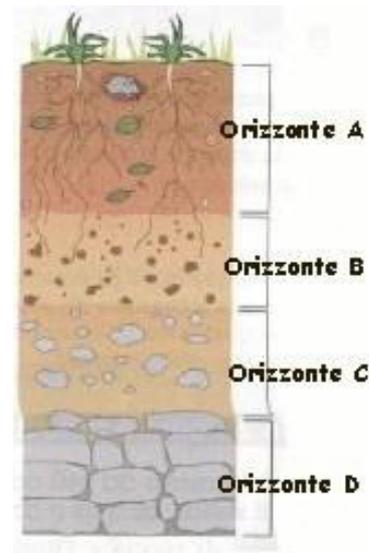


Fig.2 Orizzonti del suolo

1.2 LE CARATTERISTICHE DEL SUOLO

Il suolo è un sistema complesso e dinamico composto da tre fasi strettamente interconnesse: una fase solida, una liquida e una gassosa (Fig.3).

- La fase solida è costituita da una componente inorganica, una organica e una colloidale. La componente organica della fase solida è la risultante dei processi di produzione primaria e secondaria e di decomposizione. I principali input di sostanza organica nel suolo derivano dalle biomasse vegetali, e secondariamente dalle spoglie animali e microbiche. L'humus, che deriva dall'attività dei decompositori, rappresenta la componente organica "stabile"; essa interagisce con le frazioni minerali per formare aggregati, le cui dimensioni e caratteristiche chimico-fisiche condizionano la struttura, l'aerazione e la ritenzione idrica del suolo. Anche l'humus può essere decomposto e mineralizzato, sia pure molto lentamente, liberando nutrienti che torneranno ad essere usati dagli organismi. La componente minerale della fase solida del suolo è costituita dalla terra fine, l'insieme di tutte le particelle di diametro inferiore ai 2 mm, e dallo scheletro, le particelle con diametro superiore ai 2 mm. La terra fine è costituita da sabbia, limo ed argilla; lo scheletro, invece, è costituito da ghiaia, ciottoli, pietre e sassi. Infine, la componente colloidale risulta costituita dalle sostanze umiche e dalla frazione argillosa, che, oltre ad aumentare la strutturazione del suolo, essendo cariche negativamente, legano cationi, aumentando la capacità di scambio cationico del suolo.

- La fase liquida è composta dalla soluzione circolante, in altri termini dall'acqua e dai Sali minerali in essa disciolti. L'acqua che si trova nel suolo occupa una parte dei pori dove è trattenuta da forze fisiche tanto maggiori quanto più piccole sono le loro dimensioni. L'acqua oltre ad influenzare le attività degli organismi del suolo può limitare l'apporto di ossigeno agli organismi
- La fase gassosa è composta dall'atmosfera del terreno ed è in rapporto con la fase liquida, dal momento che entrambe occupano gli spazi vuoti del terreno. L'atmosfera del terreno è in equilibrio dinamico con quella dell'aria e il gradiente di composizione è strettamente correlato alla resistenza offerta dal terreno agli scambi gassosi in superficie. La composizione chimica dell'aria nel suolo non differisce molto da quella atmosferica ad eccezione della concentrazione dell'anidride carbonica, che risulta più elevata rispetto all'aria atmosferica, a causa dell'intensa attività dei decompositori.

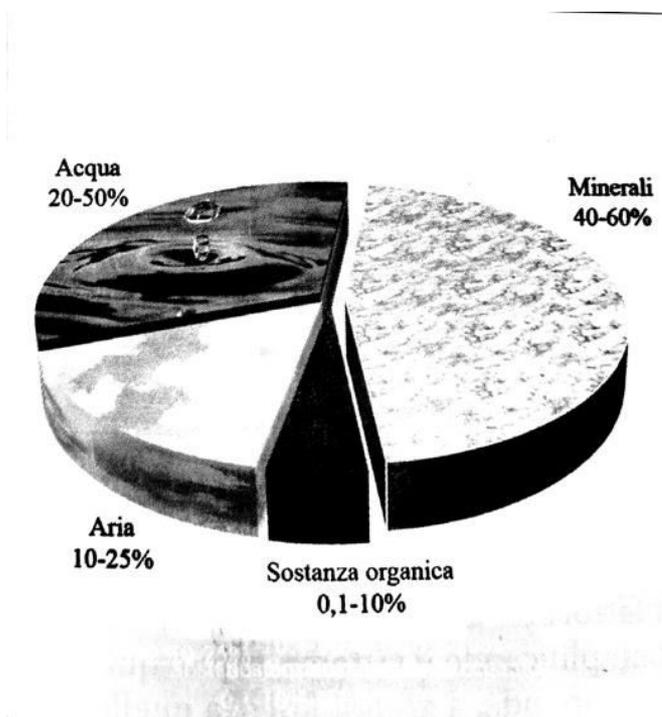


Fig.3 Sistema suolo

Da un punto di vista fisico, due dei parametri di maggiore importanza per la caratterizzazione dei suoli sono la tessitura e la struttura. La tessitura definisce la distribuzione percentuale delle tre componenti della terra fine (sabbia, limo ed argilla) e viene espressa attraverso il triangolo della tessitura (Fig.4).

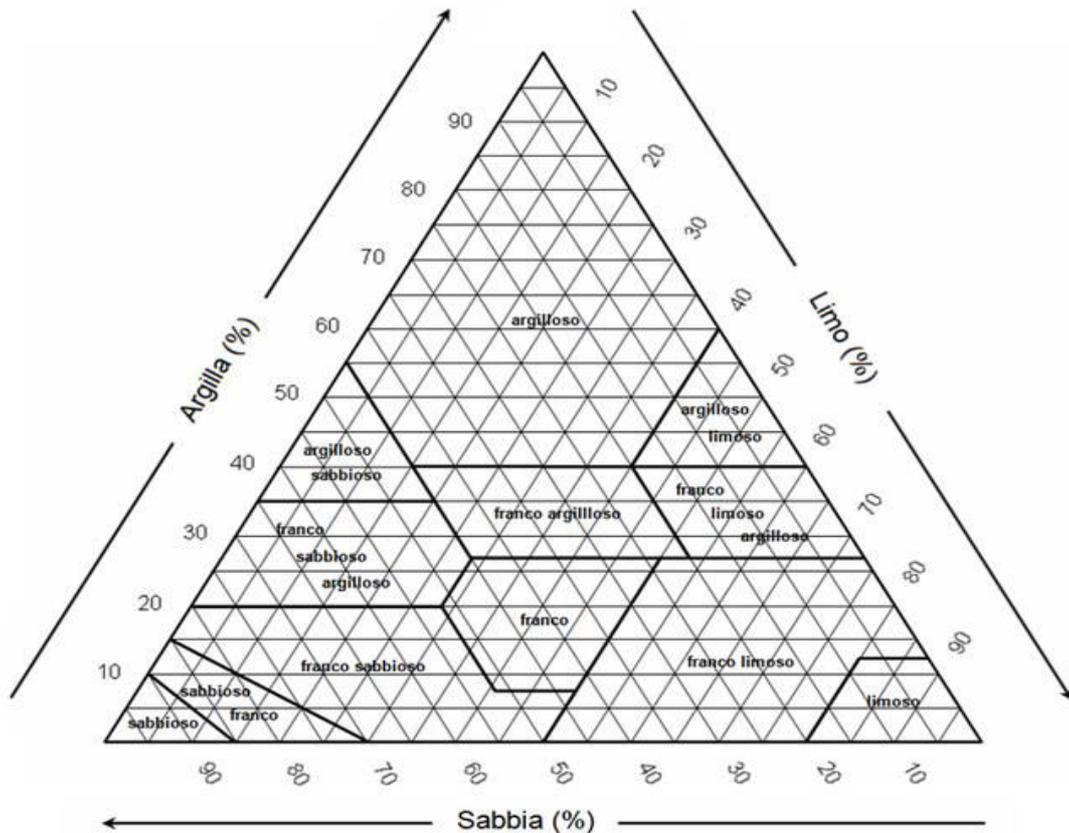


Fig.4 Triangolo della tessitura

La struttura indica le modalità con cui le singole particelle si uniscono a formare aggregati. La struttura del suolo, a sua volta, influenza importanti proprietà fisiche quali la porosità (volume degli spazi vuoti del suolo come rapporto percentuale sul volume totale), la permeabilità (attitudine del suolo ad essere attraversato dall'acqua) e la capacità di campo, ovvero il volume complessivo di acqua che può essere trattenuto da un suolo liberamente drenato.

La temperatura agisce sulla genesi del suolo e sulla vita di tutti gli organismi che compongono la pedofauna. Temperature più elevate favoriscono le attività chimiche e biologiche che invece sono ridotte dal freddo e cessano quando l'acqua presente nel suolo è gelata (Accordi et al., 1993). L'alternanza fra periodi di gelo e disgelo ha anche degli importanti effetti fisici sul profilo di suolo, portando alla mescolanza di materiali compresi nei vari livelli del suolo fino alla roccia che costituisce il substrato.

Tra le principali proprietà chimiche del suolo vi è il contenuto di macro e micronutrienti. I nutrienti rappresentano quella categoria di ioni o molecole la cui assunzione diretta o indiretta è indispensabile per gli organismi viventi. I macronutrienti sono le sostanze richieste in grandi quantità. Ossigeno, azoto, carbonio, idrogeno, sono gli elementi più presenti, ma grande importanza hanno anche zolfo, fosforo, sodio, potassio, calcio, magnesio e cloro sotto forma di ione cloruro. I

micronutrienti sono richiesti in quantità estremamente ridotte, e per lo più si rinvencono all'interno di molecole enzimatiche o in quelle aventi il ruolo di "scambiatori di elettroni", quali i citocromi, le clorofille, i carotenoidi, etc.

I più importanti sono: ferro, manganese, zinco, rame, cobalto, nichel, selenio, molibdeno, cromo, iodio come ioduro e silicio. Per i nutrienti che vengono assorbiti dal suolo, è necessario considerare la loro "disponibilità": non è sufficiente, infatti, che siano presenti in un certo volume di suolo, ma occorre che si trovino in uno stato chimico-fisico che li renda fruibili agli organismi viventi.

A tal proposito, tra le proprietà chimiche che caratterizzano un suolo, risulta di notevole importanza il pH perché esso influenza sia processi fisici, chimici che biologici. Dal pH dipendono la solubilità degli elementi nutritivi, l'attività dei microrganismi responsabili della decomposizione della sostanza organica e la maggior parte delle trasformazioni chimiche che avvengono nel suolo. La tessitura del suolo influenza il pH: i sabbiosi, che lasciano percolare l'acqua più liberamente, sono teoricamente più acidi di quelli argillosi (Bullini et al., 1998). Ma ancora, la natura della roccia madre, la presenza di vegetazione sono altri fattori che possono definire i valori di pH del suolo. Un'altra importante caratteristica del suolo che determina un gran numero di proprietà, incluso il pH ed il bilancio dei nutrienti nella soluzione del suolo, è la capacità di scambio cationico ovvero la capacità che il suolo ha di trattenere ioni positivi sulla superficie dei suoi componenti organici e minerali e di rilasciarli quando la quantità degli stessi ioni, nell'acqua che circola nel suolo, diminuisce oltre un certo livello. Il suolo ha inoltre un elevato potere tampone, è capace cioè di opporsi a variazioni di pH, in seguito all'immissione di piccole quantità di sostanze acide o alcaline. Queste nozioni riguardanti il suolo naturale sono caratterizzanti anche, in ambito agronomico, per andare a definire poi il suolo agrario.

1.3 IL SUOLO AGRARIO

Il suolo agrario differisce dal suolo naturale in quanto ha subito delle trasformazioni operate dall'uomo per renderlo adatto alla coltivazione delle piante (Fig.5 Marco A. Corso di studi in Produzione e Protezione delle Piante e dei Sistemi del Verde Unimilano 2013).

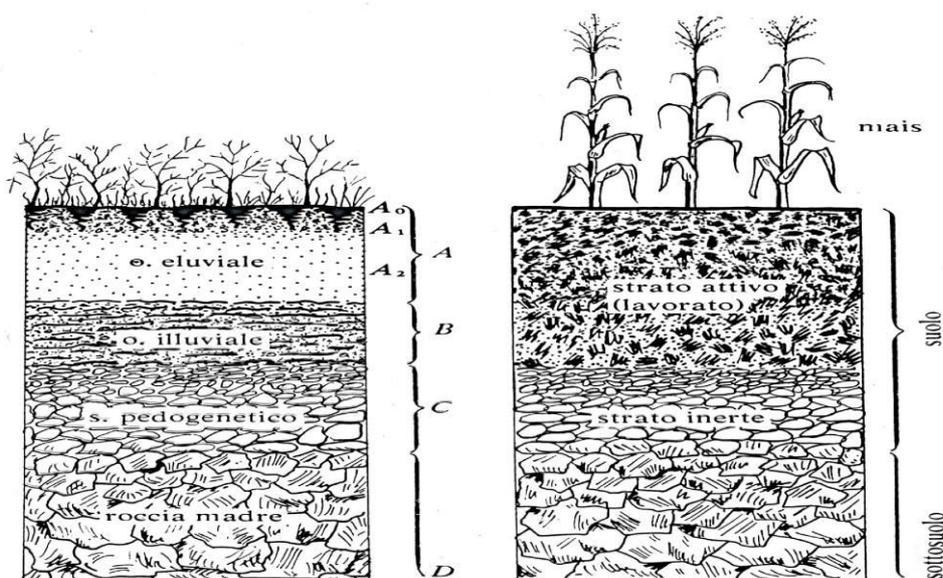


Fig.5. Suolo naturale e Suolo agrario

Viene suddiviso in due strati:

- strato attivo, direttamente interessato allo sviluppo delle radici delle piante; è soffice e ben aerato, ricco di humus e di organismi viventi: batteri, funghi, protozoi, animali invertebrati (come i lombrichi ecc.);
- strato inerte, più compatto, più povero di ossigeno e più ricco di componenti minerali provenienti dallo strato superficiale, trasportati dall'acqua piovana che cola in profondità (acqua dilavante).

La fertilità del suolo dipende dalla presenza dei sali minerali, in particolare di azoto, fosforo e potassio. Il terreno agricolo, che va comunque arato, dissodato e irrigato, viene reso più fertile grazie alla concimazione. Il tipo di terreno perfetto per la coltivazione viene detto terreno di medio impasto o terra franca (Bonciarelli F.- Bonciarelli F. 2015).

La sua composizione è la seguente:

Scheletro.....assente
 Sabbia grossa..... 30-50%
 Sabbia fina.....5-30%
 Limo.....10-15%
 Argilla.....5-10%
 Calcare.....1-5%
 Sostanza organica ..3-5%

In questo progetto di tesi le colture utilizzate sono state: il cavolo nero e il cavolo cappuccio appartenenti alla famiglia delle *Brassicaceae*. Queste colture in termine di fabbisogno di zolfo sono molto esigenti (58,3 kg/ha di S) e questo ci permette di capire ed ecco perché sono state scelte per questo sperimento.

1.3.1 PROBLEMATICHE DI GESTIONE DEL SUOLO AGRARIO

Lo sviluppo urbano delle città, l'espansione industriale, la costruzione di infrastrutture, l'agricoltura sono tutte attività che hanno modificato la destinazione del suolo nel corso del tempo e ne hanno, in alcuni casi, determinato il degrado. Per sopperire alla richiesta crescente del cibo, l'uomo ha sviluppato metodi di coltivazione che consentono di aver buone produzioni a costi contenuti, attraverso pratiche agronomiche che, però, hanno spesso compromesso la struttura, la fertilità e di conseguenza la produttività di molti suoli (Corti. G, Cocco. S., Muscolo A., Nardi S. 2017).

Alcune pratiche agronomiche che presentano maggiori criticità riguardano:

1. L'uso massiccio di prodotti di sintesi quali fertilizzanti e pesticidi, spesso tossici per gli organismi che vivono nel terreno;
2. Incremento delle irrigazioni, con conseguente aumento dei consumi di acqua, di lisciviazione dei nutrienti;
3. La meccanizzazione che provoca la compattazione del terreno;
4. La deforestazione e il disboscamento indiscriminato, possono portare rispettivamente a fenomeni di desertificazione e di movimenti franosi.

Conseguenza del degrado è una minor fertilità del suolo, una perdita di carbonio organico e di biodiversità, una capacità inferiore di trattenere l'acqua, l'alterazione dei cicli biochimici. Particolarmente grave è la perdita della sostanza organica, principale fonte di elementi nutritivi come l'azoto il fosforo e lo zolfo. Il carbonio organico via via diminuisce e aumenta la quantità di CO₂ con cambiamenti nei rapporti tra decomposizione della sostanza organica e la fissazione della CO₂ dall'atmosfera. Inoltre i cambiamenti climatici, sotto forma di temperature in aumento e di eventi meteorologici estremi, influenzano i fenomeni come l'erosione (Fig.6 fonte antropocene.it) e gli smottamenti, la salinizzazione e la diminuzione di materia organica dei suoli. Sarebbe, dunque, auspicabile che le autorità competenti attuino degli accorgimenti di notevole entità per far fronte al degrado del suolo, i quali si possono attuare in vari modi:

- Evitando la distruzione delle aree boschive e praticando rimboschimenti graduali;
- Creando barriere di alberi frangivento e di protezione contro frane, valanghe e slavine;

- Ricorrendo più di frequente, nella coltivazione dei terreni agrari, a tecniche che consentono un minore impiego di fertilizzanti oltre che a un uso più ampio di concime naturale come il letame;
- Cercando di limitare il più possibile l'uso di pesticidi, sia ricorrendo alla lotta biologica, che consiste nel combattere gli insetti dannosi inserendo nell'ambiente i loro nemici naturali, sia introducendo organismi geneticamente modificati, per esempio piante rese più resistenti ai parassiti con tecniche di ingegneria genetica.

