



DIPARTIMENTO DI SCIENZE AGRARIE ALIMENTARI E AMBIENTALI

CORSO DI LAUREA IN: SCIENZE AGRARIE E DEL TERRITORIO

EFFETTI DI PRODOTTI A BASE DI ZOLFO SU SUOLI
SALINI E ALCALINI. SPERIMENTAZIONE IN VASO SU

Brassica napus sp.

Effects of sulfur basee products on saline and alkaline soils in pot trials
on *Brassica napus* sp.

TIPO TESI: sperimentale

Studente:
LORENZO MAGNATERRA

Relatore:
PROF. STEFANIA COCCO

Correlatore:
DOTT. DOMINIQUE SERRANI

ANNO ACCADEMICO 2021-2022

Un sentito e sincero ringraziamento alla professoressa Stefania Cocco per la sua disponibilità e cortesia, alla dottoressa Valeria Cardelli e alla dottoressa Dominique Serrani per il tempo dedicatomi, alla mia famiglia per il sostegno mai mancato.

SOMMARIO

SOMMARIO	3
ELENCO DELLE TABELLE.....	5
ELENCO DELLE FIGURE	6
CAPITOLO 1 INTRODUZIONE:	7
1.1 Definizione di suolo.....	7
1.2 Le minacce del suolo	10
1.2.1 L'erosione.....	11
1.2.2 La compattazione del suolo	14
1.2.3 La desertificazione.....	15
1.2.4 La salinizzazione	17
1.3 Le caratteristiche dei suoli salini	21
1.4 La difesa del suolo.....	25
1.5 Lo zolfo.....	26
1.5.1 Elemento chimico	26
1.5.2 Ciclo biogeochimico.....	27
1.5.3 Origine.....	27
1.5.4 Produzione	27
1.5.5 Ruolo biologico	29
1.5.6 Impieghi.....	29
1.5.7 Lo zolfo nel sistema suolo pianta	30
1.6 Brassica napus sp.....	33
1.6.1 Caratteristiche morfologiche e biologiche.....	33
1.6.2 Esigenze pedologiche	34
1.6.3 Tecnica colturale.....	34
1.6.4 Impieghi.....	36
CAPITOLO 2 SCOPO DELLA TESI	37
CAPITOLO 3 MATERIALI E METODI.....	38

3.1	Analisi fisiche	38
3.2	Analisi chimiche	38
3.3	Analisi mineralogiche	39
3.4	Allestimento della prova	40
3.5	Metodologia analitica	42
3.5.1	Determinazione del pH	42
3.5.2	Determinazione della conducibilità	45
3.5.3	Analisi mineralogiche	45
3.5.4	Carbonio umico	46
3.5.5	Fosforo disponibile	46
CAPITOLO 4 RISULTATI E DISCUSSIONI		49
4.1	Analisi chimiche	49
4.2	Analisi mineralogiche	52
CAPITOLO 5 CONCLUSIONI		55
CAPITOLO 6 <i>SITOGRAFIA</i>		57
CAPITOLO 7 BIBLIOGRAFIA		58

ELENCO DELLE TABELLE

Tabella 1 Classificazione delle colture in base al valore della CEe.	22
Tabella 2 Classificazione delle colture in base alle esigenze di zolfo.	31
Tabella 3 Composizione acidica media dell'olio di colza in una cv. ricca di acido erucico e in una nuova che ne è quasi priva.	35
Tabella 4 Analisi fisiche	38
Tabella 5 Analisi chimiche	39
Tabella 6 Analisi semi-quantitative del contenuto di minerali nei suoli	40
Tabella 7 Riassunto dei trattamenti distribuiti e la loro sigla identificativa.	42
Tabella 8 Principali proprietà chimiche del suolo senza trattamento o trattato con zolfo liquido o in polvere. I numeri fra parentesi sono deviazioni standard (n=3). Le lettere lungo la colonna indicano le differenze significative.	49
Tabella 9 Analisi mineralogiche.....	53

ELENCO DELLE FIGURE

Figura 1 Stima dell'effettiva perdita di suolo per erosione idrica secondo il progetto SIAS. fonte ISPRA, ARPAV e servizi regionali per il suolo.....	11
Figura 2 Cause della compattazione (ISPRA, Ceccarelli T.)	14
Figura 3 Cause di desertificazione (APAT, Anna Luise).....	16
Figura 4 Distribuzione dei suoli salini (aree rosse), sul territorio nazionale (ISPRA, Perini L.).....	20
Figura 5 Schema sintetico delle distribuzioni dei trattamenti in vasi contenenti: suolo salino (S1); suolo alcalino (A1).....	40
Figura 6 Andamento del pH nelle tre annualità sperimentali, suddiviso in base al trattamento, al tipo di suolo e alla presenza o assenza della pianta	50
Figura 7 Sviluppo delle piante di colza in base ai trattamenti su suolo salino (S1) e alcalino (A1).....	52

Capitolo 1

INTRODUZIONE:

1.1 Definizione di suolo

Diverse definizioni possono essere utilizzate per il suolo, da quelle di tipo chiaramente agronomico (suolo come mezzo di crescita per le piante) ad altre che maggiormente riflettono la dinamicità del suolo o i suoi rapporti con l'ambiente. La definizione più classica è anche quella adottata a livello legislativo dall'Unione Europea: il suolo è il prodotto delle trasformazioni di sostanza organica e minerali delle rocce che avvengono alla superficie delle terre emerse nel tempo. Il risultato di queste trasformazioni è quindi una porzione sottile della superficie terrestre, da pochi centimetri a pochi metri di spessore, dotata di caratteristiche uniche. Questa porzione viene talvolta chiamata geoderma e rappresenta una interfaccia funzionale tra i diversi comparti ambientali, svolgendo quindi funzioni ecosistemiche peculiari. Quando si vuole esaltare il ruolo ecosistemico del suolo, si può adottare un'altra definizione, più ecologica: il suolo costituisce la pedosfera, che rappresenta l'interfaccia tra atmosfera, litosfera (rocce e sedimenti), idrosfera (acque superficiali e profonde) e biosfera.

La pedologia considera il suolo come un corpo naturale da studiare ed ecologicamente, ovvero nel suo ambiente, senza perdere di vista le relazioni suolo-pianta. La definizione univoca di suolo è: "il suolo è il prodotto della trasformazione di sostanze minerali ed organiche sulla superficie della terra sotto l'azione dei fattori ambientali che hanno operato e operano per tempi generalmente lunghi". Il termine suolo, a seconda del contesto in cui è utilizzato può avere diverse possibili definizioni oltre quella citata. È quindi importante, definire, anche cosa sia il "non suolo": un insieme di materiali presenti sulla superficie delle terre emerse che non corrispondono alla definizione precedente, ovvero, materiali dislocati da processi non naturali, spesso di origine antropica, oppure di roccia nuda recentemente esposta agli agenti atmosferici, oppure i sedimenti sommersi. (NAPEA, 2013).

Possiamo inoltre dire che il suolo sia composto da elementi minerali e organici, oltre che da aria e acqua. In termini molto generali, sappiamo che gli elementi minerali consistono di particelle come sabbia, limo e argilla che sono formate da differenti composti chimici, mentre

gli elementi organici derivano dagli organismi viventi, compresi piante, batteri, miceti, fauna e i loro residui. I suoli sono importanti riserve di biodiversità (Ispra, 2018). Con suolo intendiamo un insieme di elementi che possono essere allo stato liquido, gassoso o colloidale. Un suolo può avere caratteristiche come:

- Orizzonti, o strati, che sono distinguibili dal materiale iniziale a seguito di aggiunte, perdite, trasferimenti e trasformazioni di energia e materia.
- La capacità di sostenere le piante radicate in un ambiente naturale.
- Il limite superiore del suolo è rappresentato dalla zona di confine con l'atmosfera, o con i sistemi acquatici poco profondi, o con la copertura vegetale e i materiali indecomposti della lettiera. Vengono considerate prive di suolo le aree sommerse da una lama d'acqua di spessore maggiore di 2,5 metri (Soil Taxonomy, 2010).

Il suolo è dunque il risultato dell'alterazione delle rocce attraverso una serie di processi che sono mediati dal clima, dagli organismi, dalla morfologia del paesaggio, dalla durata dei processi e dall'attività dell'uomo; questi fattori sono chiamati fattori della pedogenesi (Sanesi G.,2000). L'inestimabile valore del suolo risiede nel fatto che è un luogo di transizione e di interazione dinamica tra i comparti dell'ecosistema terrestre ed è capace di svolgere funzioni ecologiche, ovvero fornire una molteplicità di servizi essenziali per le attività umane e la conservazione degli ecosistemi. Infatti, questo tra le molte funzioni ne svolge tre definite funzioni sostanziali:

- Produttiva: capacità di assicurare la produzione di alimenti e biomassa per produrre energia.
- Protettiva: capacità di controllare il trasferimento lungo il profilo dei soluti, lo scorrimento in superficie dell'acqua e di creare le condizioni favorevoli alla degradazione degli inquinanti.
- Naturalistica: capacità di condizionare il bilancio energetico della superficie terrestre, possibilità di essere un modulatore del clima, completare i cicli biogeochimici degli elementi, offrire habitat per le comunità vegetali e animali.

Nel 1972 è stata stipulata nel Consiglio d'Europa la "Carta Europea del Suolo", con i seguenti articoli:

1. Il suolo è uno dei beni preziosi dell'umanità. Consente la vita dei vegetali, degli animali e dell'uomo sulla superficie della Terra.
2. Il suolo è una risorsa limitata che si distrugge facilmente.

3. La società industriale usa i suoli sia a fini agricoli che a fini industriali o d'altra natura. Qualsiasi politica di pianificazione territoriale deve essere concepita in funzione delle proprietà dei suoli e dei bisogni della società di oggi e di domani.

4. Gli agricoltori e i forestali devono applicare metodi che preservino le qualità dei suoli.

5. I suoli devono essere protetti dall'erosione.

6. I suoli devono essere protetti dagli inquinamenti.

7. Ogni impianto urbano deve essere organizzato in modo tale che siano ridotte al minimo le ripercussioni sfavorevoli sulle zone circostanti.

8. Nei progetti di ingegneria civile si deve tener conto di ogni loro ripercussione sui territori circostanti e nel costo devono essere previsti e valutati adeguati provvedimenti di protezione.

9. È indispensabile l'inventario delle risorse del suolo.

10. Per realizzare l'utilizzazione razionale e la conservazione dei suoli sono necessari l'incremento della ricerca scientifica e la collaborazione interdisciplinare.

11. La conservazione dei suoli deve essere oggetto di insegnamento a tutti i livelli e di informazione pubblica sempre maggiore (Bonciarelli, 1989).

I governi e le autorità amministrative devono pianificare e gestire razionalmente le risorse rappresentate dal suolo. L'osservazione del profilo del suolo permette di suddividerlo in strati omogenei chiamati orizzonti, ognuno dei quali deve essere campionato e analizzato separatamente in quanto possiede specifiche proprietà fisiche, chimiche, mineralogiche e biologiche. La USDA Soil Taxonomy classifica gli orizzonti pedogenetici, come riportato nella Tabella 1. In particolare, l'orizzonte A e B formano il “*solum* (vero suolo)”, in quanto ospitano e supportano la vita nella terra. Negli ultimi anni, i suoli, specialmente quelli utilizzati in agricoltura, sono diventati gli strati inferiori a causa dell'erosione che ha portato via materia organica dagli strati superficiali (Adamo P. 2005).

Tabella 1 Classificazione degli orizzonti pedogenetici USDA Soil Taxonomy.

Tipologia di orizzonti	Definizione
O	Orizzonte Organico: si intendono orizzonti organici di superficie; costituiti da materia organica in via di decomposizione o non decomposta.
A (Epipedon)	Orizzonte Minerale: caratterizzato da accumulo di frazione minerale e sostanza

	organica che ne determina il colore scuro. È definito orizzonte diagnostico di superficie.
E	Orizzonte Eluviale: orizzonte senza minerali perché hanno subito traslocazione verso il basso.
Orizzonti di transizione	Sono orizzonti che manifestano simultaneamente le caratteristiche degli orizzonti, tra cui sono compresi; per esempio orizzonti AB-BA-BE-EB.
B (Endopedon)	Orizzonte Minerale: caratterizzato dalla scarsa presenza di sostanza organica, riceve materia che trasloca dall'alto; in questo orizzonte si accumula argilla, carbonati e ferro che conferiscono il colore rosso-giallo. È definito orizzonte diagnostico di profondità.
C	Orizzonte Minerale: il meno evoluto dei 3 orizzonti minerali, è un orizzonte quasi tutto minerale con assenza completa di sostanza organica. Si tratta quindi di roccia sedimentaria semicoerente. Sono di colore grigio.
R	Roccia Madre: si tratta del substrato pedogenetico coerente.

1.2 Le minacce del suolo

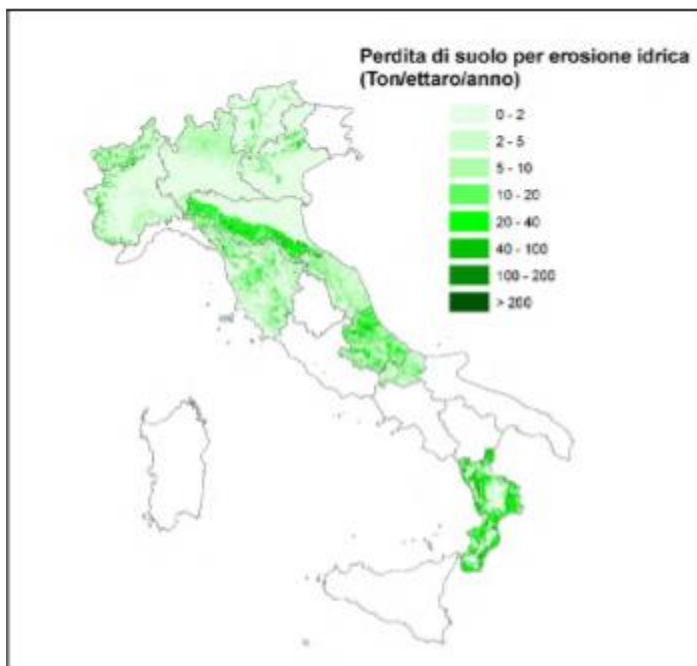
Parte della superficie emersa del nostro pianeta è ricoperta da suolo, ma questo non sempre mantiene la sua capacità produttiva. Alcune superficie sono perennemente ghiacciate, altre desertiche, altre ancora possono essere troppo ricche di sali o persino paludose. In questi casi elencati, si tratta di situazioni causate da processi naturali che si verificano in determinati ambienti. Ciò che invece viene inteso come minaccia è un fenomeno che danneggia il suo stato di salute. Infatti, un suolo se non perturbato potrebbe mantenere la sua produttività per un tempo pressoché illimitato. Lo stato di salute del suolo è fondamentale per la sicurezza

alimentare e per un futuro sostenibile. L'estensione naturale dei suoli produttivi è limitata e si trova a dover affrontare le pressioni crescenti dovute all'intensificazione e agli usi concorrenti delle attività agricole, della silvicoltura, dei pascoli e dell'urbanizzazione, oltre che per soddisfare una popolazione mondiale che aumenta e che chiede sempre più cibo, energia e materie prime. Il degrado del suolo è dovuto ad un uso e gestione non sostenibili del territorio, ma anche da eventi climatici estremi. Questo subisce una serie di processi di degradazione, quali: l'erosione, la diminuzione di materia organica, la contaminazione chimica locale o diffusa, l'impermeabilizzazione, la compattazione, il calo della biodiversità, la salinizzazione, le alluvioni e gli smottamenti. Combinati, tutti questi fattori si possono alla fine determinare condizioni climatiche aride o subaride che possono portare alla desertificazione. Questa desertificazione è, quindi, la risultante di uno o più processi, alcuni naturali, altri indotti dall'antropizzazione che rappresenta lo stato più critico della salute di un suolo. I due terzi dei suoli italiani presentano preoccupanti problemi di degradazione a causa di una gestione territoriale spesso non corretta, che generalmente non si è ispirata ai criteri fondamentali della conservazione del suolo (ANPA, 2001).

1.2.1 *L'erosione*

L'erosione del suolo è un processo che porta alla progressiva rimozione dalla sua superficie di singole particelle ad opera di vari agenti fisici quali acqua, vento e ghiaccio. Si tratta di un fenomeno naturale che ha contribuito a modellare la superficie terrestre formando alcuni dei suoli più fertili delle pianure e gli splendidi paesaggi montani e collinari, ma, ad oggi, è frequentemente accelerata dalle attività umane e diventa insostenibile quando la perdita di suolo supera il suo tasso di formazione. Due sono i fattori antropici che più contribuiscono ad accelerare l'erosione idrica: uno è il cambio di destinazione d'uso che spesso comporta la deforestazione per aumentare la superficie coltivabile. Le pratiche agricole e l'allevamento sono spesso responsabili della compattazione del suolo dovuta all'uso di pesanti macchinari o al sovrappascolamento, che riducono la penetrazione dell'acqua, favorendo il ruscellamento e con esso i fenomeni erosivi. Il secondo fattore antropico che influenza l'erosione è il cambiamento climatico, che modifica i cicli idrologici aumentando, in alcune aree del mondo, frequenza e intensità delle precipitazioni. Anche gli incendi possono innescare problematiche di erosione gravi. L'Italia (Figura 1), in particolar modo alcune regioni, fra le quali le Marche che con i suoi declivi è ancor più soggetta a ruscellamento superficiale (Perini L., Salvati L., Ceccarelli T., Sorrenti S. & Zitti M., 2008).

Figura 1 Stima dell'effettiva perdita di suolo per erosione idrica secondo il progetto SIAS. fonte ISPRA, ARPAV e servizi regionali per il suolo.



L'erosione del suolo è un fenomeno da controllare per una serie di motivi:

- Riduce localmente lo spessore di suolo esplorabile dall'apparato radicale delle piante, che contiene la sostanza organica, l'acqua, i nutrienti e le particelle più fini: nel giro di pochi anni un suolo fertile può essere avviato alla desertificazione.
- L'erosione superficiale accelerata e incontrollata può innescare sui pendii ripidi fenomeni franosi che accelerano l'erosione amplificandola.
- le torbide trasportate a valle favoriscono problemi alluvionali.
- Il materiale eroso apporta residui di fertilizzanti e pesticidi che contaminano i corsi d'acqua.

La contaminazione chimica

Il suolo può essere soggetto a processi di contaminazione chimica. Questo evento determina un'alterazione delle sue caratteristiche, tali da comprometterne non solo le funzioni protettive, ma anche quelle produttive ed ecologiche. Gli impatti dovuti alla contaminazione riguardano anche le acque superficiali e sotterranee, l'atmosfera e la catena alimentare, con il potenziale pericolo dell'insorgenza di rischi per la salute umana (ANPA, 2001). I processi di contaminazione sono ancora in buona parte sconosciuti, sappiamo però che possono originarsi da fonti puntuali o diffuse, ed in entrambi i casi avviene attraverso l'immissione nell'ambiente di quantità massive di prodotti chimici organici e inorganici. Un contaminante o inquinante, è "ogni cosa che viene aggiunta all'ambiente che causa una deviazione dalla composizione geochimica media" (Williamson S. J. 1973) e deve essere responsabile di causare effetti nocivi all'ambiente. Con inquinamento puntuale si intende quello che deriva da: industrie, discariche, serbatoi, queste fonti sono chiaramente individuabili e prevedibili, come anche le attività collegate all'utilizzo del suolo per scopi produttivi: agricoltura e allevamenti. L'agricoltura è una delle cause maggiormente responsabili, in particolar modo quella intensiva, dove vengono utilizzati ingenti quantità di fertilizzanti e fitofarmaci che causano degli accumuli di metalli pesanti. L'inquinamento da fonti diffuse non è facilmente evitabile, deriva da fenomeni naturali che possono apportare sostanze inquinanti, come: le deposizioni atmosferiche o la sedimentazione da acque superficiali, ma anche dai fumi di scarico dei vari mezzi di trasporto. Una politica adeguata alla protezione del suolo da questo tipo di contaminazione deve tenere in debita considerazione sia le molteplici vie attraverso le quali i contaminanti entrano nel suolo sia la possibilità che interagendo tra di essi questi possano amplificare il loro effetto

negativo sull'intero sistema suolo (Ispra, 2018). Il recupero di un suolo inquinato è un processo molto lungo e complesso, la soluzione più efficace è quella di intraprendere attività preventive.

1.2.2 La compattazione del suolo

Il suolo, quando imperturbato, mantiene i propri pori, i quali sono presenti in varie dimensioni al suo interno, in cui, a seconda delle dimensioni, può esservi aria o acqua. La compattazione causa una compressione delle particelle terrose che porta alla loro occlusione, ciò avviene quando il suolo subisce una pressione più forte della sua capacità di sopportarla (Figura 2). Il rischio di compattazione aumenta nei suoli pesanti e argillosi, in quelli lavorati, i quali non hanno una buona struttura e in quelli umidi. La pressione che insiste sulla superficie del suolo è causata dai mezzi agricoli, in particolare dal carico per ruota, determinato dal peso della macchina e dalla sua superficie di contatto, ovvero dalle caratteristiche dello pneumatico. La compattazione riguarda sia il soprasuolo, una porzione di 25-30 centimetri dalla superficie, sia la parte sottostante: il sottosuolo, dove si può formare la crosta di lavorazione (Perini L., Salvati L., Ceccarelli T., Sorrenti S. & Zitti M., 2008). La compattazione profonda, nota come suola di lavorazione, porta alla comparsa di uno strato denso, impermeabile e inaccessibile alle radici. La sua formazione è determinata dal ripetuto passaggio, alla stessa profondità, dei mezzi di lavorazione. La conseguenza della compattazione è un minor assorbimento delle sostanze nutritive da parte dei vegetali ed una minore massa radicale. Allo stesso modo i microrganismi edafici produrranno una quantità inferiore di nutrienti assimilabili. Questo, nel lungo periodo, conduce ad un aumentato dell'utilizzo dei fertilizzanti e ad una riduzione della produzione. Questa minaccia è ampiamente diffusa nei suoli a tessiture fini e poveri di sostanza organica.

Figura 2 Cause della compattazione (ISPRA, Ceccarelli T.).



1.2.3 *La desertificazione*

La desertificazione rappresenta: “il degrado delle terre nelle aree aride, semiaride e subumide secche, attribuibili a varie cause, tra le quali variazioni climatiche e attività umane” (UNCCD - United Nations Convention to Combat Desertification, Art. 1, 1994). Si manifesta con la diminuzione o la scomparsa della produttività e complessità biologica o economica delle terre coltivate, sia irrigate che no, ed anche delle praterie, boschi, foreste. “La desertificazione è la riduzione o distruzione del potenziale biologico del suolo che può condurre a condizioni desertiche” (Conferenza delle nazioni unite, Nairobi 1977). Le ragioni per cui ciò avviene si devono a effetti sia antropici che naturali riassunte in Figura 3. Le cause derivanti da fattori antropici sono legate alle attività socioeconomiche e ai loro impatti: agricoltura, zootecnia, gestione delle risorse idriche, incendi boschivi, industria, urbanizzazione e discariche. Queste attività determinano un uso competitivo delle risorse naturali, cioè: suolo, acqua e vegetazione con il conseguente sovra sfruttamento rispetto alle reali disponibilità. Per quanto riguarda i fattori climatici, fenomeni come aridità, ovvero la contemporanea scarsità delle piogge e forte evapotraspirazione, sottraggono umidità ai terreni e alla vegetazione. La siccità che è invece un fenomeno che colpisce anche aree non aride quando le precipitazioni sono sensibilmente inferiori ai livelli normalmente registrati, influisce sul degrado del territorio. L’effetto erosivo della pioggia si manifesta quando precipitazioni brevi ed intense colpiscono terreni privi di copertura vegetale e l’impatto delle gocce di pioggia disgrega il suolo, facilitando il dilavamento dello strato superficiale più ricco di materia organica. Alle cause sopra citate si aggiungano altri fattori naturali, predisponenti, che contribuiscono all’innesco dei processi di degrado del territorio, tra cui la morfologia e l’orografia: la pendenza riduce la capacità di assorbimento del suolo, la forte esposizione solare dei versanti meridionali determina condizioni microclimatiche sfavorevoli alla rigenerazione della vegetazione naturale (Adamo P. 2005).

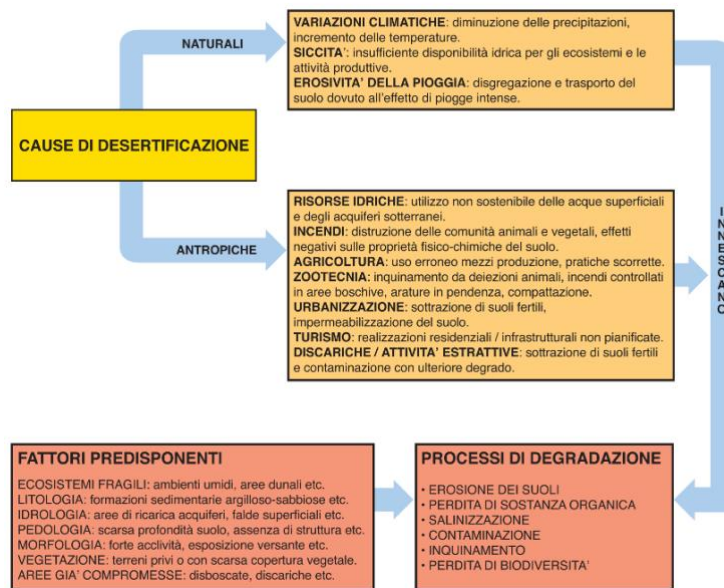


Figura 3 Cause di desertificazione (APAT, Anna Luise).

1.2.4 *La salinizzazione*

Tra tutte le minacce elencate la salinizzazione è quella che più da vicino riguarda questo lavoro di tesi, infatti, le varie prove e trattamenti, che verranno in seguito descritti, sono stati condotti su suoli salini e alcalini. Con il termine salinizzazione si va ad indicare il processo di accumulo di sali, nel suolo, aventi un prodotto di solubilità maggiore di quello del gesso. Il più delle volte, i sali sono a base di sodio (Na^+), ciò determina il fenomeno noto come sodificazione. La salinizzazione e la sodificazione del suolo sono importanti processi di degrado del suolo che minacciano l'ecosistema e sono riconosciuti come uno dei problemi più importanti a livello globale per la produzione agricola, la sicurezza alimentare e la sostenibilità nelle regioni aride e semi-aride. Quando la salinità è soprattutto sodica, si può giungere alla destrutturazione del suolo e alla profonda alterazione delle sue caratteristiche fisico-chimiche come: coesione, ritenzione idrica. La salinità insidia direttamente il valore e la qualità delle risorse del suolo ed altera l'equilibrio delicato dei processi ecologici. I suoli salini sono costituiti da suoli salini e sodici, presenti in tutti i continenti e in quasi tutte le condizioni climatiche, ma la loro distribuzione è relativamente più estesa nelle regioni aride e semi-aride rispetto alle regioni umide. Riguardo alla distribuzione spaziale di questi suoli, la Food and agriculture organization of the united nations (FAO), ha realizzato e pubblicato nell'ottobre del 2021 la prima mappa globale dei suoli colpiti dalla salinizzazione. La "Global map of Salt-Affected Soils" è un database contenente dati misurati sul suolo provenienti da oltre 118 paesi. Ogni paese ha prodotto i propri dati, seguendo le specifiche tecniche concordate da un gruppo di esperti. Questo processo partecipativo guidato dalla FAO offre uno strumento importante per identificare i suoli interessati da questo fenomeno, nei quali devono essere adottate delle pratiche di gestione sostenibile per poter arrestare il processo. Inoltre, si presta anche ad essere un mezzo con il quale sensibilizzare la popolazione sul tema dei suoli salini, promuovendo l'innovazione tecnologica per gestire e bonificare i suoli colpiti dalla salinizzazione a livello globale, al fine di determinare come gestire al meglio il degrado del suolo nel suo insieme. Portando infine ad uno sviluppo delle politiche per la sua tutela (fonte: FAO).

L'origine dei suoli salini è da ricercarsi principalmente nell'alterazione meteorica delle rocce ignee della litosfera. In seguito agli eventi idrologici e climatici si è avuta, nelle ere passate, la deposizione di ingenti quantità di sali nelle rocce sedimentarie, nelle acque interne superficiali e sotterranee, nei mari e negli oceani. Da questi giacimenti, attraverso varie vie, i sali giungono al suolo e se le condizioni sono favorevoli, come ad esempio la formazione di un fronte di evaporazione dell'acqua dal suolo, essa si allontanerà dal terreno per evaporazione

e traspirazione, anziché per percolazione, mentre i sali permarranno nel suolo e si accumuleranno (Ispra, 2018).