Il suolo costituisce una risorsa una risorsa vitale, ma limitata e deve quindi essere oggetto di una pianificazione razionale che risponda non solo ai bisogni attuali, ma garantisca anche per il futuro la conservazione del suolo nella biosfera, accrescendone o almeno mantenendone la capacità produttiva. In conclusione, ciò di cui ci può auspicare è che, a tutti i livelli, legislativo nazionale e internazionale ed amministrativo, si produca e si attui una legislazione appropriata che permetta di ripartire razionalmente le diverse attività umane, di controllare le tecniche di utilizzazione dei suoli che potrebbero degradare o inquinare l'ambiente, di proteggere i suoli contro le aggressioni provocate dall'uomo o naturali (anch'esse spesso potenziate dalle attività antropiche).



Fig.6 Erosione del suolo

1.4 LE BRASSICACEAE

Le *brassicaceae*, dette anche crucifere, sono una grande famiglia di piante erbacee distribuite in tutti i continenti e in tutti i climi, ma il massimo centro di biodiversità per questa famiglia, in termini di numero di specie, è il bacino del mediterraneo. Il nome crucifere deriva dall'aspetto del fiore (Fig.7), che è tipicamente composto da 4 petali e ricorda una croce. I petali sono separati formando una corolla dialipetala. Sono presenti anche 4 sepal. Una particolarità del fiore delle brassicaceae è la presenza di 6 stami, di cui 4 a croce come i petali e 2 esterni più corti. Un tale androceo si definisce tetradinamo. La maggior parte delle specie appartenenti alle crucifere sono piante annuali o biennali. Il frutto è una siliqua o siliquetta che si apre lateralmente lasciando scoperto un setto centrale sul quale sono attaccati i semi ed è un carattere fondamentale per la determinazione a livello di specie, è secco e deiscente. Le foglie sono di solito alterne, solo in qualche caso opposte, spesso in rosetta basale; la lamina è spesso incisa o pinnata e sono prive di stipole. L'apparato radicale è fittonante, cioè è costituito da grosso corpo cilindrico a carattere legnoso che scende verticalmente dal fusto della pianta, assicurando ancoraggio e stabilità alla pianta, oltre alla funzione di trasporto delle sostanze nutritive al corpo emerso del vegetale. Le crucifere sono particolarmente ricche in isotiocianati, composti aromatici contenenti zolfo responsabili del loro odore tipico, di carotenoidi, flavonoidi (tra cui la quercitina, con forte azione antiossidante, molto più potente di quella della vitamina C), fibra alimentare e di micronutrienti importanti come vitamina A, vitamine B1, oltre che di minerali quali fosforo, calcio, ferro, zolfo, potassio, magnesio, iodio, per cui possiedono proprietà antiossidanti importanti per combattere i danni causati da un eccesso di radicali liberi nell'organismo, stimolano ed esaltano i sistemi antiossidanti cellulari naturalmente presenti nell'organismo e sono ritenuti degli efficaci agenti anti-cancro.



Fig.7 Fiore brassicaceae con 4 petali

1.4.1 IL CAVOLO CAPPuccio

La *Brassica oleracea var.capitata*, comunemente detto cavolo cappuccio (Fig.8), è una pianta biennale. Ha la caratteristica di avere le foglie esterne lisce, concave e serrate, che racchiudono le foglie più giovani in modo da formare una palla compatta detta "testa" o "cappuccio".



Fig.8 Brassica oleracea var.capitata

La pianta può crescere fino a 1 metro di altezza, formando abbondanti ramificazioni con rametti fioriferi. I fiori sono gialli e, dopo la fecondazione danno luogo alla formazione di una siliqua portante numerosi semi rotondi, di colore nero bluastrò. In Italia il cavolo cappuccio è coltivato in tutte le regioni anche se maggiormente nel centro-sud. Si adatta bene a tutti i tipi di terreno, purché siano profondi, ben aerati e freschi, ben dotati di sostanza organica e con pH intorno alla neutralità. Preferisce climi temperato-freddi ed umidi, questo ortaggio ben sopporta il clima rigido. E' una coltura intercalare e lascia una buona fertilità residua sia per la notevole massa di residui colturali sia per il tipo di operazioni colturali richieste.

1.4.2 IL CAVOLO NERO

La *Brassica oleracea var.palmifolia*, detto anche cavolo riccio (Fig.9), questa pianta perenne si differenzia dal cavolo cappuccio per il fatto che non produce una testa compatta, ma sviluppa lunghe foglie. Ha un fusto eretto che può raggiungere anche 1 metro di altezza e sviluppa foglie di color verde scuro, rugose e bollose.

Per crescere rigoglioso il cavolo nero ha bisogno di un terreno fertile, sciolto e profondo, quindi un terreno ben lavorato, con pH tra 6.5 e 7.5. Terreni troppo acidi possono provocare degli squilibri fisiologici. Questa pianta inoltre resiste bene al gelo invernale. Anzi, con le prime gelate acquista vigore, può dunque essere coltivato ovunque in Italia, in particolare in quelle zone a clima rigido, dov'è difficile coltivare altri ortaggi.



Fig.9 *Brassica oleracea var.palmifolia*

1.5 GLI ELEMENTI CHIMICI DELLA FERTILITA'

I macroelementi e microelementi sono indispensabili alla fisiologia delle piante e alla produzione, che il suolo dovrebbe fornire senza insufficienze di nessuno. In questo progetto sperimentale, che come obiettivo ha la valutazione degli effetti dello zolfo sul cavolo, abbiamo utilizzato delle formulazioni differenti e con quantità diverse, a base di zolfo, azoto e potassio.

1.5.1 LO ZOLFO

Generalmente lo zolfo (S) è un minerale che si presenta in natura sotto forma solida, dal colorito giallo intenso (Fig.10). La struttura molecolare è composta da 8 atomi ed è, in condizioni normali, un minerale piuttosto stabile. E' importante nella struttura delle proteine, poiché si lega agli amminoacidi e quindi ne assicura la stabilità nello spazio e nel tempo; inoltre rientra nella composizione della cisteina e della metionina, è dunque un elemento essenziale per tutti gli esseri viventi. Lo zolfo viene anche usato come correttivo nei suoli con problemi di salinizzazione. Una funzione dello zolfo è proprio quella di abbassare il pH del suolo agevolando l'attività dei microrganismi la nitrificazione e la fissazione dell'azoto nel suolo, il processo di fotosintesi clorofilliana e l'assorbimento degli altri fertilizzanti (Schueneman, 2001; Wei et al., 2006; Rice et al., 2006). Inoltre, combatte le clorosi perché libera tutti i microelementi immobilizzati nel suolo. Lo zolfo è considerato efficace anche nella correzione dei suoli alcalini per presenza di carbonato di calcio (Tarek et al., 2013; Kampf et al., 2006) dove S subisce la stessa ossidazione microbica con formazione di acido solforico (Jaggi et al., 2005), e va poi a reagire con il carbonato presente (CaCO_3) per formare gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Abd El-Hady e Shaaban, 2010; Abdelhamid et al., 2013). Nei suoli la sua presenza in forma minerale è poco abbondante. In generale nei terreni agrari lo zolfo si trova prevalentemente nella sostanza organica. Comunque gli orizzonti superficiali contengono piccole quantità di zolfo assimilabile, decisamente non sufficienti ad un perfetto processo nutrizionale che si manifesta con zolfo-carenza specialmente in particolari colture come le foraggere in generale e le crucifere. Anche il ciclo dello zolfo nel terreno agrario presenta aspetti altrettanto validi e d'interesse agronomico (Fig.11).



Fig.10 Zolfo minerale

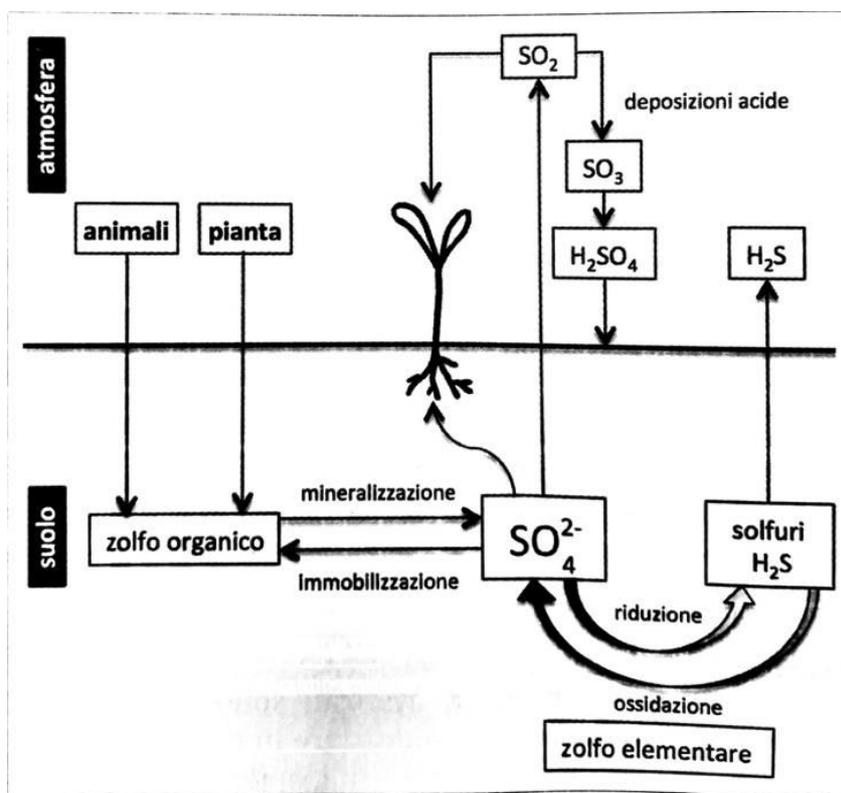


Fig.11 Ciclo dello zolfo nel sistema suolo-pianta-atmosfera

Lo zolfo in agricoltura, viene utilizzato come fungicida, insetticida e concime, non è tossico ed è usato nelle coltivazioni come rimedio naturale (Ciavatta C.; Marzadori C., 2012). È un elemento molto importante per la concimazione, lo ione solfato (SO_4^{2-}) rappresenta la sola forma assorbibile dal suolo.

In termini di fabbisogno di zolfo vi sono diverse colture:

- Molto esigenti: colza e brassicaceae (58,3 kg/ha di S)
- Mediamente esigenti: cipolla (circa 40 kg/ha di S)

- Poco esigenti: barbabietola da zucchero (circa 15 kg/ha di S)

Funzioni dello zolfo nella pianta:

- Migliora l'efficienza nell'impiego dell'azoto da parte della pianta;
- E'essenziale per la sintesi di aminoacidi e proteine;
- Attiva importanti enzimi coinvolti nel metabolismo energetico e negli acidi grassi;
- Componente della proteina del cloroplasto;
- Determinante per la sintesi di sostanze contenenti zolfo: olii aromatici (soia, colza, girasole...) e sostanze legate al sapore e all'aroma presenti in alcune colture (cavoli, aglio, porri, cipolla);
- Componente della vitamina B1;
- Importante per la produzione di sostanze di difesa delle piante (fitoalessine, glutazione).

1.5.2 IL POTASSIO

IL contenuto di potassio (K) della crosta terrestre è di circa il 23 g kg⁻¹; questo elemento si ritrova principalmente nel reticolo cristallino dei minerali primari (miche, feldspati, ecc.) e secondari (illiti) e una piccola parte risulta adsorbita in forma scambiabile sulle superfici colloidali inorganica e organica del suolo (Ciavatta C. Beone G.M. Gessa E.C. 2017) (Fig.12)

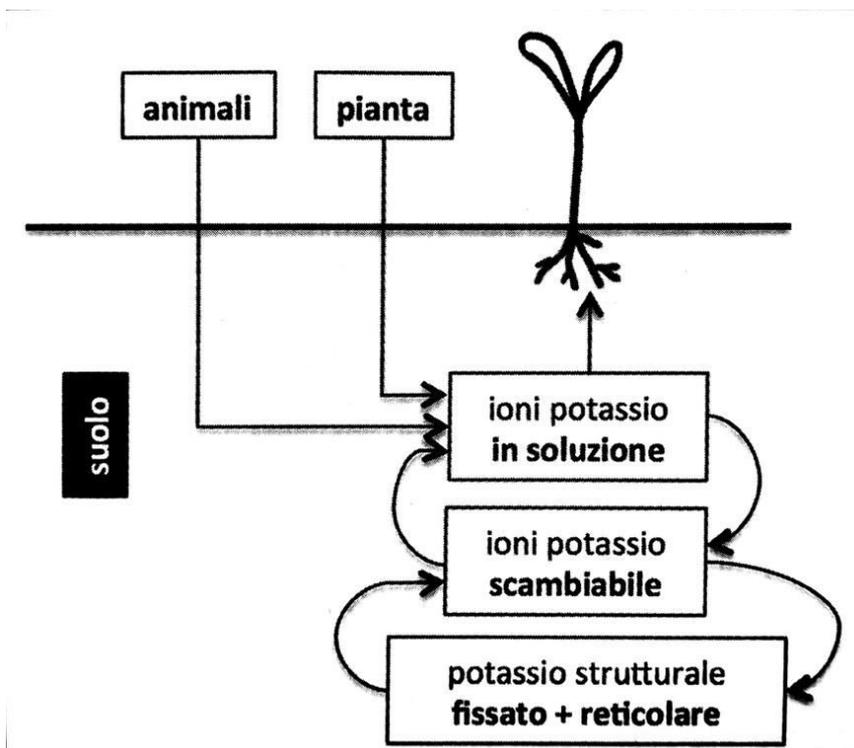


Fig.12 Ciclo del potassio nel sistema suolo-pianta-atmosfera

Le elevate produzioni registrate nei paesi ad agricoltura avanzata sono ottenute grazie al fatto che con la fertilizzazione del suolo è possibile soddisfare in toto le esigenze nutritive delle colture. Perché questa condizione venga conservata, è necessario apportare in maniera continuata gli elementi nutritivi asportati dalle piante nonché quelli perduti per altre vie (lisciviazione). La quantità di K asportata dal suolo varia con la coltivazione effettuata e per la stessa coltura con la produzione ottenuta.

Le dosi di K che possono essere somministrate con la concimazione non superano in genere i 250 kg di K ha⁻¹ anno⁻¹.

Bisogna tenere presente che nei suoli con un basso tenore di K-disponibile è bene somministrare al suolo quantità di K superiore a quelle che mediamente vengono asportate dalla coltura, mentre nei suoli bene dotati di K-disponibile la fertilizzazione potassica effettuata con riferimento alle asportazioni colturali è successiva poiché la pianta utilizza l'elemento nutritivo con minore efficienza e senza alcun vantaggio per la produzione.

Da quanto detto è chiaro che non è possibile indicare un valore di K-disponibile che può essere considerato ottimale per tutte le colture e nelle differenti condizioni pedo-climatiche; tuttavia i dati riportati consentono di ritenere che:

1. Concentrazioni di K-scambiabile inferiore a 80 mg kg⁻¹ sono da considerare insufficienti e tali da consigliare l'impiego di fertilizzanti potassici;
2. Concentrazioni di K-scambiabile superiori a 160 mg kg⁻¹ possono soddisfare le esigenze delle coltivazioni e la somministrazione di fertilizzanti potassici non si riflette normalmente sulle produzioni.

Il K si trova in natura sotto forma di vari minerali presenti in giacimenti evaporitici.

L'industria dei concimi potassici è legata all'industria estrattiva.

Le piante assorbono quantità elevate di K, spesso in eccesso rispetto alle reali esigenze. La sua concentrazione in % sul peso secco in una pianta varia dal 2 al 3%. Il potassio nella pianta è caratterizzato da elevata mobilità. Generalmente viene trasferito dagli organi più vecchi a quelli più giovani, preferibilmente in direzione dei tessuti meristemati. Il maggior assorbimento dell'elemento avviene durante lo sviluppo vegetativo. L'elemento svolge numerose funzioni fisiologiche e biochimiche. Un'elevata presenza di potassio nel succo dello xilema contribuisce ad abbassare il potenziale idrico delle radici, incrementando l'assorbimento dell'acqua. Ha un'influenza sul processo di traspirazione, aumentando il potenziale osmotico delle cellule e regolando il meccanismo d'apertura e chiusura degli stomi. In caso di carenza, i sintomi si manifestano con clorosi a chiazze e di zone necrotiche lungo i margini e le estremità delle foglie, che possono

arricciarsi ed accartocciarsi in modo caratteristico. Le piante potassio-carenti presentano indebolimento del fusto, accresciuta sensibilità agli agenti patogeni, maggior suscettibilità alle gelate.