Esistono dei suoli naturalmente salini o sodici che ospitano preziosi ecosistemi, tra cui una serie di piante rare, che si adattano a condizioni estreme, solo piante appositamente adattate “alofite e colture tolleranti al sale” possono crescere bene in questi suoli. Inoltre, tutti i suoli contengono naturalmente una miscela di sali più o meno solubili in acqua e molti di questi sono essenziali per lo sviluppo vegetale. Tuttavia, i suoli colpiti da un’eccessiva presenza di sale possono svilupparsi rapidamente in risposta alle attività umane. I suoli possono quindi risentire della salinità e della sodicità a causa di una gestione inappropriata o dell’intrusione di acqua salina dal mare, dal fiume o dalle acque sotterranee e subire un rapido declino della salute, perdendo la loro capacità di produzione di biomassa, filtrazione naturale, sequestro del carbonio e altri servizi ecosistemici essenziali. Ciò si verifica in modo particolare nelle zone aride o di clima semiarido, dove le precipitazioni non sono sufficienti ad eliminare i sali presenti nel terreno che così precipitano formando degli orizzonti o croste saline. Una certa quantità di sali si può accumulare anche con climi moderatamente umidi, nelle depressioni con fondo impermeabile, dove confluiscono le acque provenienti dalle aree circostanti in cui terreni o sedimenti contengono sali. Il fenomeno della salinizzazione può essere suddiviso in due tipologie. La salinizzazione primaria e quella secondaria: la prima dipende da fattori legati essenzialmente alla litologia del substrato, con particolare riguardo alle sue caratteristiche idrologiche, da caratteristiche morfologiche del sito considerato, in termini di quota orografica, dalle caratteristiche fisico-chimiche intrinseche dei suoli e da fattori climatici. Ogni suolo possiede un naturale contenuto in sali, essenziali per lo sviluppo vegetale, che deriva dagli stessi processi pedogenetici che ne hanno determinato la formazione. In Italia, i suoli salini sono prevalentemente distribuiti nella bassa Pianura padana, in lunghi tratti del litorale tirrenico e adriatico, nella fascia costiera della Puglia, della Basilicata e della Sardegna e in ampi tratti della Sicilia Figura 4. La salinizzazione secondaria, quella più dannosa per il suolo, dipende dall’attività antropica, in particolare da pratiche di gestione agricola non adeguate. Tra queste ci sono l’uso di acque irrigue non idonee, perchè ricche in sali, impiego di fertilizzanti, insetticidi ed anticrittogamici, uso del territorio non sostenibile, come l’eccessivo sfruttamento delle falde. L’agricoltura svolge un ruolo importante in quanto una delle principali cause della salinizzazione secondaria è data proprio dall’utilizzo di acque di scarsa qualità, spesso aggravato dalla presenza di suoli con proprietà che limitano una buona lisciviazione dei sali, come la presenza di orizzonti impermeabili. Occorre considerare anche i metodi di irrigazione impiegati e le condizioni di aridità. Ogni area è caratterizzata da

equilibri differenti e peculiari, che ne influenzano la possibile evoluzione. In determinati terreni, drenati e con particolari andamenti termo pluviometrici, l'accumulo dei sali nei suoli sarà solo temporaneo e facilmente si instaurerà un equilibrio tra accumulo e lisciviazione che consentirà nel tempo e con le dovute accortezze di mantenere l'attività agricola. In situazioni opposte, suoli limoso-argillosi poco permeabili e condizioni climatiche con limitate piogge ed elevate temperature, che favoriscono una elevata evapotraspirazione, l'accumulo dei sali nei primi strati del suolo sarà rapido. Allo stesso modo, la loro rimozione sarà difficoltosa, solamente tempi lunghi ed interventi complessi che mettano in atto strategie di gestione dell'irrigazione specifiche e drenaggi appropriati potranno consentire il mantenimento di condizioni di produttività accettabili. Nell'ambito dei fenomeni di salinizzazione secondaria più diffusi, vi rientra anche la sostituzione della vegetazione spontanee: specie poliennali e soprattutto arboree, con le colture agrarie che sono annuali ed esclusivamente erbacee e contraddistinte da apparati radicali meno profondi rispetto alla vegetazione preesistente e in genere assai superficiali (ANPA, 2001). Ciò determina una modificazione drastica del delicato equilibrio idrologico: gli apparati radicali ridotti delle nuove specie vegetali richiedendo minori quantità d'acqua delle piante originarie ad alto fusto. L'eccesso d'acqua determina nel tempo un progressivo innalzamento della falda idrica, determinando la risalita di sali unitamente all'acqua fino ad interessare lo strato occupato dalle radici delle coltivazioni. "L'assorbimento idrico radicale ed il processo di evapotraspirazione provocano inevitabilmente un accumulo graduale dei sali in superficie, rendendo il suolo progressivamente inospitale alle piante agrarie ed inadatto all'esercizio dell'agricoltura". (Dyson, 1990; Kennewell, 1999). Un altro fattore è la morfologia del territorio, in rapporto alle condizioni morfologiche del suolo ed alla orografia del paesaggio, particolarmente in presenza di pendii o versanti, lo squilibrio arrecato al bilancio idrologico possono dare origine a movimenti di infiltrazione e di flusso idrico laterale sempre accompagnati da una conseguente mobilitazione dei sali. Questi ultimi, quindi, possono essere trasportati dai luoghi dove l'acqua si infiltra e permea il suolo verso i luoghi dove quest'acqua evapora o viene utilizzata dalla vegetazione naturale o dalle coltivazioni a seguito dell'evapotraspirazione. La salinizzazione porta ad una serie di effetti negativi sulla coltura, i principali effetti negativi che può provocare nel suolo sono:

- Deflocculazione
- Innalzamento del pH

L'aumento della concentrazione del sodio porta ad un suo adsorbimento sulla superficie dei colloidi argillosi ed organici, sostituendosi a calcio e magnesio. Inoltre, il sodio ha

un'azione deflocculante nei confronti della struttura del suolo, favorendo così nel lungo periodo il compattamento. Da questo derivano problemi di asfissia radicale, generati dalla minor permeabilità e da un peggiore drenaggio. La conseguenza è che il suolo, in questo modo, accumula a sua volta ancora più sali e aggravando ulteriormente la condizione. L'incremento di sodio fa sì che il pH diventi più basico, questo porta ad una serie di problemi come l'insolubilizzazione di alcuni macro e microelementi molto importanti per la nutrizione vegetale. Questo si traduce in una crescita più lenta delle piante, le quali fanno più fatica ad assorbire acqua, dato che la soluzione circolante avrà un potenziale osmotico maggiore rispetto a quello presente nei tessuti della pianta. La pianta si trova a dover adottare delle modifiche a livello morfologico e di ciclo biologico. La crescita delle colture peggiora anche per lo sbilanciamento nutrizionale a causa della competizione che viene a formarsi tra sodio e cloro con gli altri ioni, per cui si riducono l'assorbimento ed il trasporto alle foglie. Lo stress salino può condurre a deficienze di altri elementi per la competizione di cloro con nitrato, solfato, fosfato (Perini L., Salvati L., Ceccarelli T., Sorrenti S. & Zitti M., 2008).



Figura 4 Distribuzione dei suoli salini (aree rosse), sul territorio nazionale (ISPRA, Perini L.).

1.3 Le caratteristiche dei suoli salini

La salinizzazione è l'accumulo di sali solubili nel suolo, specialmente nei primi orizzonti A e B, ad un livello che impatta sulla produzione agricola e sulla salute dell'ambiente. I sali che si accumulano sono più solubili del gesso, sono principalmente cloruri e solfati di sodio, calcio e magnesio. A seconda dell'abbondanza con cui si accumulano si hanno delle modifiche a livello chimico-fisico ed ecologico della coltura, tuttavia, la soglia al disopra della quale si verificano effetti deleteri può variare in funzione di diversi fattori, includenti il tipo di pianta, il regime idrico dei suoli e le condizioni climatiche. Un suolo viene considerato salino se la conducibilità elettrica del suo estratto saturo è superiore a 4 dS m⁻¹. Generalmente il pH in pasta satura dei suoli salini non supera 8.2 e l'elevato contenuto di sali solubili neutri mantiene la frazione argillosa flocculata, per cui i suoli presentano un buono stato di saturazione. Con questa situazione si verifica un innalzamento della pressione osmotica della soluzione circolante che induce un ridotto assorbimento di acqua da parte delle radici della pianta, la quale va incontro a stress radicale, limitazioni nella crescita, questo fenomeno è denominato aridità fisiologica. (Baffi e Nassisi, 2015). L'acqua è quindi presente, ma difficilmente assimilabile dalle radici, instaurandosi un basso gradiente di concentrazione all'interno delle cellule radicali. La suscettibilità a questa situazione di stress varia a seconda del tipo di coltura e dal suo stadio fenologico Tabella 1. Comunemente si nota una maggiore suscettibilità nelle colture erbacee durante le fasi di emergenze e di prima crescita. Le colture arboree resistono maggiormente a questa tipologia di stress, essendo ormai presenti differenti varietà e portainnesti resistenti a questa tipologia di stress abiotici.

La misura della salinità del terreno viene effettuata attraverso la conducibilità elettrica specifica dell'estratto di saturazione (CEe) e si misura in ms/cm (millisiemens/centimetro); questa si basa sul fatto che la conduttività di una soluzione salina è proporzionale alla sua concentrazione. I sali sono costituiti per lo più da cationi Ca²⁺, Mg²⁺ e Na⁺ e anioni Cl⁻ e SO₄²⁻, mentre gli ioni K⁺, HCO₃⁻ e CO₃²⁻ sono presenti in misura più limitata. Per calcolare la CEe si parte dalla seconda legge di Ohm: la resistenza di un conduttore R è direttamente proporzionale alla sua lunghezza L, ma inversamente proporzionale alla sua sezione S.

$$R = r \times (L/S)$$

La CEe è l'opposto della resistenza, quindi la sua formula sarà:

$$CEe = \lambda \times (S/L)$$

Tabella 1 Classificazione delle colture in base al valore della CEE.

Classe	Conducibilità elettrica specifica (CEe)	Suolo
Sensibili	Da 0 a 2	No Salino
Moderatamente tolleranti	Da 2 a 4	Leggermente salino
Tolleranti	Da 4 a 6	Salino

La sorgente diretta e originaria di sali nel suolo sono i minerali primari presenti nel suolo stesso e in rocce esposte della crosta terrestre (Shaimberg e Levy, 2004). Nel corso dei processi di alterazione chimica (idrolisi, idratazione, soluzione, ossidazione e carbonazione) i sali sono gradualmente rilasciati e resi solubili. Benché l'alterazione dei minerali primari sia la sorgente di tutti i sali solubili, non ci sono molti casi in cui si sia accumulata una quantità adeguata di sali da quest'unica sorgente per formare suoli salini. Questi ultimi si trovano usualmente in aree che ricevono sali da altri luoghi dove l'acqua è il vettore principale. Il mare è la sorgente di sali nei suoli delle zone basse ai margini delle coste. Talvolta, i sali si muovono verso l'interno attraverso il loro trasporto da parte del vento. Tuttavia, più comunemente, le sorgenti dirette di sali sono le acque superficiali e le falde. L'acqua agisce come sorgente di sali quando è utilizzata per l'irrigazione e quando la falda si innalza, fino ad avvicinarsi alla superficie del suolo. La salinità associata alla falda (comunemente nota anche come salinità d'infiltrazione) è senza dubbio una delle principali cause di salinizzazione dei suoli. L'acqua fuoriesce dalla falda salmastra e muovendosi per capillarità, raggiunge la superficie del suolo, trasportando i sali in essa disciolti. La forza motrice del movimento verso l'alto dell'acqua e dei sali è l'evaporazione dal suolo e la traspirazione delle piante. Notoriamente, l'accumulo di sali è elevato quando la falda è a meno di 1.5 m al disotto della superficie del suolo. Tuttavia, questa soglia può variare in dipendenza delle proprietà idrauliche dei suoli e delle condizioni climatiche (Adamo P. 2005).

Anche l'irrigazione gioca un ruolo rilevante nel processo di salinizzazione dei suoli, soprattutto quando l'acqua è estratta da pozzi con acque ricche di sali, per l'arrivo di acqua marina nelle falde di acque dolci. Come noto, l'irrigazione altera il bilancio idrico, apportando non solo più acqua al suolo, ma anche più sali. Sia essa estratta da un fiume o pompata da una falda, anche l'acqua dolce di migliore qualità contiene sali disciolti. La quantità di sali apportata dall'acqua dolce sembra trascurabile, ma l'ammontare di acqua applicata nel corso del tempo è enorme. L'acqua pura è persa per evapotraspirazione, ma i sali rimangono e si

accumulano nel suolo. Per l'utilizzo dell'acqua di irrigazione si determina la conducibilità elettrica dell'acqua d'irrigazione (CEi) per guardare il pericolo di salinizzazione.

$CEi < 0.25$ mmho/cm → pericolo di salinizzazione basso

$CEi 0.25 < CEi < 0.75$ → pericolo di salinizzazione medio

$CEi 0.75 < CEi < 2.25$ → pericolo di salinizzazione elevato

L'effetto è accentuato nelle aree costiere, dove le falde hanno elevati contenuti di sali e nelle aree climaticamente più secche, dove la domanda evaporativa dell'atmosfera è relativamente alta e di conseguenza, sono necessarie grandi quantità di acqua per l'irrigazione. Un'altra causa può derivare dall'utilizzo sproporzionato di concimi, i quali nel tempo contribuiscono all'aumento della concentrazione di sali (Ispra, 2018).

I suoli salini o salsi possono essere recuperati con azioni di bonifica, principalmente allontanando per dilavamento l'eccesso di sali utilizzando acqua d'irrigazione con $CEi < 0.25$, che ha come scopo l'abbassamento della CEE se > 4 . I requisiti richiesti per avere una giusta correzione sono:

- Conoscenza della variazione della CEE che si vuole ottenere; normalmente si riporta al valore 2
- Conoscenza della quantità di acqua di drenaggio
- Conoscenze della quantità di acqua alla capacità di campo
- Conoscenza dello spessore di suolo da correggere

Dopo aver rispettato tutti i requisiti, il tempo in giorni necessario per la correzione è dato dal rapporto tra la quantità di acqua necessaria alla correzione e la capacità drenante del suolo espresso in cm / giorno; che viene espresso attraverso la seguente formula:

$$T = Di / C$$

La bonifica, di questi terreni salini avviene con il dilavamento, ma solo dopo averne spostato il sodio. Il mancato allontanamento del sodio porterebbe alla formazione di terreni alcalini, i quali hanno proprietà peggiori rispetto ai salini. La rimozione del sodio è perpetrata tramite lo zolfo, che incrementa nella frazione solubile anche la quantità di calcio, questa è una caratteristica necessaria per migliorare questo tipo di suolo.

Sono presenti più tipologie di salinità:

- salinità tipica dei “Suoli Salini” in cui la CEE non supera i 4 mS/cm, una quota di sodio scambiabile inferiore al 15% dovuta alla salinità ed un Ph inferiore di 8,5. I sali presenti sono generalmente solfati e cloruri o carbonati; la loro alta concentrazione assicura che i colloidi del terreno siano allo stato flocculato per cui lo stato strutturale è discretamente buono così come pure la

permeabilità all'acqua. Il problema principale in questo caso è rappresentato dall'elevata concentrazione della soluzione circolante che crea sempre difficoltà all'assorbimento radicale. Questo tipo di salinità chiamata anche di accumulo è tipica dei terreni sfruttati in modo intensivo e coperti. Essa si manifesta maggiormente in terreni franco-argillosi e può essere influenzata anche dal sistema irriguo, come ad esempio dove si utilizzano volumi irrigui ridotti come nel caso degli impianti a goccia.

- Salinità tipica dei “Suoli alcalini-Salini” o sodici, questi terreni hanno un elevato contenuto di Sali, maggiore di 4 mS/cm, e un'alta quota di sodio oltre il 15%. Il sodio ha un alto grado di idratazione. Assorbe acqua espandendo la dimensione del suo atomo di circa dieci volte rispetto al non idrato. Nei suoli sodici i cationi Na^+ dei colloidi del suolo si idratano immediatamente con l'inumidirsi del terreno. Questa idratazione concatena i colloidi unendoli e formando una crosta nel suolo. Quando il terreno si secca nuovamente si frattura superficialmente a causa di una brusca separazione degli stessi. Oltre a questo effetto, la presenza di sodio nel suolo fa in modo che i piccoli colloidi siano dispersi in singole particelle con poco spazio tra di esse per il movimento di aria ed acqua attraverso il suolo. La conseguenza di questi due effetti combinati, causa scarsa germinazione e scarsa penetrazione d'acqua e radici, e quindi inibisce la crescita delle piante. Inoltre, la ricchezza di sodio causa alcuni problemi di carattere nutrizionale: gli elementi nutritivi minerali sono meno disponibili per la pianta a causa della fissazione di questi dovuta all'alto Ph. Questa elevata alcalinità fa in modo che i minerali del suolo formino sali insolubili impedendo così l'assorbimento di questi da parte delle radici.
- “salinità del mezzo acquoso” questa va a determinate elevati accumuli nel terreno. Questo tipo di salinità influenza direttamente la pressione osmotica della soluzione circolante e l'accumulo di sali nel terreno. Per usare acque saline si deve evitare il progressivo accumulo di sali nel suolo, tramite limitazione delle irrigazioni a terreni sciolti, permeabili e ben drenati, limitare il fenomeno dell'evaporazione utilizzando delle coperture o ombreggiamenti ed irrigazioni con turni più lunghi e con elevate quantità d'acqua in modo da dilavare il terreno.

1.4 La difesa del suolo

A livello internazionale sta aumentando la consapevolezza di quanto la protezione del suolo sia importante, come si evince dalla revisione della carta europea del suolo redatta dal consiglio d'Europa, che venne adottata nel 2003, oggi nota come carta per la protezione e la gestione sostenibile del suolo. La comunità europea aderisce alla convenzione delle nazioni unite per la lotta alla desertificazione, molti stati dell'UE sono colpiti da questo fenomeno. Altri paesi come il Giappone, gli Stati Uniti, il Canada hanno varato politiche per la protezione del suolo che comprendono legislazioni, linee guida, sistemi di monitoraggio, individuazione delle aree a rischio, inventari, programmi di bonifica. In Europa si è adottata una strategia finalizzata principalmente a proteggere il suolo e a garantirne un utilizzo sostenibile, in base al principio di prevenire l'ulteriore degrado del suolo e mantenerne le funzioni quando:

- Il suolo viene utilizzato e ne vengono sfruttate le funzioni: in tal caso è necessario intervenire a livello di modelli di utilizzo e gestione del suolo;
- Il suolo svolge la funzione di pozzo di assorbimento o recettore degli effetti delle attività umane e dei fenomeni ambientali: in tal caso è necessario intervenire alla fonte;

Riportare i suoli degradati ad un livello di funzionalità corrispondente almeno all'uso attuale e previsto. Per conseguire questi obiettivi è necessario intervenire a vari livelli: locale, nazionale ed europeo. Nello specifico, localmente, le azioni e tecniche che possono essere messe in atto per contribuire ad una migliore protezione del suolo sono:

- Ridurre la perdita di aree boschive ed aumentare i rimboschimenti nelle zone danneggiate.
- Mantenere la presenza di suolo inerbato sia negli ambienti forestali che agricoli, per avere una protezione contro i dissesti idrogeologici.
- Mantenere la presenza di fasce o siepi frangivento ai bordi degli appezzamenti agricoli.
- Ricorrere a disciplinari di produzione integrata o biologica, che consentano un minore impiego di fertilizzanti ed un uso maggiore di concimi naturali e al col tempo una riduzione dell'utilizzo di fitofarmaci, per avere un minore impatto sull'ecosistema.
- Attuare tecniche agronomiche come l'avvicendamento e la rotazione, per aumentare la biodiversità e gli effetti positivi che questa alternanza ha sulla struttura e la fertilità del suolo.

- Utilizzare mezzi tecnici alternativi a quelli chimici, come ad esempio l'utilizzo di mezzi biologici, che prevede la diffusione di organismi naturali antagonisti del patogeno. Oppure mezzi genetici, come la resistenza da stress biotici o abiotici di differenti cultivar.
- L'utilizzo dell'irrigazione per dilavare i terreni salini, impiegando anche acidi umici o sostanza organica capace di scambiare ioni dai colloidi del terreno.

(Analisi del suolo, EAI; Pascal Komezusenge 2020).

1.5 Lo zolfo

1.5.1 Elemento chimico

Lo zolfo (dal latino sulfur) è un elemento chimico della tavola periodica di simbolo "S", di numero atomico 16 e di peso atomico 32,064. In natura si trova allo stato nativo, spesso è accompagnato da calcare, gesso, anidrite e anche da bitume, in depositi più o meno abbondanti. In Italia sono presenti grandi depositi nella regione Sicilia. Questo perchè si rinviene alla bocca dei vulcani dove si forma dai gas e vapori solforosi uscenti. Nei gas si può trovare in una forma combinata nei solfurei di ferro, zinco, piombo; nei solfati di calcio e nelle acquee solfuree come gas solforosi. Lo zolfo si presenta in diverse fasi cristalline, tra le quali la più stabile è quella rombica, costituita da catene cicliche a 8 atomi, stabile fino a 95,5°C a pressione normale. Lo si trova anche in forma amorfa, in due tipologie, l'una solubile e l'altra insolubile in solfuro di carbonio. Allo stato puro e limpido è di colore giallo citrino, trasparente e traslucido, ma spesso è brucicco per impurità bituminose o grigio chiaro se sono presenti sostanze calcaree o argillose. Allo stato fuso lo zolfo è un liquido di colore giallo chiaro, che ispessisce gradualmente al crescere della temperatura, a 160°C diviene denso e di colore arancio, a 220°C diviene sempre più scuro e viscoso e la viscosità raggiunge il massimo a circa 260°C per poi decrescere nuovamente. Dal punto di vista chimico presenta valenza 2, 4, 6; si può combinare con gran parte degli elementi, brucia all'aria formando anidride solforosa (SO₂) e tracce di anidride solforica (SO₃). Si combina direttamente con l'idrogeno solforato, reagisce con molti metalli in maniera più o meno energetica formando i corrispondenti solfuri. Per ebollizione con soluzioni alcaline si ottengono soluzioni di iposolfito e polisolfuri (*Chimica del suolo, Pàtron editore; Paolo Sequi 2006*).

1.5.2 *Ciclo biogeochimico*

In natura, la mutua conversione ciclica dello zolfo e di diversi suoi composti si svolge in acque marine, salmastre o dolci che possono essere lacustri o paludose, con fondi limacciosi e ricchi di sostanze organiche, per via biologica e con processi non biologici. L'importanza biologica dello zolfo è rilevante per la notevole quantità di solfati presenti sulla Terra. I numerosi microrganismi come Beggiatoacee, Tiorhodacee, Clorobatteriacee nonché diversi altri organismi non specializzati quali i batteri, Attinomiceti e funghi che partecipano al ciclo possono operare in ambiente aerobio o anaerobio. Il ciclo dello zolfo può essere riassunto così: i solfati vengono ridotti a H_2S da batteri della specie *Desulfovibrio desulfuricans*, in anaerobiosi e in presenza di sostanze organiche o di idrogeno. Questo genere ha forme marine e di acqua dolce ed è particolarmente diffuso in ambienti saturi di acqua, come le torbiere. La riduzione anaerobica si compie in soprattutto sui solfati, ma anche sui solfiti, tiosolfati, zolfo colloidale e su materiali organici, utilizzando le riserve di ossigeno dei solfati. L'idrogeno solforato, in aerobiosi viene ossidato nelle acque sulfuree a zolfo elementare dai Batteri del genere *Beggiatoa* e si accumula in granuli nelle loro cellule batteriche, dove costituisce una sostanza di riserva. La presenza di H_2S in acque sulfuree determina un abbondante pullulare di microrganismi che lo utilizzano. All'attività di microrganismi si devono le reazioni riduttive che hanno provocato la formazione di grandi depositi sedimentari di zolfo (Perini L., Salvati L., Ceccarelli T., Sorrenti S. & Zitti M., 2008).

1.5.3 *Origine*

La sua origine è varia: da quella vulcanica, per reazione tra idrogeno solforato e anidride solforosa, come nelle solfatare o per parziale ossidazione dell'idrogeno solforato contenuto in alcune sorgenti termali. Può essere anche sedimentaria, per processi di riduzione del solfato di calcio (gesso) o per alterazione atmosferica dei solfuri metallici. I principali giacimenti di zolfo nativo sono ubicati negli Stati Uniti meridionali. Altri paesi che possono vantare consistenti giacimenti sono il Canada, la Cina, alcune delle Repubbliche ex sovietiche, la Polonia. Per quanto concerne, invece, lo zolfo di recupero, i principali produttori, per l'abbondanza di giacimenti petroliferi, sono l'Arabia Saudita e l'Iraq.

1.5.4 *Produzione*

Lo zolfo nativo è associato a minerali come calcaree dai quali si estrae per riscaldamento, così da far fondere lo zolfo che fuoriesce dalla massa. In passato in Sicilia si usava il sistema detto dei "calcaroni", in cui il minerale veniva riscaldato dal calore sviluppato dalla

combustione di una parte dello zolfo. Il sistema è stato in seguito migliorato utilizzando forni a più camere in muratura. Il funzionamento è fondamentalmente lo stesso, però i gas prodotti prima di andare al camino cedono parte del loro calore sensibile al materiale accumulato in altre camere che così si preriscalda, allo stesso modo il materiale esausto, ancora caldo, prima di essere scaricato viene raffreddato con aria che così si preriscalda e alimenta poi la combustione in altre camere. Con questi forni si riesce a recuperare non più del 70-75% dello zolfo presente, a seconda della concentrazione nel minerale (*Chimica del suolo, Pàtron editore; Paolo Sequi 2006*).

Il metodo di Frasch Hermann, introdotto alla fine del XIX secolo e applicato ai giacimenti americani costituiti da ammassi di zolfo ricoperti da rocce incoerenti, si affermò rapidamente conquistando una larga porzione del mercato dello zolfo. Il metodo di Frasch mantiene ancora oggi una quota produttiva abbastanza elevata, sia pure in via di diminuzione anche perché alcuni dei giacimenti in sfruttamento tendono all'esaurimento. Un'altra attività che è tendenzialmente crescente per la produzione di zolfo è il suo recupero tramite l'utilizzazione dell'idrogeno solforato che è presente nei gas di raffinazione dei petroli. In questi gas l'idrogeno solforato è contenuto in concentrazioni che vanno da meno dell'1% al 3-4%. In ogni caso l'idrogeno solforato va separato dai gas che lo contengono con sistemi per via secca o per via umida. Entrambi i sistemi possono trattenere l'idrogeno solforato trasformandolo direttamente in zolfo o rimettendolo in libertà come gas ricco in idrogeno solforato. Questo gas deve poi essere trattato attraversando una torre di lavaggio dove incontra una soluzione che lo trattiene. La soluzione passa poi in una seconda torre di ossidazione dove incontra una corrente d'aria che rigenera la soluzione mentre libera zolfo. in forma concentrata si passa poi a zolfo attraverso una serie di sue ossidazioni parziali.

Lo zolfo si può trovare in diversi formulati:

- Zolfo per polverizzazioni
- zolfi greggi: bassa percentuale di zolfo
- zolfi macinati ventilati: particelle ottenuti dalla molitura e ventilazione dello zolfo sublimato
- zolfi sublimati raffinati: particelle molto fini, ottenute dalla condensazione dei vapori di distillazione dello zolfo greggio; sono molto attivi
- zolfi attivati: mescolati con nerofumo, espletano un'azione più elevata
- Zolfo bagnabile
- zolfo macinato ventilato con aggiunta di bagnanti

- zolfo bentonico: costituito da particelle molto fini ottenute facendo assorbire lo zolfo fuso da argilla bentonitica
- zolfo micronizzante: ottenuto per macinazione di zolfi sublimati, ha particelle molto piccole dell'ordine dei micrometri
- zolfo colloidale: costituito da particelle molto fini con caratteristiche colloidali

Esistono anche dei prodotti in cui lo zolfo è mescolato ad altre sostanze di varia natura, come composti rameici o composti proteici. Lo zolfo per trattamenti liquidi, composti da particelle più fini, è più efficace dei corrispondenti polverulenti, che vengono utilizzati con dosaggi più elevati (*Chimica del suolo, Pàtron editore; Paolo Sequi 2006*).

1.5.5 Ruolo biologico

Lo zolfo è un elemento essenziale per gli organismi, nei quali può essere presente come acido solforico, acido solfocianico e come gruppo solfidrilico. L'acido solforico, allo stato di sale o di estere, si rinviene nei solfati, nei solfatidi. È presente anche come zolfo solfidrilico il quale, funzionando da donatore-accettore d'idrogeno nei processi di ossidoriduzione cellulare, ha un'elevatissima importanza biologica. Distinguono poi, per lo zolfo, una quota proteica e una quota non proteica. Quella proteica si rinviene in tutte le proteine: le albumine e le cheratine ne sono particolarmente ricche, alle quali è fornito dagli amminoacidi metionina e cisteina (Tandon, 1991; Zhang et al., 1999; Abdou, 2006; El-Tarabily et al., 2006). La formazione dei ponti disolfuro tra questi amminoacidi, presenti sia nella stessa catena polipeptidica sia in catene diverse in contatto tra loro, ha un ruolo particolarmente importante nella formazione della struttura secondaria e terziaria delle proteine, in quanto ne determina la funzionalità. Lo zolfo è di fondamentale importanza anche perché costituisce il centro reattivo di molti enzimi, ai quali permette di svolgere la loro funzione catalizzatrice. La quota non proteica è costituita dalle sostanze in rapporto con altri amminoacidi come: glutatione, taurina. (*Brock biologia dei microrganismi, Pearson; David A. Stahl, Michael T. Madigan, John M. Martinko 2016*).