1.5.3 L'AZOTO

L'azoto (N) dopo il carbonio, ossigeno e idrogeno, è l'elemento contenuto in maggiore quantità nei vegetali che lo assumono dal suolo essenzialmente in forma ammoniacale (NH_4^+) e/o nitrica (NO_3^-) (Ciavatta C. Beone G.M. Gessa E.C. 2017). Nel suolo, la concentrazione di NH_4^+ e NO_3^- è generalmente piuttosto bassa nonostante l'abbondanza di N nell'atmosfera (78%) dove è presente come N_2 . In realtà N_2 atmosferico può essere convertito in forme utilizzabili dalle piante grazie all'azione di poche specie microbiche, alcune dei quali vivono in simbiosi con le radici di diverse piante.

Le piante convertono l'N assorbito in numerosi composti organici, prevalentemente proteine, che vengono successivamente utilizzati dagli animali. Piante e animali con la loro morte restituiscono N al suolo dove viene mineralizzato e rimesso in circolo.

In sintesi, nell'ambiente l'N è distribuito in diverse forme organiche e inorganiche interconvertibili tra loro nell'ambito di un complesso ciclo-biogeochimico (Fig.13)

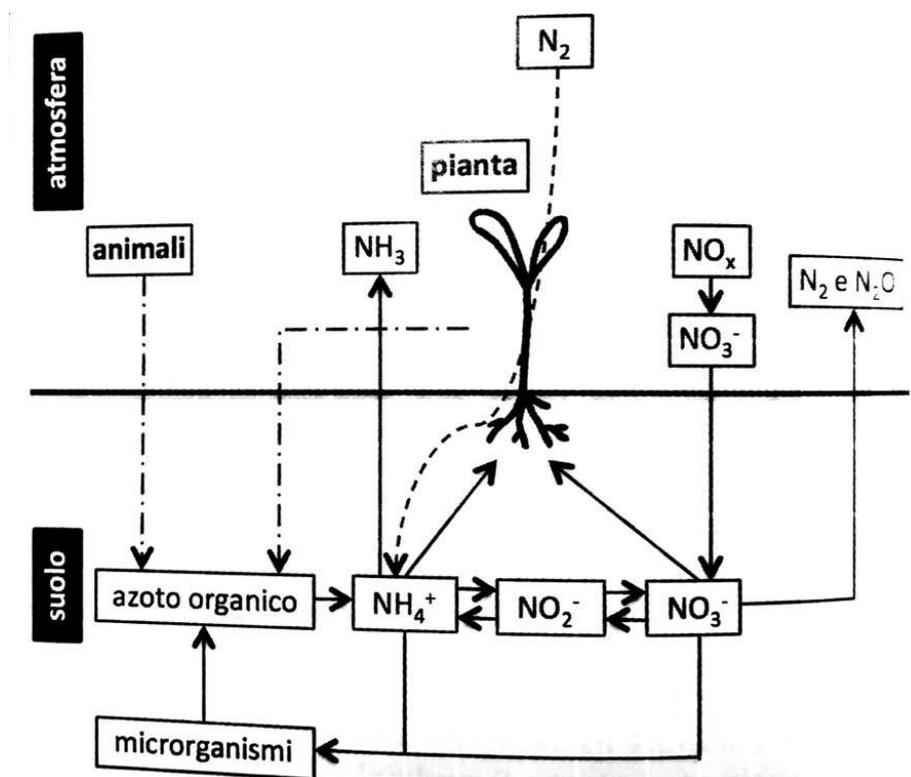


Fig.13 Ciclo dell'azoto nel sistema suolo-pianta-atmosfera.

L'N nel suolo principalmente è presente sotto molte forme organiche. Fra queste la più importante è quella amminica che si trova in amminoacidi, peptidi, proteine, ecc. L'N organico, viene lentamente mineralizzato ad ammoniaca da microrganismi per la sintesi delle loro biomolecole o degradati a NH_3 . La quantità di azoto mineralizzato dipende dal rapporto C/N, l'ammonica ottenibile è tanto più elevata quanto minore è il rapporto C/N.

Lo ione ammonio mineralizzato oppure apportato al suolo con la fertilizzazione, se non viene utilizzato dai vegetali, può essere:

1. Adsorbito dalle superfici colloidali del suolo;
2. Utilizzato dai microrganismi eterotrofi per la decomposizione di altra sostanza organica;
3. Convertito biologicamente in nitriti (NO_2^-) e nitrati.

L'ammonio adsorbito può essere fissato: la quantità dipende dalla presenza nella frazione argillosa di fillosilicati espandibili e rappresenta una riserva di N molto importante sotto il profilo del suolo agronomico.

Nei suoli coltivati, infatti, la quantità di ammonio fissato/interstrato può essere molto diversa, da 10 a 1000 mg di N kg^{-1} di terreno. Una parte di questa frazione (NH_4^+ nativo) è disponibile per le piante solo dopo alterazione dei minerali che lo contengono; un'altra parte, quella meno fortemente legata all'N distribuito con la fertilizzazione o alla mineralizzazione dell'N organico, risulta invece utilizzabile dalle colture, oltre che dai microrganismi. La fissazione protegge lo ione dall'azione dei microrganismi nitrificanti e lo sottrae alla lisciviazione.

L'azoto esercita sui vegetali un'azione intensa di stimolo all'accrescimento, ma anche effetti negativi dovuti ad un eccesso di azoto, che pone all'agricoltore problemi come (Bonciarelli F, Bonciarelli U 2015):

- Maggior suscettibilità alle avversità crittogamiche;
- Peggioramento di certe caratteristiche qualitative;
- Accumulo di nitrati;
- Inquinamento delle falde acquifere per dilavamento di nitrati in eccesso.

Appare evidente che la concimazione azotata deve essere razionale e per impostare la concimazione sarebbe quello di fare il bilancio tra ciò che serve alla coltura e ciò che essa trova nel terreno: è la differenza che va integrata con la concimazione.

Come regola generale i concimi azotati vanno dati vicino al momento dell'utilizzazione del loro azoto per evitare che una concimazione troppo anticipata possa esporre l'azoto del concime ad essere dilavato prima che le piante l'abbiano utilizzato.

2. SCOPO DELLA TESI

Questa tesi rappresenta una parte di un progetto di più ampio, iniziato nel 2017, finalizzato alla valutazione, sia da un punto di vista pedologico ma anche agronomico, degli effetti dello zolfo sul cavolo. E' stata testata una nuova formulazione di zolfo distribuito in forma liquida, su suoli coltivati a cavolo nero (*Brassica oleracea var. palmifolia*) e a cavolo cappuccio (*Brassica oleracea var. capitata*). Le formulazioni utilizzate presentano caratteristiche differenti.

La ricerca, dunque, prevede una prova in campo organizzata in due blocchi, ciascuno suddiviso in tre parcelle, a loro volta suddivise in sei sub-parcelle, ad ognuna delle quali è stato attribuito un trattamento differente, gli effetti del quale sono stati monitorati attraverso la caratterizzazione dei suoli con analisi chimiche e mineralogiche e della quantità di raccolto attraverso una pesatura. Successivamente i risultati ottenuti dalle analisi dei suoli nel pre-trattamento, metà trattamento e di fine trattamento, vengo messi a confronto.

3. MATERIALI E METODI

3.1 SUOLO OGGETTO DI SPERIMENTAZIONE

La prova è stata effettuata su un suolo alcalino, evolutosi su depositi di frane di diverse tipologie (Fig.14.) senza evidenze di movimenti (carta geologica regionale 1:10.000, Regione Marche). Il terreno usato per la sperimentazione è di proprietà privata, ma corrispondente alle esigenze di ricerca sia in termini di fertilità, che possibilità di irrigazione, che di facilità di gestione e controllo in quanto molto vicino alla sede universitaria. Precedentemente su questo suolo era presente un bosco misto non gestito e la sperimentazione è avvenuta nel primo anno che è stato adibito a coltivo (Fig.15).

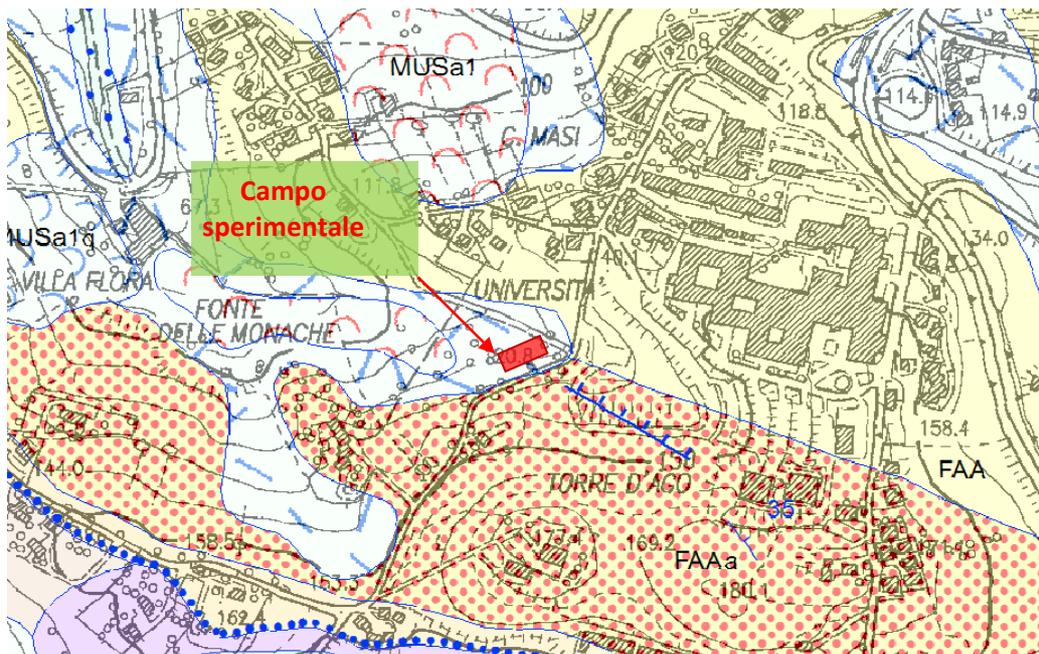


Fig.14 - Carta geologica regionale e relativa individuazione della litologia su cui il suolo oggetto di sperimentazione si è sviluppato.

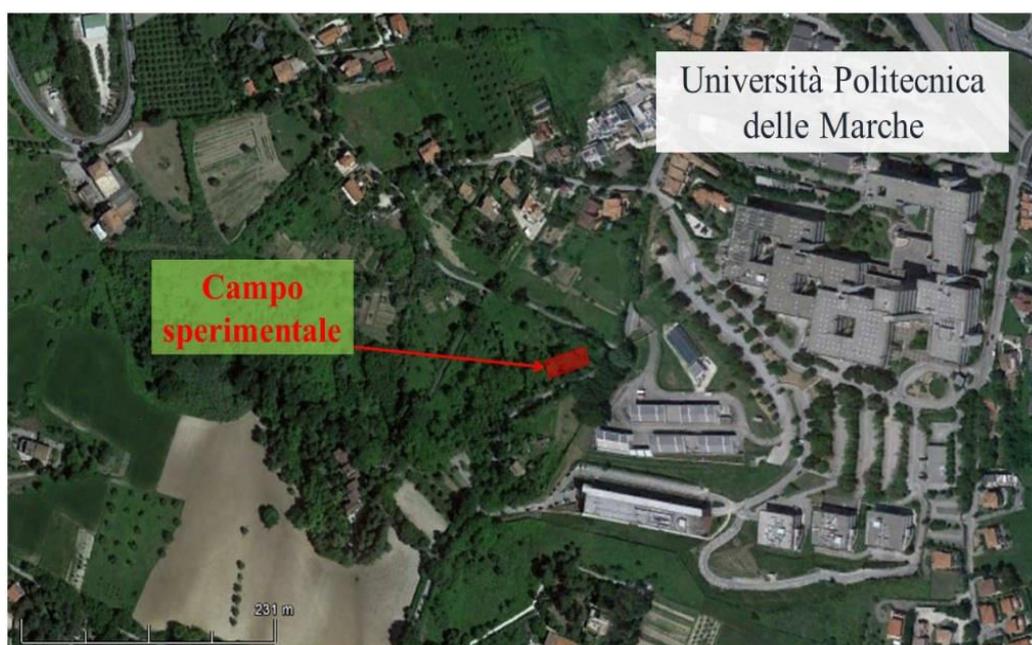


Fig.15 – Localizzazione dell’area su cui è stato allestito il campo sperimentale.

Una volta individuata l’area di sperimentazione si è proceduto con il campionamento pedologico (per un approfondimento sulle modalità vedere il paragrafo 3.1.3 del presente capitolo) sul suolo pre-trattamento, con l’apertura di due profili a monte (Fig.17-a) e a valle (Fig.18-b) della zona strettamente usata alla distribuzione dei trattamenti.

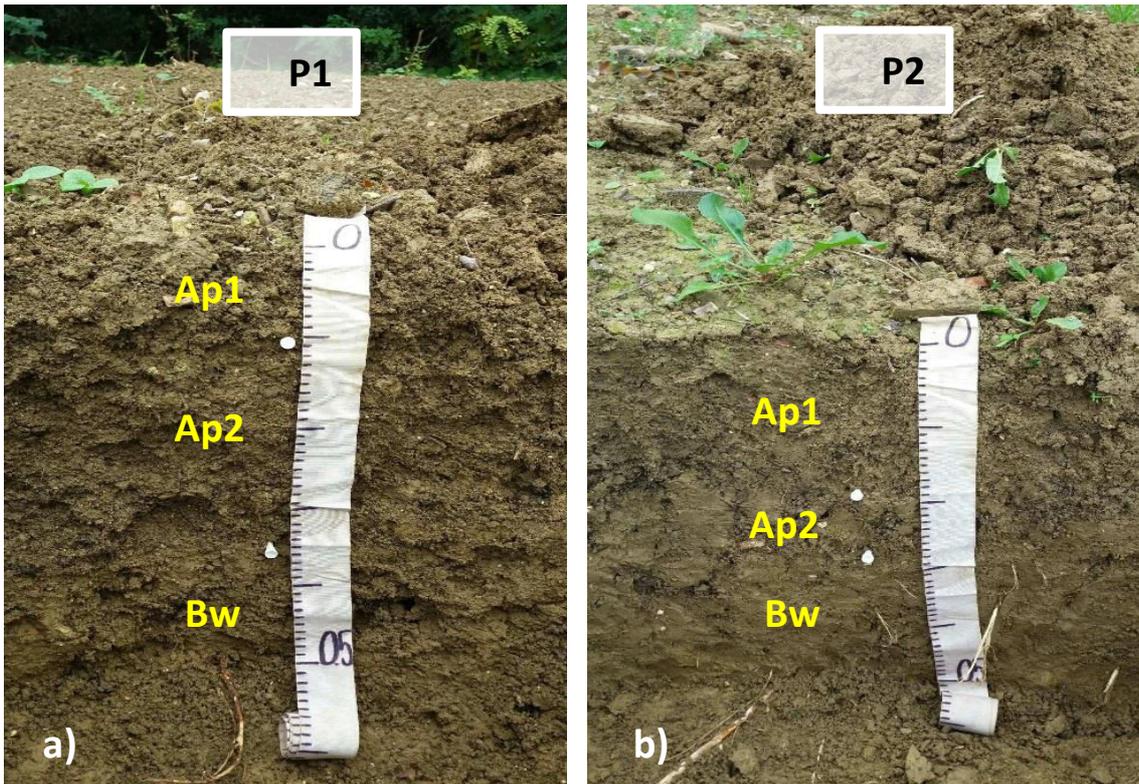


Fig.17-18 – Profili di suolo a monte (P1) e a valle del campo (P2) sperimentale pre-trattamento

Grazie alle analisi pre-trattamento, dei profili di suolo a monte e a valle, possiamo avere un quadro generale delle loro caratteristiche e quindi di poter dare una descrizione del suolo oggetto di studio. La caratterizzazione di questo suolo si è concentrata soprattutto sulle sue proprietà chimiche e mineralogiche. Dalle analisi chimiche realizzate si è visto che i due profili analizzati a monte e a valle del campo oggetto di sperimentazione presentano valori molto simili fra loro, sia in termini di pH, di contenuto di azoto totale e di carbonio totale. Il pH dei suoli P1 e P2 si aggira con valori intorno a 8,15 ed è tipico dei suoli moderatamente alcalini, con tendenza a crescere lungo il profilo. Contrariamente, il contenuto di azoto totale decresce a partire dagli orizzonti superficiali che si trova a $1,24 \text{ g kg}^{-1}$, fino a quelli più profondi in entrambi i profili dove in Bw il contenuto di TN risulta addirittura $0,00 \text{ g kg}^{-1}$. Ugualmente, anche il carbonio totale tende a diminuire con la profondità, passando da circa 34 g kg^{-1} a 28 g kg^{-1} . Invece, per quanto riguarda la mineralogia, attraverso l'interpretazione dei diffrattogrammi ci ha consentito di riconoscere i minerali presenti grazie ai loro picchi. Per ciascuno di essi si è effettuata una valutazione semi-quantitativa del suo contenuto in ciascun orizzonte.