1.5.6 Impieghi

Lo zolfo trova largo impiego allo stato elementare, in special modo nell'agricoltura come fungicida, poi nella vulcanizzazione della gomma, nell'industria della carta, nella produzione di coloranti, nella fabbricazione della polvere nera e come materia prima di numerosi composti, fra i quali, oltre all'acido solforico, hanno particolare importanza il solfuro di carbonio e i sali dell'acido solforico e dell'acido solforoso cioè: solfati, bisolfati, solfiti, bisolfiti) (The sulfure Institute, USA). Dello zolfo utilizzato si calcola che circa l'85-90% sia

destinato alla preparazione di acido solforico, il rimanente 15-10% comprende essenzialmente gli usi diretti in agricoltura. In questo settore ha molti utilizzi differenti, tra cui quello fungicida. Infatti, lo zolfo è un elemento minerale che dal tempo dei Greci 1000 a.C. è utilizzato per la protezione delle piante. Ancora oggi è considerato un agrofarmaco di prima generazione di copertura, il cui utilizzo è consentito anche in agricoltura biologica, soprattutto contro l'oidio, ma anche contro il mal bianco, il corineo, la ticchiolatura, monilia e le fumaggini. Va ad agire per contatto, sublimando, come vapore contro le spore del fungo. Penetra nella cellula fungina e lì si sostituisce all'ossigeno come accettore finale di elettroni nella respirazione cellulare, la conseguenza è la mancata produzione di ATP (molecola energetica) e la formazione di acido solfidrico che è tossico per la cellula. Il suo potere anticrittogamico dipende da determinate condizioni: temperatura ed umidità relativa. Inoltre, l'azione aumenta progressivamente da 10 a 20°C sino ai 40°C con zolfi fini e da 18 a 20°C con quelli più grossolani, mentre diminuisce con l'aumento dell'umidità relativa dell'ambiente. La sua azione può essere quindi:

- Preventiva: prolunga la dormienza delle spore o inibisce la crescita del tubo germinativo.
- Curativa: blocca lo sviluppo dei filamenti del micelio e la formazione degli austeri.
- Eradicante: si manifesta quando la malattia è insediata e le sue fruttificazioni sono ben visibili.

1.5.7 Lo zolfo nel sistema suolo pianta

Può essere utilizzato anche come elemento nutritivo e ammendante: nell'ambito della nutrizione vegetale lo zolfo è considerato un elemento secondario, importante per la vita di tutte le piante e per la qualità delle produzioni, il fabbisogno di zolfo è inferiore rispetto ai macro-elementi azoto, fosforo e potassio, ma superiore a quello dei microelementi. nel suolo la maggior parte dello zolfo è legato alla sostanza organica, la parte assorbita è quella più attiva cioè quella minerale (Adamo P. 2005). Questo elemento dimostra la sua importanza per le piante nella formazione di molti composti, entra infatti nella composizione di: enzimi, vitamine, stimola l'assorbimento dell'azoto e del fosforo ed è inoltre indispensabile per l'attività di alcuni batteri del suolo, i solfobatteri che ossidano lo zolfo in solfato, rendendolo così disponibile alle colture Tabella 2.

Tabella 2 Classificazione delle colture in base alle esigenze di zolfo.

Contenuto di zolfo nel suolo	Fabbisogno	Tipologia colturale
<i>> 55 kg / ha</i>	<i>Alto</i>	<i>Colza Erba medica Crucifere Mais</i>
<i>> 37 Kg / ha</i>	<i>Medio</i>	<i>Prati Cipolla Aglio Porro</i>
<i>> 11 Kg / ha</i>	<i>Basso</i>	<i>Barbabietola da zucchero Frumento Pisello Fagiolo Carota Lattuga</i>

Lo zolfo elementare è considerato un ammendante economico e di buona riuscita per i suoli salino-sodici (Tarek et al., 2013), così che Kubenkulov et al. (2013) hanno utilizzato zolfo elementare proveniente da raffineria come ammendante di suoli salino-sodici ed hanno ottenuto ottimi risultati. Inoltre, in letteratura sono descritti i benefici dello zolfo per varie colture su suoli salino-sodici quali mais (Manesh et al., 2013), palissandro (Azza et al., 2006), girasole (Zaman et al., 2002), colza (Al-Solimani et al., 2010) e grano (Ali e Aslam, 2005; Ali et al., 2012). Ciò è dovuto non solo alla capacità dello zolfo di migliorare le condizioni fisiche e chimiche del suolo, ma anche perché, abbassando il pH, permette di mobilizzare nutrienti come il fosforo e alcuni micronutrienti che altrimenti risulterebbero meno disponibili. 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 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). In ogni caso, la distribuzione di zolfo è raccomandabile a valori di pH del suolo superiori a 6,6. Nei terreni argillosi: si è vista la sua utilità andando a disgregare le zolle e facilitando la permeabilità dell'acqua, in questo modo c'è un minore impiego di fertilizzanti e conseguentemente nel notevole risparmio in termini di costi di concimazione (El-Shakweer et al., 1998). Correzione di suoli sodici: numerose sperimentazioni testimoniano un notevole miglioramento della qualità dei suoli salini e alcalino-salini con l'utilizzo di zolfo (Hilal e Abd-Elfattah, 1987) che, oltre a favorire un incremento in produzione e qualità delle

colture, è in grado di migliorare le caratteristiche del suolo con effetti positivi sull'accrescimento delle piante (Tandon, 1991; Zhang et al., 1999; Abdou, 2006; El-Tarabily et al., 2006). Lo zolfo è usato per la correzione dei suoli in quanto va a formare acidi. Esso facendo reazione nel suolo con ossigeno e acqua, forma acido solforico H_2SO_4 . Questa reazione avviene attraverso una prima ossidazione dello zolfo a ione solfato, e questo a sua volta si unisce all'acqua del suolo formando acido solforico. L'acido solforico, poi, reagisce con il carbonato di calcio formando gesso. Il solfato di calcio (o gesso) ha l'anione accompagnante che non causa problemi alle caratteristiche del suolo, però è poco solubile e quindi occorrono quantità elevate di acqua per dissolvere la quantità di gesso necessaria ad apportare sufficiente calcio al terreno. Però perché si effettui l'ossidazione dello zolfo, deve essere presente nel suolo un tipo di batterio specifico chiamato Thiobacillus, che agisce come catalizzatore di questo processo. Il fattore limitante di questo batterio è che non sopravvive ad un pH superiore a 8. Questo valore di pH è facilmente riscontrabile in un suolo sodico, ragione per la quale il batterio muore e l'ossidazione dello zolfo avviene in molto tempo. Un'azione che può favorire il processo di ossidazione è impiegare i prodotti denominati "zolfi inoculati", i quali già presentano questo batterio, un'altra azione è applicare al suolo direttamente l'acido solforico o prodotti che liberano in soluzione acido solforico, il quale reagisce velocemente producendo una reazione esotermica che va a demolire la sostanza organica presente nel suolo. (Nelson and Oades, 1998; Garcia et al., 2000). Lo zolfo, in seguito all'ossidazione biologica che avviene grazie all'intervento dei microrganismi edafici, produce H_2SO_4 il quale va poi a reagire con il carbonato di sodio Na_2CO_3 formando il solfato di sodio Na_2SO_4 , la cui solubilità è così elevata da poter facilmente essere allontanato con l'acqua di irrigazione. Allo stesso tempo avviene un abbassamento del pH del suolo per liberazione di protoni H^+ e si ha lo scambio cationico di Na^+ con H^+ sul complesso di scambio. Un altro avvenimento che si ottiene utilizzando lo zolfo in suoli affetti da salinità è la riduzione dell'assorbimento da parte delle piante di Na^+ e Cl^- (Wilson et al., 2000). Altre ricerche hanno dimostrato come l'impiego di polisolfuri di ammonio e di calcio, ovvero forme liquide solforate, porti alla formazione di uno zolfo colloidale che agisce più rapidamente dello zolfo elementare nel suolo, ma è sempre richiesta la presenza del Thiobacillus perché la reazione possa avvenire. Il polisolfuro di ammonio ha anche la capacità di raddoppiare la penetrazione di acqua nel terreno senza manifestare alcun effetto residuale. (The sulfure Institute, USA).

1.6 *Brassica napus* sp.

1.6.1 *Caratteristiche morfologiche e biologiche*

Il Colza (*Brassica napus* L. varietà oleifera D.C.) è una specie erbacea annuale appartenente al gruppo delle piante oleaginose, in particolare alla famiglia delle Cruciferae ed al genere *Brassica*. Si ritiene corretto ipotizzare che le sue origini siano nelle zone temperate dell'Europa, nel bacino del Mediterraneo. L'origine del suo nome è incerta ed è stata fatta risalire a scritture greci o celtici, senza prove totalmente convincenti. Il termine *Brassica* è il nome latino del cavolo descritto da diversi autori, attestato in letteratura a partire da Plauto nel III-II sec. a.. Fin dal medioevo è stata diffusa nell'Europa centro-settentrionale. Al giorno d'oggi la pianta viene coltivata soprattutto in Asia in particolare in Cina e India, Canada ed Europa centrale-meridionale, Italia compresa. Il colza rappresenta attualmente il 90% dell'intera produzione di semi oleosi. L'apparato radicale è fittonante, ma non molto profondo. Il fusto è eretto e ramificato alto fino a circa 1,5 m. Le foglie sono semplici, alterne e sessili. L'infiorescenza è a grappolo e formata da 150 a 200 fiori circa con fioritura scalare. La pianta è autofertile ed entomofila. Il frutto che si sviluppa dal fiore fecondato è una siliqua (frutto secco deiscente). I semi sono piccoli, lisci e sferici, con tegumento di colore bruno rossastro che diventa più scuro col procedere della maturazione. Per quanto concerne la sua biologia, nel clima italiano il ciclo biologico che si rinviene è autunno-primaverile. Seminato tra la fine settembre e i primi di ottobre, emerge dal terreno dopo 10-15 giorni con le due foglie cotiledonari; successivamente emette nuove foglie che formano una rosetta. È proprio questo stadio di massima resistenza al freddo (6-8 foglie, fittone di 15-20 cm e colletto del diametro di 6-7 mm): è importantissimo quindi che le piantine di colza, all'arrivo dei primi freddi invernali, che possiamo individuare nel mese di dicembre, siano sviluppate in una rosetta di 6-8 foglie completamente formate e che l'apice vegetativo sia protetto da numerose altre foglioline in via di formazione. In questo stadio il colza resiste anche a molti gradi sottozero, fino a -15°C, purché non vi siano ristagni d'acqua. Lo zero di vegetazione è invece a 6-8°C. Nel corso dell'inverno, sotto l'azione delle basse temperature (vernalizzazione) avviene il viraggio dell'apice, che cessa di formare foglie per formare gli abbozzi fiorali. È fondamentale dire che le varietà autunnali non entrano nella fase riproduttiva se non sono state sottoposte ad un periodo di vernalizzazione, che si realizza con la permanenza, per almeno 40 giorni, a temperature inferiori a 10°C. La levata inizia nella seconda metà di marzo: alla fine di questo mese il caule è lungo circa 20 Cm ed è già visibile l'infiorescenza principale. Nella prima decade di aprile, nonostante la pianta non abbia terminato la crescita vegetativa, inizia la fioritura: l'accrescimento si arresta in concomitanza con l'antesi dei fiori più alti. Non è raro,

infatti, osservare sulla stessa infiorescenza la presenza contemporanea di fiori in boccio, fiori in antesi e silique. Dopo 30 - 40 giorni dall' avvenuta fecondazione, i semi cominciano a riempirsi di materiali di riserva: il contenuto di olio raggiunge il massimo valore dopo circa 60 giorni. Il seme giunge a maturazione dopo 80 giorni dalla fioritura. Nonostante la fioritura del colza sia molto abbondante, molti fiori, soprattutto quelli fioriti per ultimi, non giungono a produzione; molti ovuli inoltre abortiscono. Ciò è in parte dovuto a condizioni pedoclimatiche sfavorevoli e questo porta in ogni caso ad una riduzione della potenzialità produttiva. Alla maturità delle silique la pianta si presenta in gran parte defogliata e con la parte terminale dello stelo e delle ramificazioni secche (*La biologia delle piante di Raven, Zanichelli; Thomas L. Rost, Terence Murphy, Michael G. Barbour 2013*).

1.6.2 Esigenze pedologiche

Il colza è una pianta microterma: non necessita quindi di temperature elevate per svilupparsi. Questa specie teme periodi siccitosi soprattutto durante le fasi di levata e fioritura, predilige climi temperati, umidi, non troppo soleggiati. La specie, nel complesso, non è particolarmente esigente: predilige terreni profondi, freschi, fertili e leggeri, si adatta a quelli argillosi, calcarei e torbosi, purché ben drenati. Tollera sufficientemente la salinità e il pH del terreno (*La biologia delle piante di Raven, Zanichelli; Thomas L. Rost, Terence Murphy, Michael G. Barbour 2013*).

1.6.3 Tecnica colturale

Nell'avvicendamento il colza ha lo stesso posto del frumento: va bene dopo un rinnovo o una miglioratrice. Non viene mai fatta la mono successione per molteplici problemi, tra i quali i nematodi, si possono anche verificare attacchi di *Phoma lingam*, agente fungino responsabile del cancro del fusto delle Brassicaceae. Particolare attenzione deve essere riservata alla preparazione del letto di semina, poiché i semi sono di dimensioni ridotte. Per prima cosa viene eseguita un'aratura di media profondità (25-30 cm). Può essere buona norma eseguire prima della semina una rullatura. Il periodo per la semina varia in funzione dell'ambiente di coltivazione. In linea generale si opera in modo da far raggiungere alla pianta lo stadio di rosetta al sopraggiungere dei primi freddi. Per quanto riguarda le coltivazioni italiane, la data consigliabile è compresa tra la metà di settembre e quella di ottobre. La semina è effettuata a file continue, distanti 15-20 cm, con 10-12 kg/ha di seme, alla profondità di 2-3 cm, adottando una seminatrice da grano. Con l'impiego di seminatrici pneumatiche di precisione si può ridurre la quantità di semina e adottare una distanza tra le file fino a 45 cm e 2-2,5 cm sulla fila, in maniera da consentire la sarchiatura meccanica (*Agronomia, EdiSES; Paolo Ceccon*

2017). Nelle regioni asciutte dell'Italia centro-settentrionale il colza può avvicinarsi al frumento. Conseguono ottimi risultati dopo leguminose pratensi o da granella. Questa specie ha fabbisogni nutritivi abbastanza contenuti. Alla fine del ciclo la coltura contribuisce ad arricchire il terreno di sostanza organica e di elementi nutritivi con l'abbondante massa dei suoi residui colturali. Inoltre, compiendo buona parte del suo ciclo nei mesi freddi e piovosi, esplora attivamente il terreno, intercettando ed assorbendo i nitrati e contribuendo a limitare il rischio di lisciviazione nelle acque sotterranee. Le concimazioni consigliate sono di 80–120 unità N/ha in un'unica distribuzione alla ripresa vegetativa di fine inverno. Con una fertilizzazione di 50 unità P/ha in presemina a pieno campo è possibile eliminare del tutto la concimazione fosfatica nei terreni ben dotati (P Olsen oltre 20 ppm). Normalmente non necessita di concimazione con potassio. La pianta presenta un seme di dimensioni minute, la profondità di deposizione deve essere necessariamente minima. La raccolta è effettuata quando l'umidità del seme è inferiore al 14 %, in tali condizioni le piante sono secche ed i semi sono neri. La data è compresa, nell'Italia settentrionale, tra la seconda e la terza decade di giugno. Si impiegano mietitrebbie con testata per frumento opportunamente regolate. Le attuali produzioni medie sono dell'ordine di 2,6 t/ha, con punte di oltre 3 t/ha nell'Italia settentrionale. A questo proposito si sottolinea che le rese medie nell'Europa centrale Francia e Germania variano dalle 3 alle 4 t/ha a seconda del clima (Baldoni e Giardini 1986). Il contenuto in olio e la sua composizione variano a seconda delle condizioni ambientali e delle varietà impiegate. I maggiori componenti del seme sono i lipidi (olio), le proteine, i carboidrati ed i glucosinolati. L'olio estratto ha un odore caratteristico, sapore acre poco gradevole, ma dopo aver subito processi di depurazione e raffinazione può essere utilizzato per uso alimentare. La qualità dell'olio è determinata dalla sua composizione in acidi grassi Tabella 3.

Tabella 3 *Composizione acidica media dell'olio di colza in una cv. ricca di acido erucico e in una nuova che ne è quasi priva.*

Acidi grassi	Cultivar ad alto acido erucico	Cultivar a basso acido erucico
<i>Oleico</i>	21,3	65,7
<i>Linoleico</i>	13,5	19,4
<i>Linolenico</i>	8,4	9,6
<i>Erucico</i>	45,5	0,5
<i>Altri</i>	11,3	4,8

1.6.4 Impieghi

Da sempre uno degli utilizzi principali di questa coltura è stato quello alimentare, sia per l'uomo che per gli animali. In particolar modo l'olio che si ricava dai suoi semi, i quali ne contengono una concentrazione variabile tra il 35 e 50%. L'olio di colza viene impiegato sin dal 1200 per alimentare le illuminazioni pubbliche e private delle strade nei paesi del nord Europa. Il suo uso alimentare si affermò nella metà del XIX secolo, ma di lì a poco si diffuse molto scetticismo riguardo la sua salubrità. Infatti, diversi studi dell'epoca riportavano la presenza dell'acido erucico, un acido organico, che è tossico e dannoso per l'uomo specie a livello dell'apparato cardiocircolatorio. Questo portò ad un forte dibattito negli anni Sessanta e settanta che aprì la strada alla creazione di nuove varietà a basso contenuto di questo acido. Sono state quindi sviluppate varietà "doppio zero", con zero acido erucico e basso contenuto in glucosinolati (Adamo P. 2005). Queste nuove cultivar hanno fatto sì che la colza rappresenti oggi a un'importante fonte di olio alimentare. Tra gli utilizzi non alimentari c'è quello come combustibile per autotrazione. Oggi l'olio di colza è usato in molti ambiti e con buon valore commerciale, infatti, opportunamente trattato, può essere trasformato in biodiesel ed utilizzato come biocarburante per i motori Diesel. Durante la Seconda guerra mondiale l'olio di colza ebbe un uso come carburante per veicoli nautici a causa delle difficoltà di reperire carburanti di origine minerale. Alcune varietà di colza sono vendute come verdura, soprattutto nei negozi asiatici. Il colza è inoltre una pianta mellifera in quanto produce molto nettare da cui le api ricavano un miele chiaro, ma pungente, molto apprezzato nell'Europa centrale e settentrionale. Deve essere estratto immediatamente dopo la sua fabbricazione, perché cristallizza rapidamente nel favo rendendo impossibile l'estrazione (*Agronomia, EdiSES; Paolo Ceccon 2017*).

Capitolo 2 SCOPO DELLA TESI

La presente tesi si colloca all'interno di un progetto di ricerca più ampio, iniziato nel 2018, di durata triennale. Il seguente lavoro fa riferimento all'ultimo anno di sperimentazione. L'intento dello studio è quello di verificare la validità di prodotti a base di zolfo applicati su due differenti tipologie di suolo. Tali prodotti possono essere impiegati come sostitutivi di fertilizzanti o come ammendanti, andando a migliorare le caratteristiche fisiche e chimiche di suoli particolarmente difficili per l'attività agricola come quelli definiti salini e alcalini. La sperimentazione è stata condotta con una prova in vaso, utilizzando queste due tipologie di suolo, confrontando suoli di vasi seminati con la specie *Brassica napus* sp., sia in vasi incolti.

Capitolo 3 MATERIALI E METODI

Le analisi condotte si vanno a collocare nel terzo anno di sperimentazione, le prove sono state condotte in vaso su suoli salini e alcalini. Questi sono stati precedentemente caratterizzati sotto il profilo fisico, chimico e mineralogico.

3.1 Analisi fisiche

La caratterizzazione fisica dei suoli (Tabella 4) ha evidenziato che in termini di granulometria il campione prelevato dal sito A1 ha un valore di limo pari al 79% del totale, segue quindi la sabbia con il 19% e l'argilla con solamente l'1%. Per il campione S1 abbiamo una frazione predominante costituita dal limo con il 92%, contro l'8% della sabbia e ancora l'1% di argilla. Questi valori percentuali ottenuti sono stati inseriti in un triangolo della tessitura (U.S. Department of agriculture) ed hanno evidenziato che i campioni A1 ed S1 presentano una classe tessiturale franco limosa.

Tabella 4 *Analisi fisiche*

<i>Suolo</i>	<i>Sabbia TOT</i>	<i>Argilla</i>	<i>Limo</i>	<i>Classe tessiturale</i>
		%		
<i>A1</i>	19	1	80	Franco limoso
	(1)	(1)	(1)	
<i>S1</i>	8	1	91	Limoso
	(1)	(1)	(2)	

3.2 Analisi chimiche

La caratterizzazione chimica dei suoli (Tabella 5) ha evidenziato che gli orizzonti analizzati presentano una variabilità del pH che va da 0,05 a 6,23 dS m⁻¹ e contenuti in carbonio organico molto dissimili. Nel suolo A1 l'elevato pH potrebbe essere indotto dal suo contenuto in calcare, questo campione proviene infatti da una litologia calcarea. Si nota anche un ridotto contenuto di carbonio organico, che potrebbe essere causato da una

gestione agricola non particolarmente virtuosa. I dati del suolo S1 fanno facilmente intuire il fatto che sia un suolo salino, dati i valori di conducibilità elettrica superiore a 4 dSm⁻¹ ed un pH inferiore a 8,5. Questo valore di pH è risultato del fatto che i suoli salini presentano un alto contenuto di sali solubili.

Tabella 5 Analisi chimiche

<i>Suolo</i>	<i>pH</i>	σ	<i>C org</i> <i>umico</i>	<i>TOC</i>
		dS m ⁻¹	g Kg ⁻¹	
<i>A1</i>	8,33 (0,03)	0,44 (0,02)	3,93 (0,00)	6,57 (0,75)
<i>S1</i>	8,09 (0,04)	6,23 (0,06)	6,07 (0,21)	9,75 (0,21)

3.3 Analisi mineralogiche

L'analisi mineralogica ha rilevato picchi per ciascun minerale, vedi Tabella 6, i quali sono stati poi interpretati e per ciascuno è stata effettuata una valutazione semi quantitativa del contenuto in ogni suolo. Si è poi effettuata una rapida analisi microscopica delle sabbie, si è notato che la composizione conteneva elementi esogeni come la presenza di ossidiana, pomice e altri materiali di origine vulcanica. I valori di pH presentati dal suolo A1, infatti, non sono propri di un suolo da litologia calcarea, ma più tendenti al neutro. S1 presenta una mineralogia in cui è presente il gesso, che ha contribuito a determinare valori di conducibilità elettrica più elevati.

Tabella 6 Analisi semi-quantitative del contenuto di minerali nei suoli

A1								
Minerale:	Calcite	Quarzo	Plagioclasti	Argille 2:1	Mica	Dolomite	Caolinite	Serpentino
Quantità	+++(+)	++(+)	+(+)	+	(+)	(+)	Tr.	Tr.
S1								
Minerale	Calcite	Quarzo	Mica	Caolinite	Gesso	Argille 2:1	Albite	Clorite
Quantità	+++	++(+)	+	+	+	+	(+)	Tr.

3.4 Allestimento della prova

La sperimentazione ha previsto l'allestimento di 48 vasi (20 cm di diametro per 15 cm di altezza), contenenti i suoli precedentemente trattati. I vasi sono discriminati sia per la presenza di tipologia di suolo al loro interno, sia per la presenza o meno, dell'essenza vegetale. Per far sì che a ciascun suolo venisse trattato allo stesso modo della volta precedente, è stata effettuata un'etichettatura rispettando la nomenclatura attribuita originalmente Figura 5.

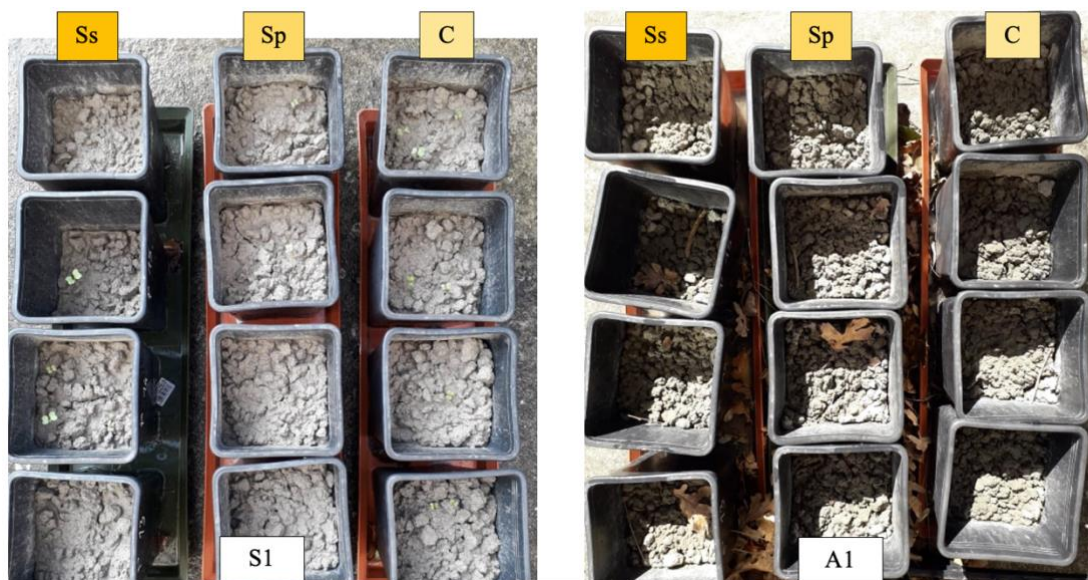


Figura 5 Schema sintetico delle distribuzioni dei trattamenti in vasi contenenti: suolo salino (S1); suolo alcalino (A1)

L'aggiunta di zolfo, in polvere o liquido, è stata di 30 kg ha⁻¹, con successiva irrigazione. I trattamenti effettuati e la quantità distribuite sono riportate in Tabella 7. Questi trattamenti sono stati effettuati il giorno 30 ottobre 2019, dopodiché, rispettando il tempo di latenza, il giorno 6 novembre, dopo aver preparato il "letto di semina", si è proceduto alla disposizione delle sementi del Colza, ponendo un numero di 10 semi per vaso. Successivamente si sarebbe proceduto con un'eradicazione delle piantine, lasciandone solamente una per vaso. Per tutta la durata del ciclo biologico della pianta i vasi sono stati irrigati con circa 200 mL di soluzione nutritiva, costituita da NPK 8-6-6 e di microelementi B, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn. I vasi sono poi stati trasferiti all'esterno per sottoporre le essenze vegetali alle naturali pressioni ambientali di sviluppo. Altri interventi di cui ha necessitato la coltura sono stati: trattamento lumachicida a base di metaldeide, rimozione manuale delle erbe infestanti ed irrigazione durante la fase di levata delle plantule fino a fine ciclo biologico. Nella data del 18 novembre 2019 ogni trattamento presentava almeno un vaso nel quale fosse germinato almeno un seme. Si è riscontrata una frequenza di germinazione più elevata nei vasi contenenti suolo alcalino ed al contrario una frequenza minore in quelli contenenti quello salino.

Tabella 7 Riassunto dei trattamenti distribuiti e la loro sigla identificativa.