Dalle analisi al diffrattometro è risultato che i due profili, a monte e a valle del campo sperimentale, presentano gli stessi minerali, poiché i suoli si sono evoluti sulla stessa matrice litologica. Entrambi hanno percentuali maggiori di minerali argillosi nell'orizzonte più profondo (Bw) e tracce di talco

nell'orizzonte Ap1. In P2 è stata riscontrata una percentuale di pirosseni <5% in tutti e tre gli orizzonti che non è presente (per lo meno in quantità rilevabile) in P1.

Nella tabella 1 sono riportati i dati riferiti al colore, la struttura, la profondità, lo spessore e alla presenza di organismi viventi. Questo ci permette di avere un'idea più chiara del tipo di suolo usato per questo esperimento. Il colore è una proprietà fisica del terreno, è un importante carattere diagnostico in pedologia. Esso è prevalentemente determinato dalla presenza di sostanza organica e di composti di Fe e Mn. La sostanza organica produce un colore bruno tanto più scuro quanto più essa è abbondante e umificata. Il Fe e Mn ossidati producono colori rossi, rosso-bruni e bruno nerastri. In assenza di tali composti colorati e in presenza di composti incolori, come il quarzo e i silicati, i terreni sono di colore chiaro. Inoltre il colore influisce sulla temperatura del terreno per la diversa quota di radiazione calorifica riflessa (albedo): i terreni scuri si riscaldano prima di quelli chiari. I colori da attribuire a suolo vengono definiti attraverso la *Munsell Soil Color Charts* (Fig.19). Questo sistema è uno spazio di colori usato come standard internazionale per definire i colori in base a tre coordinate dimensionali: tonalità (*Hue*), luminosità (*Value o Lightness*) e saturazione (*Chroma*). Nel nostro caso, il suolo ha un colore giallo, umido e schiacciato (Y=Yellow).

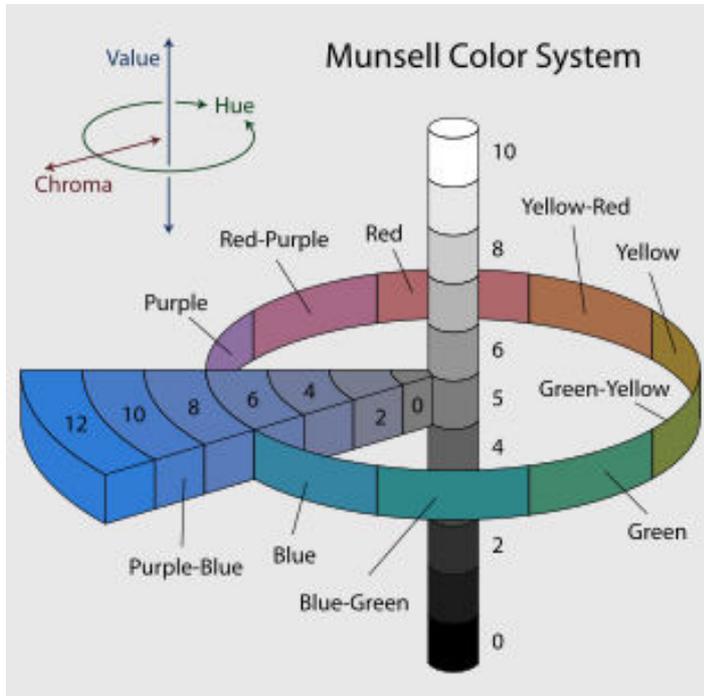


Fig.19 Munsell Color System o Il sistema Munsell dei colori

La presenza dei lombrichi è molto importante, perché è correlata a una buona fertilità del suolo (Fig.20). Le gallerie scavate dai lombrichi permettono:

- una rapida circolazione dell'acqua, assicurano l'aerazione in condizioni di alto contenuto idrico;
- rappresentano la via preferenziale per lo sviluppo delle radici in profondità;
- rimescolano gli strati del suolo, portando in superficie il sottosuolo e incorporandolo al suolo propriamente detto;
- La combinazione di suolo soffice ed humus produce un po' alla volta un suolo di consistenza ideale che favorisce la crescita degli organismi e aumenta la fertilità del suolo stesso, facilitando la coltivazione delle piante.

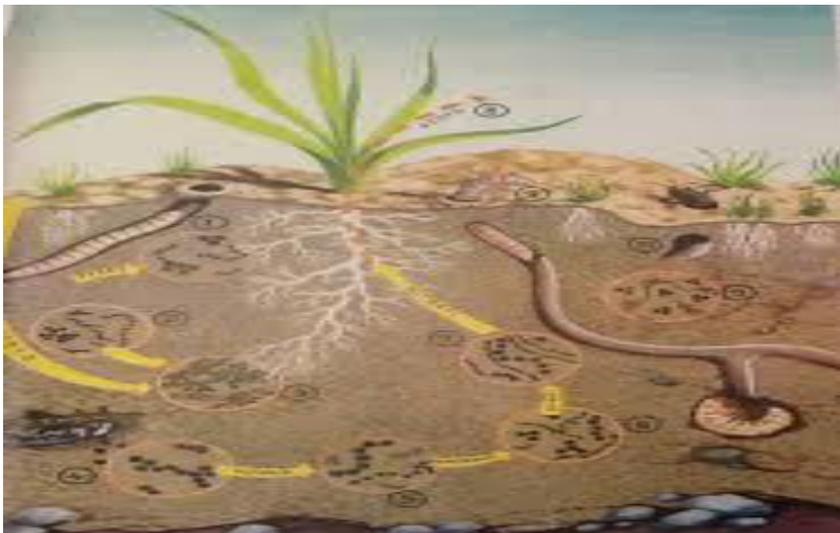


Fig.20 Interazione con il suolo

Come si può vedere dalla tabella 1, sono più concentrati nell'orizzonte Ap1.

Tabella 1 – Descrizioni profili del suolo oggetto di studio pre-trattamento a monte e a valle del campo sperimentale.

Profilo	Orizzonte ^a	Profondità	Colore ^b	Struttura ^c	Lombrichi ^d	Spessore
P1(a monte)						
	Ap1	0-10	10Y3/4	3,sbk,ss	+++	9-11
	Ap2	10-35	10Y4/3	3,abk,ss	+	20-25
	Bw	35+	2.5Y5/6	2,abk,ss	0	25
P2 (a valle)						
	Ap1	0-20	2.5Y4/4	3,sbk,ss	++	17-20
	Ap2	20-30	2.5Y5/4	3,abk,ss	+	4-10
	Bw	30+	2.5Y5/4	2,abk,ss	0	30

^aclassificazione degli orizzonti secondo Schoeneberger et al. (2012).

^bumido e schiacciato secondo la Munsell Soil Color Charts.

^c1=debole, 2=moderato, 3=forte; f=piccoli, m=medio, c=grossolano; cr=grumo, abk=blocco angolare, sbk=blocco sub-angolare; fi=duro; m= umido; fr, friabile; vfr, molto friabile; w, bagnato; ss, leggermente appiccicoso.

^d0=absent, +=few, +=plentiful, +++=abundant.

3.2 ALLESTIMENTO PROVA

Conclusa la fase di campionamento ed individuazione dell'area oggetto di studio, si è proceduto, in data 05.10.2017 con lo squadro sperimentale. È stata delimitata, con canne e filo, un'area di lunghezza 13.5 m e di larghezza 5.6 m, che ha tenuto conto delle zone di passaggio di larghezza di circa 0.4 m. Al suo interno, un'ulteriore suddivisione è stata necessaria per distinguere la porzione su cui è stato trapiantato il cavolo cappuccio da quella in cui è presente il cavolo nero. Ciascuna porzione, a sua volta è stata divisa in 3 blocchi, ciascuno dei quali contenenti 6 sub-parcelle a cui è stato distribuito uno dei 6 trattamenti previsti. Ogni sub-parcella è stata etichettata secondo il trattamento assegnatogli in modo casuale, facendo attenzione al fatto che trattamenti uguali non fossero in parcelle vicine. In tabella 2 viene riportato il codice identificativo di ciascun trattamento e le quantità distribuite.

Tabella 2 – Riassunto dei trattamenti effettuati, del loro codice identificativo e della quantità

ID	Descrizione	Quantità
T1	Nessun trattamento	-
T2	NH ₄	30 Kg ha ⁻¹ di N
T3	NH ₄ -K	30 Kg ha ⁻¹ di N e 20 Kg ha ⁻¹ di K
T4	Trt. S	30 Kg ha ⁻¹ di S
T5	Trt. S	45 Kg ha ⁻¹ di S
T6	Trt SNK	30 Kg ha ⁻¹ di S, 2.36 Kg ha ⁻¹ di N, 2.28 Kg ha ⁻¹ di K

Ogni sub-parcella ha una dimensione di 1 m² e, il giorno 12.10.2017, le plantule di cavolo sono state posizionate ad una distanza uguale tra il bordo della parcella e tra loro. Per il cavolo cappuccio sono state messe a dimora quattro piante a sub-parcella mentre per il cavolo nero tre. Una sintesi schematica dello squadro, della distribuzione dei trattamenti e della piantumazione è mostrata in (Fig.21), mentre la (Fig.22) mostra come si presentava il campo sperimentale al termine della fase di piantumazione.

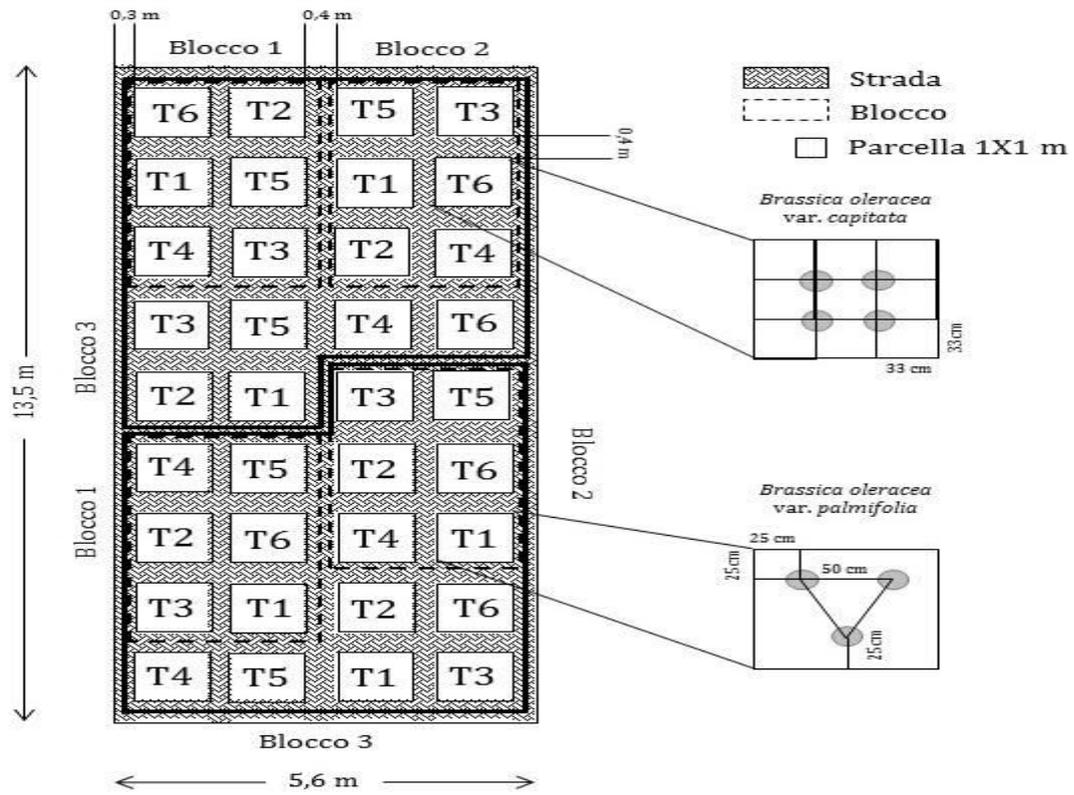


Fig.21 Schema della suddivisione particellare e dell'assegnazione dei trattamenti.



Fig.22 Il campo sperimentale.

In data 19.12.2017, dopo circa due mesi dalla data di piantumazione, è stato prelevato un campione di suolo di circa 20 cm (comprendente l'orizzonte Ap) al centro della sub-parcella per poter eseguire analisi di metà trattamento. Successivamente, il giorno 08.05.2018, sono stati presi, con le medesime modalità, ulteriori campioni di suolo per svolgere le analisi di fine trattamento e per valutare gli eventuali cambiamenti dei parametri ed è stata fatta la raccolta del cavolo cappuccio. In data 28 aprile 2018 sono state raccolte le piante di cavolo nero.

Tutte le piante raccolte sono state fatte essiccare e di seguito pesate.

3.3 FASE PRELIMINARE DI ANALISI DI LABORATORIO

3.3.1 CAMPIONAMENTO PEDOLOGICO

Prima dello svolgimento delle analisi in laboratorio, si è iniziato con il campionamento in campo. Il profilo del suolo (Fig.23 e Fig.24) è una sezione che mostra il suolo dalla superficie fino alla roccia inalterata; il suo spessore può variare generalmente da qualche decimetro a 1-2 m. L'apertura dei profili viene fatta manualmente e con l'aiuto di attrezzi quali pale e picconi. Lo scavo viene condotto in modo da formare una parete verticale che possa essere adeguatamente osservata e descritta scendendo al suo interno. Ciascuna fase di descrizione del suolo è preceduta da una fase di accurata pulitura/rettifica del profilo, durante la quale vengono rimossi i primi 3-4 cm di suolo dalla faccia dello scavo che si sceglie di descrivere (Colombo e Miano, 2015). Successivamente si tagliano le radici e posizionato il metro in verticale, con lo zero sul piano di campagna. La descrizione dei profili di suolo di questa tesi è stata condotta secondo il metodo Schoeneberger (2012). Si è proceduto poi con il rilievo fotografico, che comprende le foto del profilo pedologico e quelle della stazione (elementi geomorfologici).

I caratteri descritti durante le osservazioni sono stati poi riportati su di una scheda costituita da tre sezioni, una che riguarda i caratteri generali (es. data del rilevamento, nome dell'operatore, ecc.), una relativa al sito (es. quota, pendenza, esposizione, uso del suolo, vegetazione, ecc.) e l'altra relativa alle caratteristiche pedologiche osservate (es. colore del suolo, scheletro, struttura, radici, ecc).



Fig.23 Profilo di suolo



Fig.24 Profilo del suolo analizzato

Una volta presi dalle parcelle, i campioni vengono conservati in sacchetti di plastica muniti di etichette di riconoscimento su cui sono stati indicati: data del campionamento, sigla identificatrice, numero progressivo. Durante il prelievo sono stati scartati frammenti grossolani, pietre, grosse radici o foglie.

3.3.2 PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

La preparazione di un campione di suolo da sottoporre ad analisi rappresenta una fase molto importante, in quanto il campione è soggetto ad una serie di modificazioni che ne possono alterare e modificare la rappresentatività e le caratteristiche originarie fisiche e chimiche (C. Colombo e T. Miano, 2015). I campioni dei vari suoli per le analisi sono stati sottoposti a tre operazioni principali: essiccamento, setacciatura a 2 mm e rimozione dello scheletro. L'essiccamento del campione è finalizzato a ridurre l'attività biologica nel campione in modo da limitare al minimo le alterazioni dello stesso durante il tempo necessario per effettuare le analisi. Le analisi chimiche sono effettuate per convenzione internazionale, sulla frazione di suolo che passa attraverso un setaccio con maglie di 2 mm (terra fine), che presenta la frazione più reattiva ed omogenea del suolo.

La frazione costituita da particelle con dimensioni superiori a 2 mm, detta scheletro, è stata rimossa manualmente e separata a sua volta con dei setacci con maglia di 2 mm.

La setacciatura del campione (Fig.25) ha previsto come operazione preliminare la disgregazione dello stesso con l'aiuto di un mortaio in ceramica (Fig.26); con il pestello è stata applicata una forte pressione con movimento rotatorio continuo.



Fig.25 Campione frantumato



Fig.26 Setacciatura del campione

3.4 ANALISI CHIMICHE

3.4.1 IL pH

Il pH rappresenta la misura dell'acidità, della neutralità o della basicità nel suolo, o più propriamente, della reazione del suolo. Le condizioni chimiche che si accompagnano alle diverse tipologie di reazione sono in grado di condizionare molti processi fisici, chimici e biologici: regolando la disponibilità di elementi nutritivi, modificando l'attività dei microrganismi responsabili della decomposizione della sostanza organica e di gran parte delle trasformazioni chimiche che avvengono nel suolo. Il pH del suolo, quindi, influenza notevolmente

L'attività microbiologica: influisce sulla tipologia e la densità della popolazione microbica; la maggior parte dei batteri da cui dipendono azoto-fissazione, nitrificazione, decomposizione della sostanza organica, esigono un ambiente sub-acido o leggermente alcalino (pH 6,8-7,2). Se il pH tende all'acidità viene favorito lo sviluppo dei funghi e ciò si ripercuote quindi sia sulla disponibilità di elementi nutritivi sia sul processo di umificazione.