<i>Suolo</i>	<i>ID Trt</i>	<i>Descrizione</i>
<i>SI</i>	C	Nessun trattamento
	Sp	30 Kg ha ⁻¹ di zolfo in polvere
	SS	30 kg ha ⁻¹ di zolfo liquido
<i>AI</i>	C	Nessun trattamento
	Sp	30 Kg ha ⁻¹ di zolfo in polvere
	SS	30 kg ha ⁻¹ di zolfo liquido

3.5 Metodologia analitica

3.5.1 Determinazione del pH

Il pH è uno dei parametri fondamentali da conoscere, rappresenta la misura dell'acidità, della neutralità o della basicità nel suolo, o più propriamente, della reazione del suolo. Viene espresso come il logaritmo inverso della concentrazione idrogenionica, più nello specifico dello ione idronio: $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$. Il suo valore dipende soprattutto dalla natura chimica della fase solida del suolo ed in particolare dal numero di siti di scambio, ovvero le cariche superficiali positive o negative, dal grado di saturazione ed infine, dal numero e dalla tipologia delle basi di scambio (K, Mg, Ca, Na) presenti nel suolo. La determinazione è effettuata per via potenziometrica mediante lo strumento pH-metro; il quale è formato da due parti: un dispositivo che riceve, elabora e indica la lettura del dato su di uno schermo digitale e la parte che va invece immersa nel campione liquido, che è formata da un bulbo in vetro. È così chiamato perché la sua parte terminale è formata da vetro permeabile agli ioni H^+ , i quali sono contenuti nel liquido in esame ed entrano in contatto con la soluzione e i cavi metallici all'interno dell'elettrodo stesso, permettendo così una misura di differenza di potenziale in Milli Volt. Il dato viene processato e poi reso visibile sul display del pH-metro direttamente in unità di pH. Questa membrana inferiore semipermeabile è molto sottile e molto sensibile, sui suoi strati superficiali esterni ed interni avviene lo scambio tra gli ioni Na^+ del vetro e gli ioni H^+ delle soluzioni con cui queste superfici sono in contatto. Sulla faccia interna, la soluzione è una soluzione tamponata e isolata dall'ambiente esterno, sulla faccia esterna la soluzione è quella sottoposta a misura. Se quest'ultima è acida si avrà un accumulo di ioni H^+ sullo strato superficiale della membrana, se è basica si avrà un impoverimento di ioni H^+ sullo stato superficiale della membrana. Prima di effettuare una misurazione occorre sempre tarare

lo strumento con appositi liquidi tampone che hanno un pH noto. Uno con un pH 4 (acido) e l'altro con un pH 7 (neutro); così facendo lo strumento andrà a calibrare i valori di guadagno e di offset del circuito amplificatore, affinché il valore fornito dallo strumento coincida con quello letto nelle due soluzioni tampone utilizzate. La procedura da effettuare sui campioni consiste nell'utilizzare una bilancia per pesare 5,00 g di ogni campione, inserendoli ciascuno all'interno di un bacher di plastica con tappo. Va poi effettuata una diluizione aggiungendo in ogni bacher 12,5 ml di acqua distillata (per non modificare il pH originale del campione). I bacher vanno poi collocati su di un agitatore meccanico per due ore. Trascorso questo tempo e tarato il pH-metro (come descritto precedentemente) si può procedere con le singole letture del pH per ogni campione. Si deve inoltre lavare con acqua distillata e asciugare accuratamente il bulbo dopo ogni lettura.

Il pH ha un ruolo molto importante, infatti determina le condizioni di acidità, neutralità o basicità influenzando il comportamento delle reazioni chimiche e quindi modifica processi chimici, biologici, fisici. In particolare, il pH influenza:

- La disponibilità di elementi minerali, il pH va a determinare la biodisponibilità degli elementi della nutrizione vegetale. Ne determina la presenza in forme più o meno solubili. In particolare, ha un ruolo determinante nell'insolubilizzazione del fosforo che è presente sia nei suoli acidi che in quelli ad alcalinità fisiologica, ovvero con presenza di CaCO_3 , formando: fosfati di ferro ed alluminio e forme non solubili di fosfati di tipo apatico. 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. Se si hanno valori estremamente bassi di pH causano un elevato aumento di disponibilità di questi ioni, il quale si traduce in tossicità. Al contrario all'aumentare del pH, la loro concentrazione diminuisce per insolubilizzazione, arrivando a provocare carenza nelle piante, che si identificano sintomatologicamente, come attraverso la comparsa della clorosi fogliare causata da una mancanza di ferro.
- L'attività microbiologica, la maggior parte dei batteri azotofissatori, nitrificanti e decompositori della sostanza organica necessitano di un ambiente sub-acido o leggermente alcalino (pH 6,8-7,2). Un aumento del pH verso l'acidità varierà la composizione microbica del suolo, favorendo lo sviluppo di funghi, diminuendo la biomassa microbica e perciò la disponibilità degli elementi della nutrizione vegetale ed il processo di umificazione.

- La mobilità di specie chimiche tossiche, in particolare un pH acido aumenterà la mobilità, perciò la tossicità dell'alluminio, il quale si accumula nelle parti cellulari delle radici, interrompendo la naturale traslocazione dei nutrienti e riducendo lo stesso sviluppo della radice.

3.5.2 *Determinazione della conducibilità*

Per determinare la salinità di un suolo si procede mediante la misura della conducibilità elettrica (σ), in estratto acquoso di suolo e si esprime in deciSiemens per metro ($\text{dS}\cdot\text{m}^{-1}$) a 25°C . La salinità è definita dalla presenza dei sali solubili, in particolar modo: cloruri, solfati, bicarbonati, carbonati, di calcio, magnesio, sodio e potassio. Un suolo per essere definito salino deve presentare una conducibilità elettrica superiore a 4 dS m^{-1} . Questo valore è stato definito come limite in quanto rappresenta il livello di salinità a cui la crescita e lo sviluppo della maggior parte delle colture di interesse agrario vengono inibite.

Lo strumento utilizzato è il conducimetro, costituito da un circuito di misura che consiste in una coppia di elettrodi posti a distanza nota sul materiale, posizionati all'interno di una sonda cilindrica, sottoposti ad una tensione nota. La misura è effettuata applicando quindi una tensione nota agli elettrodi e misurando la corrente che fluisce. È ovviamente equivalente anche l'applicazione al circuito di una corrente nota con misura della tensione che ne deriva. Il rapporto fra corrente e tensione esprime la conduttanza. Per la determinazione si procede pesando in un bacher 10 g del campione di terra fine, poi vengono aggiunti 200 mL di acqua distillata (rapporto solido-liquido di 1:20). Per omogeneizzare la soluzione il bacher è poi inserito in un apposito agitatore per circa due ore, al termine delle quali vengono lasciate decantare per trenta minuti le particelle terrose. La soluzione viene trasferita in una provetta falcom, nella quale si può facilmente inserire la sonda per la misurazione della conducibilità.

3.5.3 *Analisi mineralogiche*

La tecnica della diffrazione a raggi X è un'analisi molto importante che ci permette di effettuare un'indagine di determinazione della composizione mineralogica del suolo, siano i minerali presenti primari o secondari (minerali argillosi ed ossidi vari). Questa tecnica si basa sull'emissione di un fascio di raggi X, ovvero delle radiazioni che si trovano in quella porzione di spettro magnetico con lunghezza d'onda compresa approssimativamente tra 10 nanometri ed 1 picometro, che va a colpire un minerale. Ogni minerale ha una sua struttura cristallina, stabilita a seconda della posizione ordinata nello spazio, acquisita dagli atomi, delle molecole, che compongono il minerale. I raggi provocano una vibrazione degli elettroni che si trovano negli orbitali degli atomi, i quali comportandosi da dipoli oscillanti emettono una radiazione elettromagnetica di lunghezza d'onda (λ) in tutte le direzioni. Questo fenomeno è noto come diffrazione. Lo strumento è denominato diffrattometro a raggi X ed è costituito da un goniometro, collocato all'interno di una cabina schermata, dove si trovano sia la fonte emissiva delle radiazioni, sia un rivelatore per il conteggio dei raggi X rifratti. Il rivelatore svolge un

ruolo fondamentale: va a trasformare le radiazioni ricevute in impulsi per unità di tempo, che poi amplifica e trasmette all'unità centrale di elaborazione dei dati, dove vengono infine trasformati in spettri di diffrazione.

Il procedimento analitico consiste nel prelevare 10g di suolo da ciascun campione in analisi, questo va poi macinato, con un matraccio da laboratorio in agata, fino ad ottenere una polvere sottile impalpabile. Il campione viene quindi collocato all'interno di un vetrino, nel quale è presente un incavo da colmare. Il vetrino viene poi inserito nel diffrattometro, così da ottenere come risposta un diffrattogramma relativo alla composizione mineralogica del campione.

3.5.4 Carbonio umico

Il carbonio organico è un fattore chiave per numerose differenti funzioni dei suoli e svolge quindi un ruolo fondamentale nel regolare molti fenomeni di rilevanza ambientale, agricola e territoriale. La determinazione del carbonio umico viene effettuata secondo il metodo Walkley e Black, 1934. Questa tecnica prevede che avvenga l'ossidazione del carbonio organico ad anidride carbonica con soluzione di potassio bicromato in presenza di acido solforico. La reazione avviene con una velocità elevata, perchè è agevolata dall'innalzamento della temperatura derivata dalla repentina diluizione dell'acido. A questo punto la quantità di bicromato che non ha reagito con la sostanza organica presente nel campione di suolo in analisi deve essere quantificata mediante titolazione. Per la soluzione titolante si è utilizzato il ferro ammonio solfato, noto come sale di Mohr $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, in presenza di acido fosforico e dell'indicatore difenilammina.

La procedura prevede di utilizzare una quantità variabile di campione inversamente proporzionale alla quantità di carbonio organico che, per esperienza, ci si aspetta, questo per scongiurare la reazione di tutto il bicromato. Dopo aver pesato 0,3 g per ciascun campione, viene aggiunto l'acido. La reazione si blocca con l'aggiunta di 200 mL acqua deionizzata, una volta trascorsi trenta minuti a temperatura ambiente. La quantità di bicromato che non ha reagito viene quindi determinata per titolazione volumetrica. Al contempo si esegue una prova in bianco, ovvero senza la presenza del campione.

3.5.5 Fosforo disponibile

Il Fosforo non è tra gli elementi più abbondanti nella roccia terrestre, ma anche se presente in piccole quantità riveste un ruolo molto importante per la nutrizione delle piante e nei cicli biogeochimici. La caratterizzazione delle forme di fosforo nel suolo è stato oggetto di numerosi studi, nel corso della storia, così da quantificare le esigenze nutritive delle piante. Molti minerali primari contengono fosforo e sono stabili all'alterazione chimica, il più

abbondante è l'apatite: un ortofosfato di calcio, il quale rappresenta la forma principale di fosforo che si libera nel suolo a seguito dell'alterazione delle rocce. Per la determinazione del fosforo disponibile è stato utilizzato il metodo Olsen, 1954. Questa tecnica è applicabile sia nei suoli alcalini, che in quelli acidi e nei suoli con presenza di calcio carbonato. Il fatto che siano presenti nella soluzione circolante gli ioni carbonato, fa sì che venga ridotta l'attività di Ca^{2+} e di Al^{3+} , con conseguente incremento della solubilità del fosforo. Nei suoli calcarei l'aggiunta di ioni carbonato riduce l'attività del Ca^{2+} , il quale precipita come CaCO_3 , in questo modo la solubilità del fosfato di calcio aumenta al diminuire del Ca^{2+} in soluzione. Per quanto riguarda i suoli acidi o neutri, la solubilità dei fosfati di alluminio e di ferro, presenti come minerali di strengite e variscite, aumenta con l'aumentare del pH che determina la precipitazione dell' Al^{3+} e del Fe^{3+} sotto forma di ossidi. Nei suoli acidi la presenza del tampone carbonato determina valori di pH compresi tra 6 e 7 dove il fosforo è presente in uguale quantità nelle due forme H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} .

La misurazione di fosforo è effettuata tramite una spettrofotometria con il complesso solfo molibdico e con l'aggiunta di acido ascorbico. Il procedimento prevede di trasferire 2 g di campione di suolo in un bacher plastico da 100 mL, dove vengono aggiunti 50 mL di soluzione estraente di sodio bicarbonato a pH 8.5. Il Bacher viene poi sottoposto ad agitazione per trenta minuti, al termine dei quali si effettua una filtrazione della soluzione e si raccoglie il filtrato inserendolo poi in contenitori di materiale plastico muniti di tappo. In parallelo, si porta avanti, la prova in bianco, eseguendo le stesse modalità operative, ma omettendo il campione suolo. Dopodiché, vengono prelevati 10 mL del filtrato e dalla prova in bianco, questi vengono posti in due matracci tarati da 50 mL aggiungendo gradualmente 1 mL di acido solforico. I due matracci vengono girati fino al termine dell'effervescenza, a questo punto vengono aggiunti 30 mL di reagente colorimetrico e si porta a volume la soluzione con acqua deionizzata. Infine, dopo aver lasciato a riposo i campioni per 60 minuti, si può eseguire la lettura utilizzando lo spettrofotometro con l'estinzione della soluzione colorata a 700 nm in cuvetta da 20 mm di cammino ottico contro la prova in bianco. Per quantificare il contenuto di fosforo disponibile viene preparata la curva di taratura sottoponendo alla stessa procedura 10 mL di ciascuna soluzione standard. Il contenuto in fosforo assimilabile viene espresso come mg kg^{-1} , 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 esterne, espresso in litri (0,05);

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

Capitolo 4 RISULTATI E DISCUSSIONI

4.1 Analisi chimiche

Tabella 8 *Principali proprietà chimiche del suolo senza trattamento o trattato con zolfo liquido o in polvere. I numeri fra parentesi sono deviazioni standard (n=3). Le lettere lungo la colonna indicano le differenze significative.*

Suolo	Tipo	Trt	pH	Conducibilità elettrica	OC	P _{av}	
				dS m ⁻¹	g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	
S1	NP	C	7.63 ^a	2.25 ^a	5,95	14.70 ^a	
			(0.04)	(0.05)	(1,19)	(1.01)	
			Sp	7.50 ^b	2.34 ^a	6,70	12.87 ^a
				(0.04)	(0.04)	(0,95)	(1.58)
			Ss	7.61 ^a	2.37 ^a	7,34	14.49 ^a
				(0.07)	(0.08)	(1,43)	(1.04)
		P	C	7.58 ^a	2.13 ^a	7,45	18.04 ^a
	(0.12)			(0.10)	(0,17)	(1.71)	
	Sp			7.42 ^b	2.24 ^a	6,21	16.58 ^a
			(0.02)	(0.02)	(2,18)	(1.31)	
		Ss	7.63 ^a	2.19 ^a	7,23	16.39 ^a	
			(0.04)	(0.03)	(1,03)	(0.69)	
A1	NP	C	8.35 ^a	0.35 ^b	5,31	17.57 ^a	
			(0.10)	(0.01)	(1,62)	(2.07)	
			Sp	7.78 ^c	1.23 ^a	6,46	16.29 ^a
				(0.02)	(0.02)	(0,89)	(1.10)
			Ss	8.22 ^b	0.44 ^b	5,63	10.89 ^b
				(0.12)	(0.05)	(0,81)	(3.93)
		P	C	8.30 ^a	0.41 ^b	4,9	17.47 ^a
	(0.04)			(0.03)	(1,39)	(1.97)	
	Sp			7.85 ^b	1.42 ^a	6,16	17.07 ^a
			(0.42)	(1.07)	(0,31)	(1.58)	
		Ss	8.02 ^b	0.83 ^{ab}	6,27	19.11 ^a	
			(0.02)	(0.03)	(0,21)	(2.50)	

In questa terza fase della sperimentazione sono state applicate al suolo delle dosi di zolfo definite “di mantenimento” così da determinare se suoli, di diversa natura, possano o meno, mantenere le caratteristiche pedologiche acquisite con trattamenti precedenti.