La disponibilità di elementi minerali: il pH del suolo condiziona la solubilità dei vari elementi minerali determinando il loro accumulo in forme più o meno disponibili per le piante o la loro lisciviazione verso strati più profondi. Il pH è molto importante nell'insolubilizzazione del fosforo che si accerta sia nei suoli acidi che in quelli ad alcalinità fisiologica (presenza di CaCO_3) con formazione, rispettivamente, di fosfati di ferro ed alluminio e forme non solubili di fosfati

(es. apatite). Gli elementi nutritivi come Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , si trovano liberi nella soluzione circolante quando questa ha bassi valori di pH. Valori estremamente bassi di pH causano, però, un elevato aumento di disponibilità di questi ioni che si traduce in tossicità; al contrario all'aumentare del pH, la loro concentrazione diminuisce per insolubilizzazione, arrivando a provocare sintomi di carenza nelle piante (ad esempio la clorosi delle foglie dovuta a mancanza di ferro).

La mobilità di ioni tossici: pH acidi determinano, aumentandola, la mobilità e la conseguente tossicità dell'alluminio che si va ad accumulare sulle pareti cellulari delle radici, impedendo la traslocazione dei nutrienti e riducendo lo sviluppo delle radici stesse.

Il valore del pH del suolo dipende soprattutto dalla natura chimica della fase solida del suolo ed in particolare dal numero di siti di scambio (cariche superficiali positive e negative) e dal grado di saturazione e quindi dal numero e dal tipo di basi di scambio (K, Mg, Ca, Na) presenti nel suolo.

La possibilità che il pH possa modificarsi dipende dalla capacità delle superfici di rilasciare idrogenioni o basi di scambio per contrastare la variazione di pH della soluzione circolante (potere tampone), che dipende dalla quantità e dal tipo di argilla e di sostanza organica nel suolo. Quindi il pH risulta variare in base:

- Alla presenza di idrogeni nella soluzione circolante;
- Al tipo e dal grado di saturazione dei colloidi argillosi e organici;
- Alla natura delle basi di scambio.

Il pH è il logaritmo cambiato di segno della concentrazione idrogenionica:

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

Esso viene determinato per via potenziometrica mediante piaccametro (Fig.27), una pila di concentrazione che misura la differenza di potenziale che si viene a creare tra due semi-pile, una a concentrazione nota l'altra incognita. La differenza di potenziale è data da:

$$E = (RT/nF) * \ln C/C_x$$

dove C è la concentrazione nota e C_x quella incognita.

La sonda, collegata allo strumento, è dotata di due elettrodi. Uno di riferimento (Ag/AgCl) viene posto a contatto con la soluzione da misurare; l'altro è costituito da un sottile bulbo di vetro atto a separare la soluzione da misurare da una acida a concentrazione nota, satura di AgCl. I due elettrodi sono collegati mediante ponte salino costituito da una soluzione 4M di KCl, AgCl satura; sul bulbo di vetro si crea una tensione elettrica che risulta proporzionale alla concentrazione di H_3O^+ della soluzione incognita. Il sistema però, prima di effettuare la determinazione del pH, deve essere tarato

con soluzioni di riferimento, usando soluzioni tampone a pH 4,7 e 10. Terminata la taratura, l'elettrodo viene sciacquato con acqua distillata, asciugato e immerso nel campione.



Fig.27 Misurazione pH di un campione

3.4.2 MISURAZIONE DEL pH

Nel nostro caso sono stati prelevati 5 g di campione e sono stati posti in un barattolo di plastica ed è stata aggiunta acqua deionizzata in rapporto 1:2.5 (12.5 ml). Il tutto è stato messo in agitatore meccanico per 3 ore, lasciato riposare per 10 minuti. All'atto della misurazione, la sospensione è stata mantenuta in agitazione mediante agitatore ad ancora magnetica. I valori di pH sono espressi con due cifre decimali. Prima dell'utilizzo dello strumento è stato calibrato il piaccmetro con due soluzioni standard dal pH noto. Sono state utilizzate soluzioni tampone a pH 7,01 (praticamente neutra) e una a pH 4,01 (acida). Terminata la calibrazione, l'elettrodo è stato sciacquato con acqua distillata, asciugato e immerso nel campione.

3.5 ANALISI CARBONIO TOTALE E AZOTO TOTALE

La determinazione di C e N totali è stata effettuata tramite analizzatore elementare Carlo Erba CHNS-OEA 1110 (Fig.28). Lo strumento è composto da un reattore di quarzo mantenuto ad una temperatura di 1000°C dove i campioni vengono combusti, ossidati e/o ridotti, una colonna cromatografica (Fig.29) dove i prodotti della combustione vengono separati ed un detector a

conducibilità termica. Tutto il sistema è attraversato da un flusso di He che funge da carrier. Dato che le quantità immesse nello strumento sono dell'ordine di 50-60 mg, il campione da analizzare viene ridotto a dimensioni <0.5 mm con un mortaio di agata per ottenere una migliore omogeneità. Quindi, un'aliquota di ogni campione, pesata con bilancia di precisione a 6 cifre decimali, è trasferita in una capsula di stagno ed è introdotta nel reattore dello strumento. Nel momento in cui ogni capsula cade all'interno del reattore viene iniettata una piccola quantità di ossigeno che, ossidando lo stagno della capsula a SnO₂, provoca un aumento della temperatura fino a 1700-1800°C (flash combustion) favorendo la completa combustione del campione. I prodotti di combustione (CO₂ e NO_x ed eventuale SO₃) vengono trasportati dal gas carrier (He) lungo il reattore, la miscela di gas, passa prima attraverso lo stato catalitico di Cr₂O₃ e poi attraverso lo stato di CuO, dove gli ossidi di N e SO₃, vengono ridotti a N₂ e a SO₂. Successivamente i gas vengono convogliati nella colonna cromatografica (Porapak PQS) dove vengono separati in quest'ordine: N₂, CO₂ e SO₂. Le quantità di N, C e S vengono rilevate dal detector a conducibilità termica (Miano T., Mondelli D., Cap.9, 2015).



Fig.28 Colonna cromatografica e strumenti utilizzati



Fig.29 Analizzatore elementare

3.6 IL FOSFORO

Il fosforo (P) è un elemento di grande rilevanza nel metabolismo delle piante e di tutti gli esseri viventi, in quanto rientra nella costituzione sia degli acidi nucleici (RNA e DNA) e dei fosfolipidi (costituenti essenziali delle membrane cellulari), sia dei composti che gestiscono il normale metabolismo cellulare (ATP). Il fosforo presente nel suolo proviene essenzialmente dalla disgregazione della roccia madre da cui esso deriva, più o meno ricca di minerali fosfatici, ma anche dalla sostanza organica presente nel suolo stesso: nel primo caso avremo fosforo in forma inorganica (ioni fosfatici, H_2PO_4^- ed in misura minore HPO_4^{2-}), nel secondo caso il fosforo in forma organica verrà reso disponibile per l'assorbimento radicale dall'attività batterica. Nel suolo gli ioni fosfatici si combinano con ioni quali il calcio, il ferro, l'alluminio, formando i cosiddetti fosfati, sostanze generalmente poco solubili che, pure non essendo immediatamente disponibili per le piante impediscono le perdite per lisciviazione e rilasciano il fosforo in maniera graduale. Possiamo distinguere nel suolo diversi tipi di fosforo, proveniente sia dalla roccia madre sia dalla sostanza organica, non tutti prontamente disponibili per le piante:

1. fosfati in fase liquida, dati da quella frazione di fosforo disciolta nella soluzione circolante, prontamente disponibili per essere assorbiti dalle radici
2. fosfati adsorbiti dalle sostanze colloidali, dati da quella frazione di fosforo trattenuto mediante legami elettrostatici, molto labili, da sostanze come humus ed argilla: questi fosfati sono in equilibrio con quelli in fase liquida e vengono rilasciati via via che la concentrazione di ioni fosfato nella soluzione circolante diminuisce.

3. fosfati insolubilizzati, dati da quella frazione di fosforo trattenuta al suolo mediante legami chimici abbastanza forti, quindi inutilizzabile dalle piante.

Possiamo dedurre che il contenuto assoluto di fosforo in un terreno, sia importante per la vita dei vegetali, infatti la quantità di fosforo disponibile, determinata dalla concentrazione dei fosfati disciolti nella fase liquida (fosforo solubile), a sua volta è influenzata dalla capacità degli scambiatori del suolo a mantenerla costante, dalla attività biologica nel terreno e dal pH del terreno stesso. La massima concentrazione dei fosfati si ottiene quando il pH ha valori intorno a 6,5: andando verso l'alcalinità si ha una insolubilizzazione mediante formazione di fosfati di calcio, mentre scendendo su valori acidi vengono a formarsi fosfati di ferro e/o di alluminio. Il pH influenza anche l'attività dei microrganismi preposti alla decomposizione della sostanza organica, che trasformano il fosforo organico in fosforo minerale disponibile per l'assorbimento radicale: tale processo di mineralizzazione si svolge meglio quando i valori del pH sono intorno alla neutralità, mentre nei suoli molto acidi fortemente rallentata. La necessità di somministrare fertilizzanti fosfatici alle colture nasce dalla constatazione che nel suolo questo macroelemento è contenuto in quantità piuttosto limitante e tende ad essere immobilizzato in forme poco disponibili.

Quindi il problema della fertilizzazione fosfatica è di difficile razionalizzazione, tanto è vero che nei paesi occidentali dove l'agricoltura più avanzata, la distribuzione elevata di fertilizzanti fosfatici ha portato il livello del fosforo totale nei suoli a valori tanto elevati da rendere inutili se non pericolose per l'ambiente ulteriori distribuzioni di concime. Per effettuare questa pratica agronomica, è indispensabile determinare il contenuto di P disponibile mediante test analitici, tra i quali in Italia viene particolarmente utilizzato il test di Olsen.

3.6.1 DETERMINAZIONE DEL FOSFORO ASSIMILABILE (METODO OLSEN)

OGGETTO E CAMPO DI APPLICAZIONE

Descrizione di un metodo per la determinazione del fosforo assimilabile secondo Olsen.

Il metodo è applicabile ai suoli con pH in acqua superiore a 6.5

Il metodo Olsen si basa sulla capacità del sodio bicarbonato di abbassare l'attività degli ioni calcio, consentendo l'estrazione dell'aliquota di fosforo legata al calcio o precipitata con il bicarbonato di calcio. Il fosforo così estratto viene dosato per via spettrofotometrica mediante sviluppo del complesso fosfomolibdico colorato in blu (Fig.30).

REAGENTI

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reagenti di qualità analitica riconosciuta.

Pesare 20 g di idrossido di sodio in un matraccio da 1000ml e sciogliere con circa 200 ml di acqua, raffreddare e completare a volume.

Per preparare la soluzione estraente bisogna sciogliere 42 g di sodio bicarbonato, NaHCO_3 , con 500ml di acqua in un matraccio tarato da 1000 ml, aggiungere NaOH portando la soluzione a pH 8,5 e portare a volume con acqua. Successivamente con il carbone attivo si effettua una prova di purezza con la soluzione estraente. In presenza di fosforo depurare il carbone attivo con alcuni lavaggi con soluzione estraente fino ad ottenere una soluzione di lavaggio con livelli trascurabili di fosforo.

La soluzione di acido solforico, H_2SO_4 al 96% è stata preparata con 400 ml di acqua, contenuti in un matraccio da 1000 ml, aggiungere lentamente e sotto continua agitazione, 278 ml di H_2SO_4 . Raffreddare e completare a volume. Mentre per il reagente solfomolibdico, usare 400 ml di acqua, contenuti in un matraccio da 1000 ml, aggiungere lentamente e sotto continua agitazione, 278 ml di H_2SO_4 . Raffreddare a circa 50°C , aggiungere 49,08 g di ammonio p-molibdato, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e agitare fino a dissoluzione. Raffreddare e portare a volume con acqua.

Acido ascorbico, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

Per il potassio antimonitratato, $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, soluzione 0,5 g/l, sciogliere 0,5 g di $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ in 1000 ml di acqua.

Il reagente colorimetrico: 500 ml di acqua in un matraccio da 1000 ml, aggiungere nell'ordine:

- 1,7 g di acido ascorbico;
- 17 ml di reagente solfomolibdico;
- 25 ml di acido solforico 5 mol/l;
- 85 ml di potassio antimonitratato soluzione.

Completare a volume con acqua. La soluzione deve essere preparata al momento dell'uso.

Per la soluzione standard madre del P a 1000mg/l si pesa 4,3937 g di KH_2PO_4 essiccato a 105°C , porli in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua.

In seguito per la soluzione standard a 100mg/l di P, prelevare 50 ml della soluzione standard madre 1000mg/l di P e portare a volume, in matraccio tarato da 500 ml, con soluzione estraente preparata precedentemente. La soluzione standard a 10mg/l di P, viene fatta prelevando 50 ml della soluzione standard a 100 mg/l di P e portare a volume, in matraccio tarato da 500ml, con soluzione estraente.

Per eseguire la curva di taratura, prelevare dalla soluzione standard a 10mg/l di P, con una buretta di precisione 1/20 rispettivamente 5, 10, 20, 25 e 30 ml e portare a volume, in matracci tarati da 250 ml, con soluzione estraente iniziale.

Si ottengono nell'ordine soluzioni standard a 0,2. 0,4. 0,8. 1,0 e 1,2 mg/l di P.

PROCEDIMENTO

Pesare 2,5 g di suolo vagliato a 2 mm e porli in un matraccio da 250ml.

Aggiungere al campione 50 ml di soluzione estraente di bicarbonato di sodio e agitare in agitatore per 30 minuti e filtrare in contenitori di plasticità muniti di tappo.

E' stata effettuata parallelamente una prova in bianco nelle stesse condizioni, omettendo il campione. Successivamente, sono stati prelevati 10 ml del filtrato e della prova in bianco, sono stati posti in due matracci tarati da 50 ml addizionando lentamente 1 ml di acido solforico e girati sino a cessazione dell'effervescenza, o lasciati a riposo una notte.

Sono stati aggiunti poi 30 ml del reagente colorimetrico ed è stato portato a volume con acqua. Prima dell'analisi il campione così preparato è stato lasciato a riposo per 60 minuti. La lettura con spettrofotometro con l'estinzione della soluzione colorata a 700 nm in cuvetta da 20 mm di cammino ottico contro la prova in bianco. Per poter calcolare la quantità di P disponibile è stata preparata la curva di taratura sottoponendo alla stessa procedura 10 ml di ciascuna soluzione standard.

Il contenuto in fosforo assimilabile si esprime in mg/kg, senza cifre decimali e si calcola utilizzando la seguente espressione:

$$C = 1000 \times B \times D \times V / P$$

dove:

C è il fosforo contenuto nel terreno, espresso in mg/kg;

B è la concentrazione di fosforo ricavato dalla curva di taratura, espresso in mg/l;

D è il fattore di diluizione:

V è il volume di soluzione estratta, espresso in litri (0,005);

P è la massa del terreno sottoposto ad analisi, in grammi.

Per esprimere il risultato in P₂O₅ moltiplicare il valore trovato per il fattore 2,2914.



Fig.30 Campioni con la presenza di fosforo (in blu)

3.7 ENZIMI NEL SUOLO

Si definisce enzima un catalizzatore dei processi biologici, cioè una specie chimica che interviene durante lo svolgimento di una reazione chimica abbassandone l'energia di attivazione, aumentando quindi la velocità della reazione. La qualità del suolo è correlata all'attività enzimatica microbica in esso. La concentrazione di enzimi nel suolo varia a seconda della quantità di sostanza organica e biomassa microbica. Nel processo di formazione dell'humus, che parte da composti organici provenienti da biomassa morta e che, tramite diverse reazioni intermedie, arriva a questo composto finale, un ruolo molto importante è rivestito dagli enzimi presenti nel suolo che riceve la necromassa. Gli enzimi svolgono dunque un complesso lavoro di catalisi a livello delle reazioni di degradazione di composti ad elevato peso molecolare, per rendere poi biodisponibili ai organismi del suolo i prodotti di tali reazioni.

I principali composti che partecipano ai cicli biogeochimici e quindi anche alla formazione dell'humus sono: composti polisaccaridici, aromatici e alifatici che rappresentano la maggior parte del carbonio organico all'interno del suolo; l'azoto è presente principalmente sotto forma ammidica, peptidica e non peptidica cioè con semplici legami C-N; il fosforo è presente in forma mono-diesterica e lo zolfo è presente prevalentemente sotto forma di solfati.

Per ognuna di queste molecole esistono specifici enzimi e alcuni di questi vengono impiegati per la misurazione dell'attività microbica all'interno dei suoli.

Nel caso del carbonio, come accennato in precedenza, essendo presente all'interno del suolo principalmente in forma di polisaccaridi, composti aromatici e alifatici, gli enzimi maggiormente rappresentativi sono le glucosidasi, le galattosidasi e gli enzimi lignino-litici (deidrogenasi). Questo gruppo di enzimi si occupa di idrolizzare la sostanza organica del suolo liberando composti più semplici, come glucosio o galattosio, per la nutrizione microbica; partecipano inoltre in modo attivo alla formazione dell'humus a partire da molecole difficilmente degradabili come le lignine; per questo motivo sono degli ottimi indicatori dell'attività microbica del suolo.

Nel ciclo biogeochimico dell'azoto gli enzimi protagonisti, sono principalmente le amidasi e le proteasi, che idrolizzano i legami C-N liberando azoto ammoniacale. Tramite questi enzimi è possibile valutare l'evoluzione della sostanza organica del suolo. Enzimi che invece si occupano dell'estrazione del fosforo sono ad esempio le fosfatasi, tramite le quali vengono rilasciati fosforo o pirofosfato proveniente dalla sostanza organica del suolo, rendendo disponibile questo elemento per la nutrizione vegetale.

Altri enzimi da menzionare sono le aril-sulfatasi per quanto riguarda la mobilizzazione degli ioni solfato e le FDA-idrolasi (FDA = fluoresceina di-acetato) che sono indicatori dell'attività di diversi enzimi come proteasi, lipasi ed esterasi, quindi di varie specie microbiche come funghi e batteri; sono inoltre indici del potenziale rilascio di nutrienti inorganici dalla sostanza organica del suolo (*ENZYME ACTIVITIES AS A COMPONENT OF SOIL BIODIVERSITY: A REVIEW - Bruce A. Caldwell*).

Per quanto riguarda il procedimento delle analisi enzimatiche, nel nostro caso sono stati preparati 36 campioni (18 di cavolo cappuccio e 18 di cavolo nero) dove per ciascuno di essi, sono state effettuate 4 repliche per un totale di 144 eppendorf. (Fig.31) All'interno di ogni provetta vengono messi 0.3g circa di suolo e successivamente inviate al CREA (Consiglio per la ricerca in agricoltura e l'analisi dell'economia agraria) di Gorizia per l'identificazione degli enzimi.



Fig.31 Eppendorf con all'interno il suolo da analizzare

3.8 ANALISI MINERALOGICHE

Molteplici sono le metodologie per la determinazione della struttura cristallografica dei sistemi molecolari, come l'assorbimento UV, il dicroismo circolare e la spettroscopia vibrazionale IR, ma attualmente le tecniche più utilizzate per definire i parametri strutturali e molecolari sono la risonanza magnetica nucleare e la diffrazione a raggi X (prof G. Ciani, S. Mariani, 2016). La diffrazione dei raggi X è un'analisi non distruttiva che viene impiegata per la determinazione della struttura mineralogica di composti organici e inorganici, di strutture cristalline e amorfe, allo scopo di una miglior comprensione delle funzioni e dei meccanismi molecolari. Questa analisi studia e misura, attraverso attrezzature relativamente complesse, gli effetti di interazione tra un fascio di raggi X e la materia, in questo caso, policristallina. La cristallografia, dall'analisi dei dati diffrazionistici, permette la determinazione della struttura. Il campione si presenta sotto forma di polvere cristallina formato da un'infinità di cristalli, ovvero presenta una serie di atomi disposti in maniera ordinata secondo un reticolo. Quando questa struttura viene colpita dal fascio di raggi X, gli elettroni che circondano gli atomi vengono eccitati e si comportano da dipoli oscillanti, emettendo una ulteriore radiazione elettromagnetica di lunghezza d'onda λ in tutte le direzioni (diffrazione) (Fig.32).

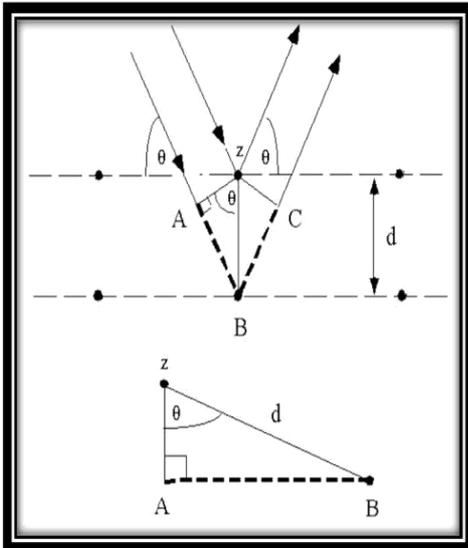


Fig.32 Determinazione della legge di Bragg usando la geometria della riflessione ed applicando la trigonometria.

I raggi X penetrano all'interno dei cristalli e vengono diffratti dai piani reticolari seguendo l'equazione di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

dove:

θ (theta) è l'angolo che il fascio uscente forma col piano cristallino

λ (lambda) è la lunghezza d'onda della radiazione

d è la distanza tra due piani reticolari adiacenti

n è un numero intero positivo che indica l'ordine della riflessione.

Il diffrattometro utilizzato è progettato secondo la geometria di Bragg-Brentano (Fig.33) e lavora in riflessione consentendo così una elevata intensità del fascio diffratto.

Il fascio incidente viene emesso da un tubo radiogeno dotato di una fenditura per fargli assumere un percorso quanto più possibile rettilineo. La polvere cristallina, ottenuta macinando piccole quantità di campione con mortaio e pestello in agata (una varietà compatta e fibrosa di quarzo che determina un attrito tale da ottenere polveri molto sottili), viene pressata nell'incavo di una piastrina piatta in modo da ottenere una superficie il più omogenea possibile. La piastrina viene montata sul goniometro che ruota in modo da variare l'angolo di incidenza delle radiazioni θ . Un'ulteriore elemento costitutivo è il rivelatore che misura l'intensità diffratta dal cristallo in impulsi EM per unità di tempo.

I dati che si raccolgono sono, dunque, le intensità e gli angoli di diffrazione. Il diffrattometro è controllato da un computer che gestisce la parte goniometrica e provvede all'acquisizione dei dati fornitigli dal rivelatore, dotato di un braccio rotante, che ruota a velocità doppia 2θ , in modo da mantenere con il campione un angolo uguale all'angolo di incidenza del raggio primario.

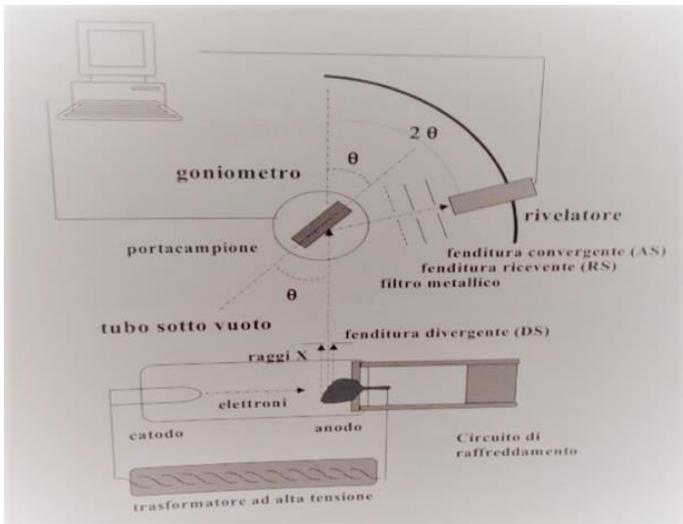


Fig.33 Funzionamento del diffrattometro

I dati vengono convertiti dal software in curve diffrattometriche che corregge il background, evidenzia i picchi, mostrandone la posizione e l'ampiezza. Ogni picco rappresenta un minerale specifico, che viene poi identificato attraverso tabelle in base alla coordinata in cui è presente il picco (Fig.34-35).



Fig.34 Diffrattometro utilizzato



Fig.35 Curve diffrattometriche

3.9 ANALISI STATISTICA

I dati sono stati analizzati mediante ANOVA a due vie per blocchi randomizzati e successivo Tukey's Honest Significant Difference (HSD) test per individuare le differenze significative fra trattamenti ($P < 0.05$) con il software R.

4. RISULTATI E DISCUSSIONI

4.1 ANALISI PRE-TRATTAMENTO

Dalle analisi chimiche realizzate in fase di pre-trattamento, si è visto che i due profili analizzati a monte e a valle del campo oggetto di sperimentazione presentano valori molto simili fra loro, sia in termini di pH, di contenuto di azoto totale e di carbonio totale. Il pH dei suoli P1 e P2 si aggira con valori intorno a 8,15 ed è tipico dei suoli moderatamente alcalini, con tendenza a crescere lungo il profilo.

Contrariamente, il contenuto di azoto totale decresce a partire dagli orizzonti superficiali che si trova a $1,24 \text{ g kg}^{-1}$, fino a quelli più profondi in entrambi i profili dove in Bw il contenuto di TN risulta addirittura $0,00 \text{ g kg}^{-1}$. Ugualmente, anche il carbonio totale tende a diminuire con la profondità, passando da circa 34 g kg^{-1} a 28 g kg^{-1} . Invece, per quanto riguarda la mineralogia, attraverso l'interpretazione dei diffrattogrammi ci ha consentito di riconoscere i minerali presenti grazie ai loro picchi. Per ciascuno di essi si è effettuata una valutazione semi-quantitativa del suo contenuto in ciascun orizzonte.

Dalle analisi al diffrattometro è risultato che i due profili, a monte e a valle del campo sperimentale, presentano gli stessi minerali, poiché i suoli si sono evoluti sulla stessa matrice litologica. Entrambi hanno percentuali maggiori di minerali argillosi nell'orizzonte più profondo (Bw) e tracce di talco nell'orizzonte Ap1. In P2 è stata riscontrata una percentuale di pirosseni $<5\%$ in tutti e tre gli orizzonti che non è presente (per lo meno in quantità rilevabile) in P1.

4.2 ANALISI DI META' E FINE TRATTAMENTO

Le analisi effettuate nelle varie tappe di questo progetto sperimentale hanno mirato a individuare gli effetti di una nuova formulazione di zolfo sia sul terreno che sui due tipi di colture individuate (cavolo cappuccio e cavolo nero). Del terreno sono state individuate alcune proprietà chimiche (pH, TN e TC) e mineralogiche, i cui valori sono stati confrontati nelle varie fasi del lavoro di ricerca. Al termine del trattamento sono stati analizzati i valori del fosforo disponibile e di alcuni enzimi presenti sul terreno, inoltre le piante sono state prelevate, essiccate e si è cercato di correlare le osservazioni fatte in campo a dati analitici quali peso fresco e peso secco delle piante. I risultati delle varie indagini (analizzati e discussi nel capitolo successivo) sono indicati nelle tabelle e grafici seguenti.

Tabella 3 Analisi e confronto del pH, del contenuto di azoto totale (TN), del contenuto di carbonio totale (TC) del suolo oggetto di sperimentazione di pre, metà e fine trattamento. Per ogni colonna, le medie calcolate e i valori fra parentesi sono le deviazioni standard (n=2).

		Cavolo Nero								
ID	Descrizione	pH			TN			TC		
		Pre	Metà	Post	Pre	Metà	Post	Pre	Metà	Post
		g kg⁻¹								
		Trt	Trt	Trt						
T1	Nessun trattamento	8.13 ^a (0.06)	8.13 ^a (0.08)	8.12 ^a (0.19)	1.13 ^a (0.07)	1.21 ^a (0.10)	1.53 ^a (0.12)	35.55 ^a (0.80)	43.30 ^a (2.27)	42.05 ^a (2,71)
T2	NH ₄	8.13 ^a (0.06)	8.14 ^a (0.07)	8.27 ^a (0.03)	1.13 ^a (0.07)	1.17 ^a (0.08)	1.09 ^a (0.94)	35.55 ^a (0.80)	42.50 ^a (2.05)	28.32 ^a (24.53)
T3	NH ₄ -K	8.13 ^a (0.06)	8.21 ^a (0.05)	8.26 ^a (0.03)	1.13 ^a (0.07)	1.10 ^a (0.02)	1.60 (0.03)	35.55 ^a (0.80)	39.70 ^a (0,72)	41.43 ^a (1,16)
T4	S Hydroclaus (30 kg ha ⁻¹)	8.13 ^a (0.06)	8.13 ^a (0.04)	8.28 ^a (0.07)	1.13 ^a (0.07)	1.12 ^a (0.12)	1.50 ^a (0.13)	35.55 ^a (0.80)	40.80 ^a (0.95)	38.42 ^a (3,88)
T5	S Hydroclaus (45 kg ha ⁻¹)	8.13 ^a (0.06)	8.17 ^a (0.10)	8.26 ^a (0.08)	1.13 ^a (0.07)	1.11 ^a (0.06)	1.58 ^a (0.13)	35.55 ^a (0.80)	40.80 ^a (2.32)	42.11 ^a (3.07)
T6	S Hydroclaus+NH ₄ +K	8.13 ^a (0.06)	8.16 ^a (0.04)	8.12 ^a (0.16)	1.13 ^a (0.07)	1.17 ^a (0.06)	1.59 ^a (0.19)	35.55 ^a (0.80)	40.20 ^a (5.93)	41.83 ^a (2.03)

Tabella 4 – Analisi e confronto del pH, del contenuto di azoto totale (TN), del contenuto di carbonio totale (TC) del suolo oggetto di sperimentazione di pre, metà e fine trattamento. Per ogni colonna, le medie calcolate e i valori fra parentesi sono le deviazioni standard (n=2).

Cavolo Cappuccio											
ID	Descrizione	pH			TN			TC			
		Pre Trt	Metà Trt	Post Trt	Pre Trt	Metà Trt	Post Trt	g kg ⁻¹			
T1	Nessun trattamento	8.13 ^a	8.19 ^a	8.07 ^a	1.13 ^a	0,95 ^a	1,49 ^a	35,55	a	36,10 ^a	39,90 ^a
		(0.06)	(0.09)	(0.06)	(0.07)	(0,07)	(0,16)	(0.80)	(1,62)	(3,31)	
T2	NH ₄ (30kg ha ⁻¹)	8.13 ^a	8.11 ^a	8.05 ^a	1.13 ^a	1,07 ^a	1,63 ^a	35.55	a	37,10 ^a	39.66 ^a
		(0.06)	(0.05)	(0.05)	(0.07)	(0,02)	(0,13)	(0.80)	(0,30)	(3,90)	
T3	NH ₄ -K	8.13 ^a	7.95 ^a	8.03 ^a	1.13 ^a	1,07 ^a	1,57 ^o	35.55	a	38,60 ^a	39,14 ^a
		(0.06)	(0.20)	(0.05)	(0.07)	(0,06)	(0,15)	(0.80)	(0,71)	(1,56)	
T4	S Hydroclaus (30 kg ha ⁻¹)	8.13 ^a	8.20 ^a	8.07 ^a	1.13 ^a	1,17 ^a	1,70 ^a	35.55	a	40,93 ^a	40,58 ^a
		(0.06)	(0.12)	(0.05)	(0.07)	(0,10)	(0,19)	(0.80)	(2,34)	(2,53)	
T5	S Hydroclaus (45 kg ha ⁻¹)	8.13 ^a	8.17 ^a	8.00 ^a	1.13 ^a	1,06 ^a	1,59 ^a	35.55	a	38,11 ^a	40,15 ^a
		(0.06)	(0.05)	(0.04)	(0.07)	(0,10)	(0,09)	(0.80)	(2,40)	(2,47)	

								35.55		
T6	S Hydroclaus+NH ₄ +K	8.13 ^a	8.12 ^a	8.10 ^a	1.13 ^a	0,78 ^a	1,08 ^a	^a	38,30 ^a	26,12 ^a
		(0.06)	(0.03)	(0.10)	(0.07)	(0,68)	(0,96)	(0.80)	(4,38)	(22,92)

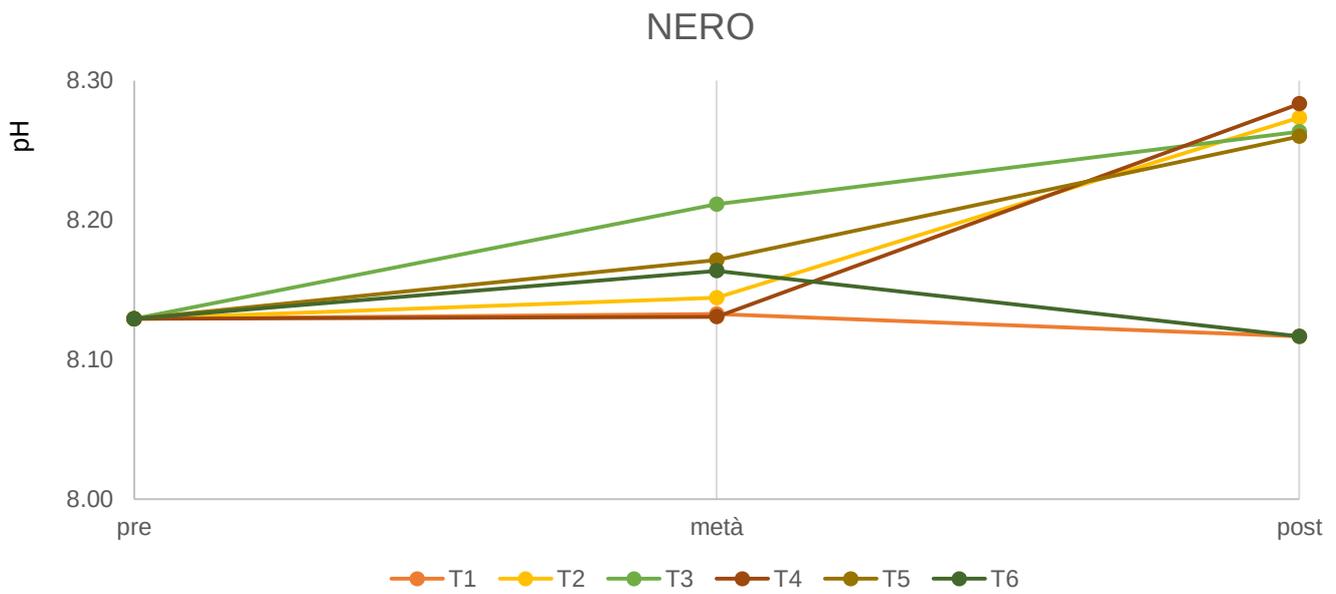


Fig.36 Confronto tra i valori di pH del suolo coltivato con cavolo nero con i vari trattamenti e nelle varie fasi di crescita.

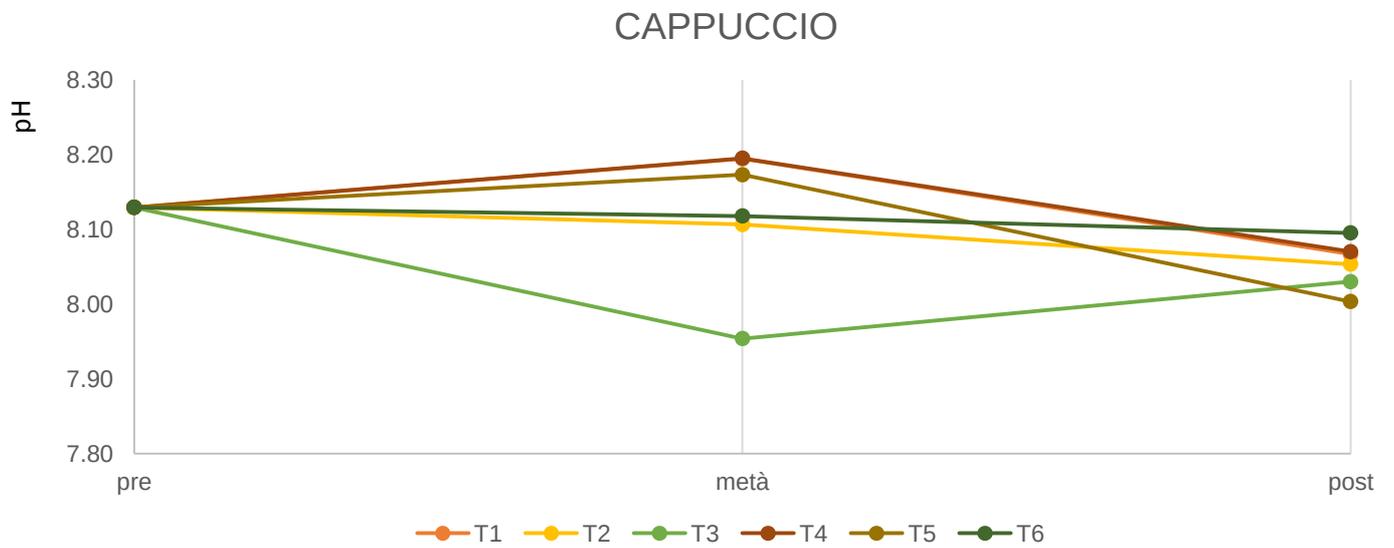


Fig.37 Confronto tra i valori di pH del suolo coltivato con cavolo cappuccio con i vari trattamenti e nelle varie fasi di crescita.

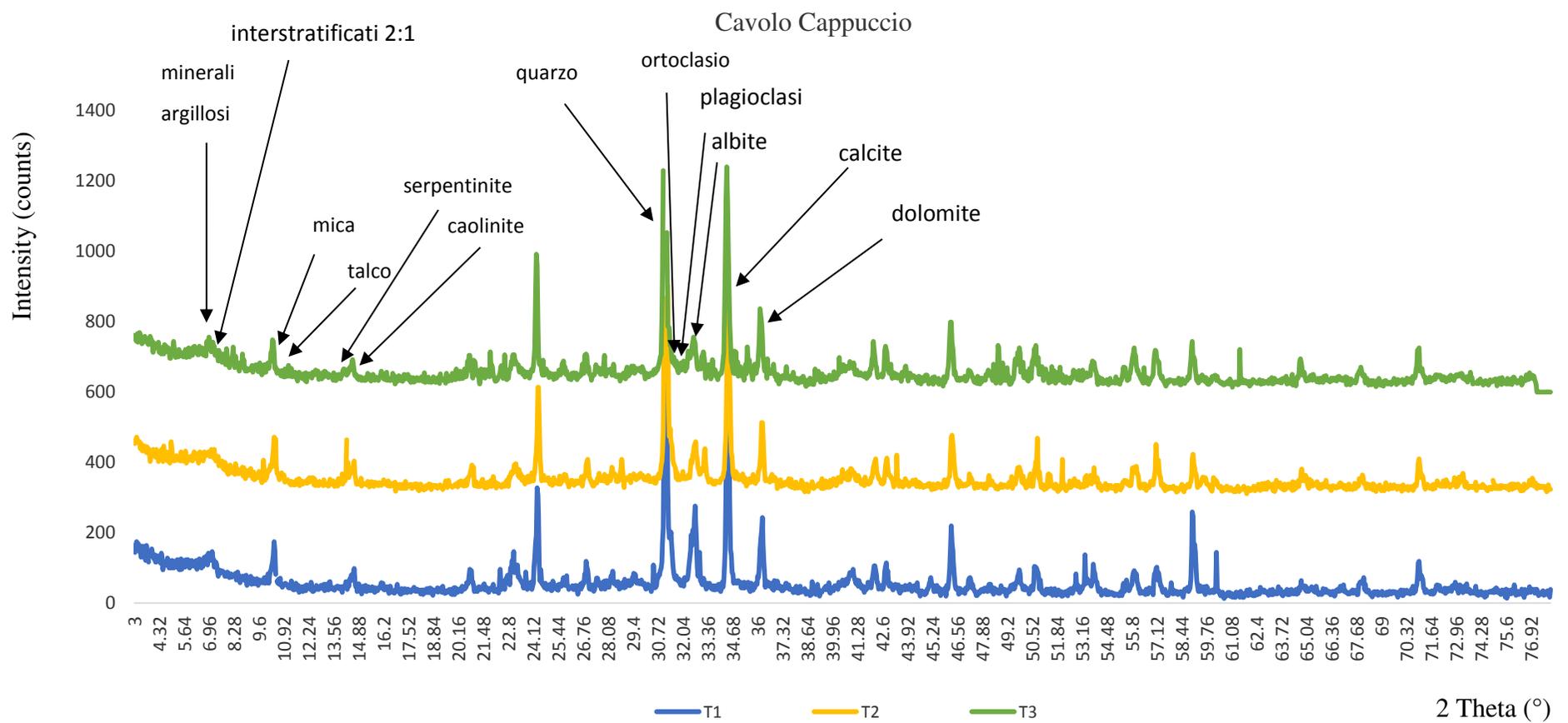


Fig.38 Difrattogrammi del suolo coltivato a cavolo cappuccio con relativa individuazione dei minerali in essi presenti in base ai picchi identificativi.

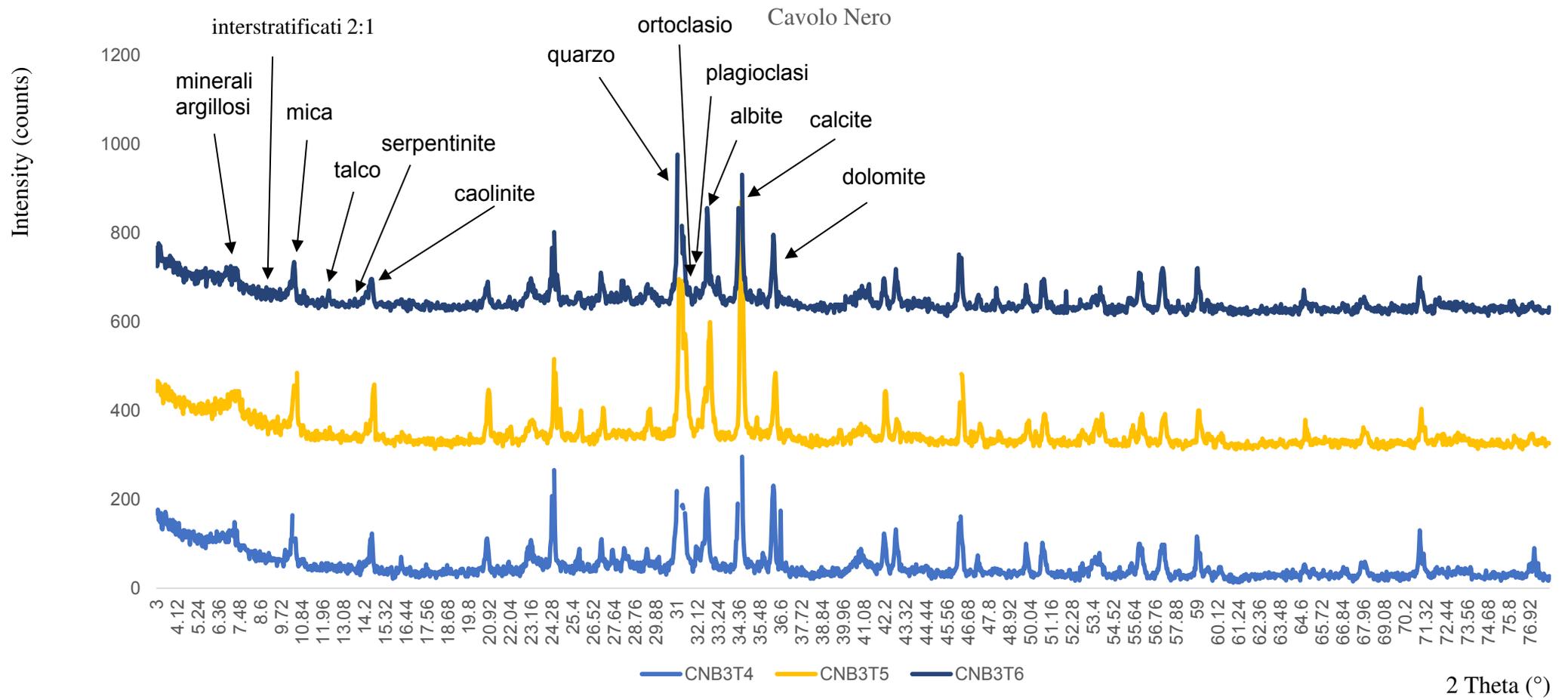


Fig.39 Diffrattogrammi del suolo coltivato a cavolo nero con relativa individuazione dei minerali in essi presenti in base ai picchi identificativi.

Tabella 5 – Analisi semi-quantitativa dei minerali presenti nel suolo del campo sperimentale oggetto di studio di fine trattamento.

	Minerali argillosi	Inter. 2:1	Mica	Talco	Serpentine	Caolinite	Quarzo	Ortoclasio	Plagioclasii	Calcite	Dolomite	Albite
Cappuccio												
T1-T3	+(+)	(+)	(+)	tr	tr	(+)	+++(+)	tr	+	+	(+)	+
Nero												
T4-T6	+(+)	(+)	(+)	tr	tr	(+)	+++(+)	tr	+	+	(+)	+

+= ~10%; (+)= ~5%; tr=tracce

4.2 FOSFORO DISPONIBILE

Come si evince dalla tabella 6 i valori di fosforo disponibile nei suoli coltivati a cavolo cappuccio e cavolo nero sono significativamente diversi. Il fosforo è mediamente più disponibile nelle parcelle coltivate con il cavolo nero. La motivazione di ciò può essere ricercata nella struttura robusta e resistente del cavolo nero che gli conferisce maggior capacità di approvvigionamento di fosforo dal terreno (modificazione dell'architettura delle radici, alleanza simbiotica con dei funghi del terreno tipo le micorrize di cui vengono sfruttate le sue diramazioni ifali) tanto da lasciarne l'eccesso sul terreno stesso.

Tabella 6 – Valori del fosforo disponibile nel suolo coltivato a cavolo cappuccio e cavolo nero e sottoposto ai vari trattamenti. Tra parentesi le deviazioni standard.

		CAPPUCCIO	NERO
		mg/kg	
Parcelle		P available media	P available media
T1	Nessun trattamento	8 (0)	14 (5)
T2	NH ₄	9 (2)	10 (1)
T3	NH ₄ -K	9 (1)	11 (3)
T4	S	9 (1)	9 (2)
T5	S	8 (0)	10 (1)
T6	SNK	9 (2)	11 (0)

4.3 ATTIVITÀ ENZIMATICA

Come fase finale di questo progetto è stata presa in esame una sequenza di enzimi microbici del suolo le cui attività sono correlate ai cicli del carbonio, dell'azoto, del fosforo e dello zolfo.

Dai valori riportati in tabella 7 non si riscontrano significative differenze di valori prima e dopo i trattamenti per gli enzimi legati al ciclo del carbonio e dell'azoto. Per l'enzima che agisce sullo zolfo (AriI solfatasi) non è stata osservata una corrispondenza tra la quantità di zolfo somministrato con i trattamenti e la relativa attività enzimatica. Il trend dell'attività enzimatica delle fosfatasi è legato al pH del suolo; essendo in presenza di un suolo sub alcalino, l'attività della fosfatasi alcalina è risultata maggiore rispetto a quella della fosfatasi acida; dobbiamo precisare che i dati debbono essere interpretati come un indice dell'attività enzimatica microbiologica, in quanto per la valutazione completa di tale attività dovrebbero essere presi in esame ulteriori altri parametri.

Tabella 7- Valori degli enzimi presenti nel suolo sottoposto ai vari trattamenti. Tra parentesi la loro deviazione standard.

Cavolo	Trt	aryS	alfaG	betaG	betaGAL	cell	xilo	uron	chit	leu	acP	bisP	piroP	alkP
Capp	T1	15,47	1,22	5,77	0,90	0,27	0,51	0,90	3,85	46,15	44,45	34,79	11,55	203,23
		(2,64)	(0,25)	(1,00)	(0,06)	(0,10)	(0,11)	(0,18)	(0,35)	(3,11)	(4,21)	(1,44)	(0,42)	(22,27)
Capp	T2	15,57	1,24	6,03	0,88	0,34	0,63	0,95	3,71	53,51	44,11	34,96	11,51	192,21
		(2,76)	(0,11)	(0,81)	(0,25)	(0,12)	(0,18)	(0,09)	(0,94)	(6,26)	(4,97)	(1,75)	(1,54)	(16,66)
Capp	T3	16,24	1,30	6,31	1,02	0,43	0,61	1,06	3,32	58,28	47,18	37,96	12,27	207,88
		(1,77)	(0,12)	(1,25)	(0,20)	(0,23)	(0,22)	(0,18)	(0,31)	(14,77)	(4,20)	(5,46)	(1,67)	(17,23)
Capp	T4	17,67	1,27	6,48	0,90	0,34	0,64	1,06	3,69	47,59	45,88	35,86	12,30	201,96
		(4,05)	(0,22)	(0,70)	(0,38)	(0,01)	(0,24)	(0,18)	(0,57)	(5,05)	(7,83)	(4,57)	(1,59)	(30,88)
Capp	T5	14,13	0,92	5,30	0,77	0,33	0,41	0,83	3,32	43,23	41,60	33,52	10,79	180,65
		(1,81)	(0,12)	(0,26)	(0,21)	(0,10)	(0,08)	(0,04)	(0,54)	(6,06)	(3,83)	(1,26)	(0,49)	(12,25)
Capp	T6	18,23	1,22	5,96	0,72	0,32	0,36	0,94	3,41	42,50	48,20	38,12	12,81	212,09
		(5,12)	(0,32)	(1,79)	(0,37)	(0,16)	(0,21)	(0,35)	(0,72)	(15,89)	(11,42)	(7,37)	(3,03)	(47,33)
Nero	T1	17,93	1,28	6,63	1,03	0,34	0,57	1,11	3,06	45,88	45,89	39,34	13,51	215,93
		(0,30)	(0,07)	(1,43)	(0,22)	(0,09)	(0,19)	(0,26)	(0,80)	(1,83)	(2,30)	(1,39)	(1,36)	(9,68)
Nero	T2	16,12	1,17	6,36	0,79	0,42	0,50	0,99	3,05	47,29	44,72	39,06	12,97	207,16
		(2,09)	(0,13)	(0,97)	(0,08)	(0,09)	(0,09)	(0,24)	(0,84)	(6,73)	(5,25)	(2,37)	(0,66)	(24,51)
Nero	T3	17,29	1,32	6,07	1,11	0,37	0,55	1,10	2,97	51,99	48,34	38,45	12,97	215,74
		(1,90)	(0,04)	(0,57)	(0,42)	(0,10)	(0,22)	(0,08)	(0,87)	(2,52)	(3,30)	(3,89)	(2,02)	(13,81)
Nero	T4	15,50	1,22	7,45	1,14	0,51	0,55	1,11	3,44	42,84	40,90	35,52	11,94	198,10
		(1,88)	(0,20)	(3,42)	(0,46)	(0,45)	(0,14)	(0,43)	(0,82)	(5,11)	3,43	(3,29)	(1,03)	(30,02)
Nero	T5	17,06	1,15	6,32	0,85	0,35	0,59	1,05	3,69	49,50	44,34	36,74	12,60	204,34
		(1,77)	(0,14)	(0,61)	(0,12)	(0,06)	(0,06)	(0,11)	(0,66)	(4,97)	(3,79)	(0,52)	(0,94)	(17,53)
Nero	T6	20,06	1,36	6,58	0,85	0,38	0,57	1,04	3,68	47,91	52,64	45,97	13,94	247,69
		(0,50)	(0,25)	(0,70)	(0,10)	(0,10)	(0,11)	(0,06)	(0,91)	(5,27)	(1,50)	(0,28)	(0,37)	(5,67)

4.4 EFFETTI SULLE PIANTE

Le piante di entrambi i tipi di cavolo sono state raccolte e successivamente essiccate (Fig.40 e Fig.41). Le piante sono state pesate per gruppi omogenei (senza e con i vari trattamenti) sia a fresco, sia dopo l'essiccazione e la media dei valori ottenuti sono riportati nella tabella 8.



Fig.40 Cavolo cappuccio



Fig.41 Cavolo nero

Tabella 8 – Valori del peso fresco, peso secco del cavolo nero e cavolo cappuccio. Tra parentesi le deviazioni standard.

		NERO		CAPPUCCIO	
		Peso fresco	Peso secco	Peso fresco	Peso secco
g					
		Media	Media	Media	Media
T1	Nessun trattamento	334,24 (111,91)	47,68 (16,77)	502,53 (174,85)	63,43 (24,36)
T2	NH ₄	302,12 (49,42)	55,34 (13,33)	740,36 (273,93)	99,80 (19,66)
T3	NH ₄ -K	369,00 (91,17)	58,58 (13,33)	667,67 (180,58)	80,87 (21,289)
T4	S	314,27 (119,98)	42,57 (13,42)	608,35 (109,76)	79,19 (21,28)
T5	S	241,91 (73,42)	39,89 (13,35)	607,98 (175,42)	77,26 (22,89)
T6	SNK	337,37 (116,34)	48,52 (17,11)	508,75 (181,01)	63,27 (19,08)

5. CONCLUSIONI

In questo progetto si è voluto investigare sull'attività di crescita del cavolo nero e del cavolo cappuccio e della reazione del suolo in relazione ai trattamenti con diverse formulazioni a base di zolfo, ammonio e potassio.

I due tipi di Brassicaceae analizzate, pur essendo entrambe colture zolfo-carenti, sfruttano il suolo in maniera diversa. Hanno diverse caratteristiche fisiologiche di base e da ciò deriva un utilizzo delle risorse del suolo non sempre uguale. Negli studi precedenti al presente lavoro di tesi è stata fatta un'osservazione soggettiva del trend di crescita del cavolo a metà trattamento. I trattamenti con NH_4 e $\text{NH}_4\text{-K}$ (T2 e T3) sembravano favorire la crescita delle piante che risultavano essere più sviluppate in altezza.

Al termine del ciclo colturale (fine trattamento) le piante sono state prelevate, essiccate e si è cercato di correlare le osservazioni fatte in campo a dati analitici quali peso fresco e peso secco. Per il cavolo cappuccio è risultata una maggiore crescita per le piante sottoposte ai vari trattamenti e in particolar modo in quelle con NH_4 e $\text{NH}_4\text{-K}$ (T2 e T3). Per il cavolo nero si è confermata una maggiore crescita con i trattamenti a base NH_4 e $\text{NH}_4\text{-K}$ (T2 e T3) anche se meno marcata, mentre sembrerebbe avere una crescita addirittura rallentata con i trattamenti a base di zolfo. Per quanto concerne i valori del pH, questi si sono attestati su valori di alcalinità sia prima che dopo i trattamenti, per cui si può concludere che i diversi formulati utilizzati non hanno influenzato le reazioni del suolo; considerazione confermata anche dalla valutazione del TC e del TN rimasti pressoché invariati. Il fosforo nel terreno è stato valutato solo nella fase finale ed è risultato mediamente più disponibile nelle parcelle coltivate con il cavolo nero. La motivazione di ciò può essere ricercata nella struttura robusta e resistente del cavolo nero che gli conferisce maggior capacità di approvvigionamento di fosforo dal terreno (modificazione dell'architettura delle radici, alleanza simbiotica con dei funghi del terreno tipo le micorrize di cui vengono sfruttate le sue diramazioni ifali) tanto da lasciarne l'eccesso sul terreno stesso.

Come fase finale di questo progetto è stata presa in esame una sequenza di enzimi microbici del suolo le cui attività sono correlate ai cicli del carbonio, dell'azoto, del fosforo e dello zolfo.

Dai dati riportati in tabella 7 non si riscontrano significative differenze di valori prima e dopo i trattamenti per gli enzimi legati al ciclo del carbonio e dell'azoto. Per l'enzima che agisce sullo zolfo (AriI solfatasi) non è stata osservata una corrispondenza tra la quantità di zolfo somministrato con i trattamenti e la relativa attività enzimatica. Il trend dell'attività enzimatica delle fosfatasi è legato al pH del suolo; essendo in presenza di un suolo sub-alcalino, l'attività della fosfatasi alcalina è risultata maggiore rispetto a quella della fosfatasi acida; dobbiamo precisare che i dati debbono essere interpretati come un indice dell'attività enzimatica

microbiologica, in quanto per la valutazione completa di tale attività dovrebbero essere presi in esame ulteriori altri parametri.

Per quanto riguarda l'analisi diffrattometrica, anche qui non ci sono stati cambiamenti significativi tra pre e fine-trattamento, in quanto il suolo in questione presenta dei minerali che resistono a processi lunghi milioni di anni, per cui sono rimasti sostanzialmente gli stessi.

6. BIBLIOGRAFIA

Abd El-Hady M., Shaaban S.M. 2010. Acidification of saline irrigation water as a water conservation technique and its effect on some soil properties. *American-Eurasian Journal of Agricultural and Environmental Science*, 7: 463-470.

Abdelhamid M., Eldardiry E., Abd El-Hady M., 2013. Ameliorate salinity effect through sulphur application and its effect on some soil and plant characters under different water quantities. *Agricultural Sciences*, 4: 39-47.

Accordi, B., Lupia Palmieri, E., Parotto, M., 1993. *Il globo terrestre e la sua evoluzione*. IV edizione. Zanichelli (Ed.), Bologna, pp. 520.

Ali Y., Aslam Z., 2005. Use of environmental friendly fertilizers in saline and saline sodic soils. *IJEST*, 2 (1): 97-98.

Alloway, B.J., 1995. *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic and Professional (Ed.), Glasgow and London, pp. 368

Al-Solimani S.G., El-Nekhlawy F.S., Al-Morshedy M.H., 2010. Improvement of canola seed yield and quality using sulphur and irrigation intervals under different irrigation water salinity levels. *Arab Universities Journal of Agricultural Sciences*, 18(2): 263-270.

Azza A.M., Mazhar M., Zaghoul S., Yassen A.A., 2006. Response of *Dalbergia sissoo* to sulphur application under saline condition. *American-Eurasian Journal of Agricultural and Environmental Science*, 1(3):215-224.

Bååth, E., 1989. Effects of heavy metal in soil on microbial processes and populations (a review). *Water Air Soil Poll.* 47, 335-379.

Bates, B.C., Z.W. Kundzewicz, S. Wu and J.P. Palutikof, Eds., 2008: *Climate Change and Water*. Technical Paper of the Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC Secretariat, Geneva, 210 pp.

Bullini, L., Pignatti, S., Virzo De Santo, A., 1998. *Ecologia generale*. UTET (Ed.), Torino, pp. 519.

Ciavatta C.; Marzadori C., *Zolfo, un elemento della fertilità che non deve essere trascurato*, «TERRA E VITA», 2012, 14, pp. 34 - 36 [articolo]

Coineau, Y., 1974. Introduction a l'étude des microarthropodes du sol et de ses annexes. Documents pour l'enseignement pratique de l'écologie. Doin (Ed.), Paris, pp. 118.

Colombo C., Miano T. (2015). Capitolo 1-2-3-4-6-9. In: "Metodi di analisi chimica del suolo", editore Ministero Politiche Agricole Alimentari e Forestali, D.M. 23013/1501/13, Bari, pp. 76-90, 98-101, 122-125, 140-165.

Conway Gordon, *The doubly green revolution*, Penguin books, Harmondsworth 1997

Della Croce, N., Cattaneo Vietti, R., Danovaro, R. 1997. Ecologia e protezione dell'ambiente marino costiero. UTET (Ed.), Torino, pp.243.

Economics Land Degradation (ELD brochure, 2014). "the economics of Land Degradation: A Global Initiative for Sustainable Land Management"

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). Roma 1996. "report of the international technical conference on plant genetic resources", Leipzig, Germany 17-23 June 1996.

Francesco Borgese, Gli elementi della tavola periodica. Rinvenimento, proprietà, usi. Prontuario chimico, fisico, geologico, Roma, CISU, 1993

Giller, K.E., Beare, M.H., Lavalley, P., Izac, A.M.N, Swift, M.J., 1997. Agricultural intensification, soil biodiversity and agroecosystem function. *Appl. Soil Ecol.* 6, 3-16.

Glinka K.D. (1927). Dukuchaev's ideas in the development of pedology and cognate sciences

International Institution for Applied System Analysis, Laxenburg, Austria.

Jaggi R.C., Aulakh M.S., Sharma R., 2005. Impacts of elemental S applied under various temperature and moisture regimes on pH and available P in acidic, neutral and alkaline soils. *Biology and Fertility of Soils*, 41(1): 52-58.

Kampf A.N., Fior C.S. Fior, Leonhardt C., 2006. Lowering pH value with elemental sulfur in the substrate for ex vitro acclimatization. *ISHS Acta Horticulturae* 812: III International Symposium on Acclimatization and Establishment of Micro propagated Plants.

Keogh, R.G., Whitehead, P.H., 1975. Observations on some effects of pasture spraying with benomyl and carbendazim on earthworm activity and litter removal from pasture. *New Zeal. J. Exp. Agr.* 3, 103-104.

M. Cremaschi, G. Rodolfi. *Il suolo - Pedologia nelle scienze della Terra e nella valutazione del territorio*. La Nuova Italia Scientifica, Roma, 1991.

Manesh A.K., Armin M., Moeini M.J., 2013. The effect of sulfur application on yield and yield components of corn in two different planting methods in saline conditions. *International Journal of Agronomy and Plant Production*, 4(7): 1474-1478.

Matthey, W., Della Santa, E., Wannemacher, C., 1987. *Guida pratica all'ecologia*. Zanichelli, Bologna, pp. 230.

Mergeay, M., 2000. Bacteria adapted to industrial biotopes: metal-resistant *Ralstonia*. In: *Bacterial Stress Responses*. Storz, G., Hengge-Aronis, R. (Ed.), American Society for Microbiology, Washington, DC, pp.403-414.

Miano T., Mondelli D., 2015. Sostanza organica e carbonio organico. In: *Metodi di analisi chimica del suolo*. Colombo et Miano, Cap.9 pp.248-265.

Nappi, P., 2000. L'utilizzo di indicatori biologici ed ecotossicologici per valutare la qualità del suolo: stato dell'arte. Seminario internazionale: Indicatori biologici ed ecotossicologici applicati al suolo e ai siti contaminati. Torino 19 maggio 2000.

Pepper, I.L., Gerba, C.P., Newby, D.T., Rice, C.W., 2009. Soil: a public health threat or savior *Crit. Rev. Environ. Control*. 39, 416-432.

Rainer Stegmann, *Treatment of Contaminated Soil: Fundamentals, Analysis, Applications*, Springer Verlag, Berlino (2001)

Romagnolli F. (2013): "Fitodepurazione", Dario Flaccovio editore, Palermo

Russell E. W., *Soil conditions and plant growth*, Longman, London 1973

Schoeneberger, P.J., D.A. Wysocki, E.C. Benham, and Soil Survey Staff. 2012. *Field book for describing and sampling soils*, Version 3.0. Natural Resources Conservation Service, National Soil Survey Center, Lincoln, NE.

Schueneman T.J., 2001. Characterization of sulfur sources in the EAA. *Soil and Crop Science Society of Florida Proceedings*, 60: 49-52.

Sequi, P., 1989. *Chimica del suolo*. Pàtron (Ed.), Bologna, pp. 608.

Stigliani, W.M., Jaffe, P.R., 1993. Industrial metabolism and river basin studies: A new approach for the analysis of chemical pollution. Report RR-93-6.

Tarek M.A.S., El-Keltawi N.E., Khan M.A., Nan M., L.J. Zhao, 2013. Plant growth and flowering of cape jasmine (*Gardenia jasminoides* Ellis) in various substrates amended with sulphur. *Global Journal of Plant Ecophysiology*, 3(2): 36-43.

USDA - NRCS. *Soil Taxonomy*, 2nd Edition. Agricultural Handbook n. 436, 1999.

Wilson C.S., Lesch S.M., C.M. Grieve, 2000. Growth stage modulates salinity tolerance of New Zealand spinach (*Tetragonia tetragonioides* Pall.) and red orach (*Atriplex hortensis* L.). *Annals of Botany*.

Zaman B., Ali A., Salim M., Niazi B.H., 2002. Role of sulphur for potassium/sodium ratio in sunflower under saline conditions. *Helia*, 25(37): 69-78.

Cowie, A.L., Lonergan, V.E., Fazle Rabbi, S.M., Fornasier, F., Macdonald, C., Harden, S., Kawasaki, A., Singh, B.K., 2013. Impact of carbon farming practices on soil carbon in northern New South Wales. *Soil Research* 51, 707-718.

Marco A. Corso di studi in Produzione e Protezione delle Piante e dei Sistemi del Verde UniMilano 2013

Corti.G, Cocco S., Muscolo A., Nardi S.: Suoli forestali e agrari in fondamentali di chimica del suolo Bologna 2017:2 22-234

Ciavatta C., Beone G.M, Gessa C.E: Elementi chimici del suolo in Fondamenti di chimica del suolo àtron Editore, Bologna 2017: 191-204

Bonciarelli F. Bonciarelli U: Fertilizzazione in Agronomia Edagricole Scolastico 2015: 90; 232-241.

7. SITOGRAFIA

<http://www.cmcc.it/it/scienze-ambientali/land-use-changes-assessing-climate-change-effects>

https://www.google.it/search?q=related:www.chimdocet-inorganica.it/SITO_ESERCIZI/Complementi/COMP1/DIFFRAZIONE_RX.PDF+diffrattometria+a+raggi+x&tb=1&sa=X&ved=0ahUKEwiuw_ay07_VAhUGELAKHZjXCRQQHwg5MAI&biw=1350&bih=562

http://www.fao.org/nr/water/acquastat/water_use/index.stm

http://www.greenpeace.org/eu-unit/Global/en-unit/reports_briefings/2013/130409_GPI-Report_BeesInDecline.pdf.

<http://www.isprambiente.gov.it/it/banche-dati/suolo-e-territorio>

http://www.isprambiente.gov.it/files/pubblicazioni/statoambiente/tematiche-2012/Cap.9_Suolo_territorio.pdf

<https://rivistanatura.com/minerale-zolfo/>

<http://www.agraria.org/>

<http://foodrightnow.it/>

<http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:xIG8Ma8zwVQJ:www.edatlas.it/documents/132a1f78-bcf9-4a67-9c7d-10923f61bca0+&cd=3&hl=it&ct=clnk&gl=it>

https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr_full_report.pdf

http://www.isprambiente.gov.it/files/pubblicazioni/rapporti/Rapporto_consuntivo_suolo_20162.pdf

<http://www.fao.org/3/a-i4666o.pdf>

RINGRAZIAMENTI

Sono giunto a conclusione di questo mio percorso formativo e finalmente il giorno è arrivato: scrivere queste frasi di ringraziamento è il tocco finale della mia tesi, è stato un periodo di profondo apprendimento, non solo a livello scientifico, ma anche personale. In questi anni sono maturato tanto come persona, acquisendo sempre più convinzione nei miei mezzi. Vorrei spendere due parole di ringraziamento nei confronti di tutte le persone che mi hanno sostenuto e aiutato durante questo periodo.

Voglio ringraziare di cuore la prof.ssa Stefania Cocco perché grazie a lei ho avuto la possibilità e la fortuna di portare avanti la sperimentazione su cui si è basata la mia tesi di laurea, un grazie anche al prof. Giuseppe Corti, Domenic Serrani e soprattutto a Valeria Cardelli che in questi mesi mi ha sopportato e supportato; li vorrei inoltre ringraziare per la disponibilità ricevuta in questi mesi e anche per avermi fatto capire ancora di più che questa è la mia strada. Grazie al CREA di Gorizia che mi hanno fornito i valori riguardanti gli enzimi.

Un grande ringraziamento va alla mia famiglia, che con il loro sostegno sia morale che economico, mi hanno permesso di arrivare fin qui davanti a voi oggi, contribuendo alla mia formazione personale.

Un grazie anche a tutte le persone che ho conosciuto in questi anni di università e che mi hanno lasciato qualcosa.

Per ultimi ma non meno importanti, un ringraziamento va anche ai miei più cari amici che hanno avuto un ruolo fondamentale nel conseguimento di questo titolo, mi sono stati accanto in questo cammino e mi hanno sempre supportato nei momenti più bui. Grazie per aver condiviso con me in questi anni di università le esperienze più importanti.

Un sentito grazie a tutti!