I dati relativi alla sperimentazione sono riportati in Tabella 8. I risultati ottenuti dalle repliche sono stati analizzati mediante ANOVA e successivo Tukey’s Honest Significant Difference (HSD) test per individuare le differenze significative fra trattamenti ($P < 0.05$) con il software R. Osservando il loro andamento, possiamo dire che il pH, nei suoli salini, varia da un valore di 7,4 a 7,6, con risultati leggermente più elevati per i campioni senza la pianta. La stessa tendenza di aumento del pH nei suoli senza pianta la troviamo anche per i suoli alcalini, in cui il pH ha valori più elevati, variabili da 7,7 a 8,35 riconducibili alla naturale genesi del suolo. Il campione con suolo alcalino senza pianta, trattato con zolfo in polvere è quello nel quale si è osservato un abbassamento del pH significativo, con una riduzione di circa lo 0,5 rispetto al trattamento di controllo. Il trattamento con zolfo liquido ha invece provocato un effetto intermedio tra il controllo e lo zolfo in polvere.

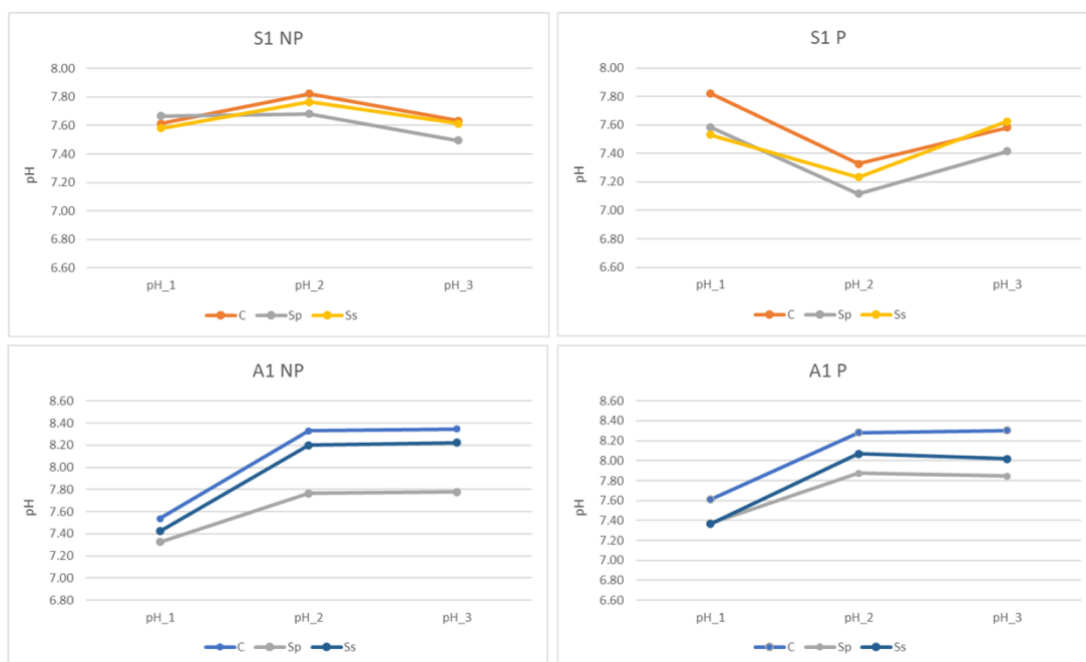


Figura 6 Andamento del pH nelle tre annualità sperimentali, suddiviso in base al trattamento, al tipo di suolo e alla presenza o assenza della pianta.

Il trattamento più efficace risulta quindi essere quello con lo zolfo in polvere, probabilmente perchè per sua natura lo zolfo in stato polverulento è meno reattivo; quindi, ha un rilascio di acido solforico che perdura maggiormente rispetto allo zolfo liquido, che ha caratteristiche fortemente più acide, ma di più breve durata. Inoltre, il particolato di zolfo

rilasciato è più fine, perciò più facilmente ossidato, senza lasciare un impatto permanente sul suolo.

L'effetto dell'abbassamento del pH era atteso nei trattamenti a base di zolfo ripetuti per un periodo di tempo più lungo. L'effetto dei trattamenti è lievemente maggiore nei vasi con le piante, probabilmente ciò è dovuto dalla loro attività radicale. Osservando il grafico in Figura 6, dove sono riassunti gli effetti dei trattamenti sul pH del suolo durante i tre anni di sperimentazione, possiamo dedurre che il trattamento con zolfo liquido ha generalmente un effetto sul pH intermedio tra il valore del controllo e quello del campione trattato con lo zolfo in polvere. Determina inoltre un effetto più limitato nel suolo salino e più marcato in quello alcalino.

Riguardo la conducibilità elettrica, nei suoli salini, non ha subito variazioni in seguito ai trattamenti. La riduzione della concentrazione dei sali è determinata dal fatto che il campione è in un sistema aperto, ovvero subisce un dilavamento dei sali sia da parte delle piogge meteoriche sia dall'acqua d'irrigazione, e delimitato, in quanto si tratta di una prova condotta in vaso, che non permette il ricostituirsi di determinate dinamiche che avverrebbero naturalmente. I valori della conducibilità nei suoli alcalini, trattati con lo zolfo in polvere (Sp), appaiono maggiori rispetto ai trattamenti con controllo e zolfo liquido (Ss). Da questo ne consegue una maggiore disponibilità di nutrienti per la pianta, che però non determina un effetto visibile nel suo sviluppo Figura 7. I dati ottenuti dalla rilevazione del carbonio organico mostrano come questo non vari a seconda dei trattamenti effettuati, in entrambe le tipologie di suolo sia con che senza pianta. Sarebbe stata plausibile un'alterazione del suo livello nei vasi contenenti le piante, data la loro attività radicale.

Per il fosforo assimilabile non si notano grandi variazioni, non ci sono differenze significative nella media, ad eccezione del dato nei suoli salini con zolfo in polvere (Sp), con il valore 12,87; questo significa che il trattamento con zolfo in polvere (Sp), sul suolo salino senza pianta, ha abbassato il pH ed il fosforo disponibile risulta essere ridotto.

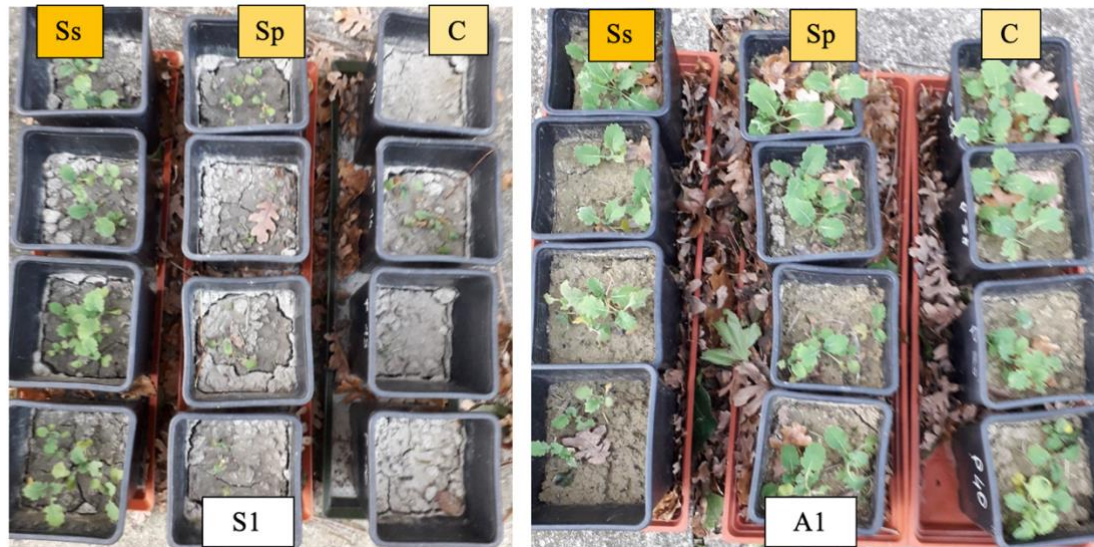


Figura 7 Sviluppo delle piante di colza in base ai trattamenti su suolo salino (S1) e alcalino (A1).

4.2 Analisi mineralogiche

Dopo aver portato a termine l'analisi mineralogica, sono stati valutati i picchi presenti nei grafici e ciascuno è stato sottoposto ad interpretazione e valutazione semi-quantitativa del proprio contenuto nel suolo Tabella 9 Analisi mineralogiche Tabella 9. Quello che ne deriva è che i trattamenti non siano stati determinanti ad un livello tale da poter portare a delle differenze, a livello mineralogico, tra i suoli in esame. Leggere disuguaglianze però si riscontrano, sia nei suoli con pianta che senza, soprattutto a livello di contenuto in mica, gesso, albite e calcite. Possiamo verificare, confrontando i campioni in cui è stato effettuato il trattamento, con i controlli che ne sono privi, che dove è stato aggiunto lo zolfo si sia formato più gesso. Questo era un risultato atteso, imputa alla presenza di calcio nei suoli alcalini, che avrebbe favorito la formazione del solfato di calcio. Questo processo può essere osservato nel campione A1, in cui dopo il trattamento con zolfo in polvere (Sp), si ha una riduzione dei minerali argillosi e la comparsa del gesso. Per quanto riguarda il quarzo, difficilmente alterabile, questo presenta una concentrazione costante in tutti i campioni in analisi. Diversamente il serpentino, nei suoli alcalini con e senza pianta, rimane presente solo in tracce. Possiamo dire che i trattamenti condotti durante gli anni del progetto, non sono sufficienti ad indurre delle variazioni mineralogiche importanti, proprio a causa della sua breve durata.

Tabella 9 Analisi mineralogiche

A1 NP										
Minerale	Minerali Argillosi	Mica	Gesso	Serpentino	Plagioclas	Quarzo	Albite	Calcite	Dolomite	Caolinite
Quantità										
C	+(+)	+	-	(+)	(+)	+(+)	+	+++	(+)	(+)
Sp	(+)	+	+(+)	tr	(+)	+	+	+++	(+)	(+)
Ss	+(+)	+(+)	+	tr	(+)	+	(+)	+++	(+)	(+)
A1 P										
Minerale	Minerali Argillosi	Mica	Gesso	Serpentino	Plagioclas	Quarzo	Albite	Calcite	Dolomite	Caolinite
Quantità										
C	+(+)	+	-	tr	tr	+(+)	+	+++	(+)	+
Sp	+	+	+	tr	tr	+	+	+++	(+)	+
Ss	+(+)	+	-	tr	tr	+	+	+++	(+)	+
			+=~10%	(+)=~5%	tr = tracce					
S1 NP										
Minerale	Minerali Argillosi	Mica	Gesso	Caolinite	Clorite	Quarzo	Albite	Calcite	Dolomite	
Quantità										
C	(+)	+	++	+	tr	+(+)	+	++(+)	(+)	
Sp	(+)	+	+(+)	+	tr	+(+)	+	+++	(+)	
Ss	(+)	+	+	+	tr	+(+)	+(+)	+++	(+)	
S1 P										
Minerale	Minerali Argillosi	Mica	Gesso	Caolinite	Clorite	Quarzo	Albite	Calcite	Dolomite	
Quantità										
C	(+)	+	+(+)	+	tr	+(+)	+	+++	(+)	
Sp	(+)	+	++(+)	+	tr	+(+)	+	++	(+)	
Ss	(+)	+(+)	++	+	tr	+(+)	(+)	++(+)	(+)	
			+=~10%	(+)=~5%	tr = tracce					

Capitolo 5 CONCLUSIONI

Il suolo è una risorsa fondamentale, oltre che a livello ambientale, anche a quello sociale ed economico. Fornisce una serie di servizi ecosistemici che consentono lo svolgimento delle attività umane. Ed è una risorsa non rinnovabile per sua natura, essendo necessari migliaia di anni per formarne pochi centimetri. È necessario quindi limitare il suo consumo e tutelarlo dalle molteplici minacce che lo affliggono. Le analisi condotte in questo lavoro di tesi rappresentano una delle fasi sperimentali di un progetto di ricerca più ampio nato con lo scopo di cercare una soluzione per controllare una delle minacce più gravi cioè quella della salinizzazione del suolo. Lo si è fatto testando dei prodotti sperimentali a base di zolfo con un formulato liquido ed uno in polvere, che potrebbero essere impiegati in ambito agricolo sotto forma di fertilizzanti o ammendanti, le prove sono state condotte in vaso, per il comportamento di questi prodotti sia in presenza che in assenza di una coltura, rappresentata dal colza (*Brassica napus* L., 1753) su di un suolo salino e uno alcalino. Al termine delle sperimentazioni abbiamo osservato diverse conoscenze sull'effetto di questi prodotti. Osservando i dati sembra che il trattamento induca una lieve variazione nelle caratteristiche chimiche come il pH, in particolare con un effetto maggiormente espresso nei vasi con la presenza della pianta. Questo è attribuibile anche alla loro attività radicale e alle simbiosi che esse instaurano con i microrganismi edafici. Quello che ci si attendeva era un abbassamento di pH nel lungo periodo, con trattamenti ripetuti nel tempo. Possiamo dire che i prodotti testati hanno dimostrato una loro attività, ma i risultati avuti non hanno pienamente soddisfatto le aspettative. Va considerato però che la quantità di zolfo distribuita è comparabile a quella che se ne utilizza come ammendante o fertilizzante e non come correttivo, come invece avrebbe richiesto un suolo con una salinità elevata come S1.

Nel complesso lo zolfo in polvere ha avuto un'azione maggiore in tutti i casi d'analisi, rispetto a quello determinata dallo zolfo liquido, che sembra essere più labile, provocando degli effetti intermedi tra il controllo e il trattamento con zolfo in polvere in tutti e due i suoli investigati (a livello di pH). Anche per quanto riguarda la conducibilità, questa si è vista aumentare nei suoli alcalini trattati con lo zolfo in polvere, perciò possiamo immaginare che ci sia stato un aumento della disponibilità in elementi nutritivi per la pianta, anche se questo

non ha determinato degli effetti visibili con un maggiore sviluppo nelle piante. Un fattore negativo che si è osservato riguardo lo zolfo in polvere, nei suoli salini senza coltura, è che questo ha determinato una riduzione del pH con conseguente riduzione del fosforo disponibile. Per altri fattori in analisi come la mineralogia possiamo solamente dire che data la breve durata del progetto, in cui sono stati effettuati i trattamenti, non si riscontrano variazioni importanti, ad eccezione di una maggiore produzione di gesso per entrambi i due prodotti, effetto che era già stato ipotizzato. Alla luce di quanto osservato si è ritenuto di considerare il prodotto non proprio efficace e di monitorarlo in dosi maggiori in pieno campo.

Capitolo 6 *SITOGRAFIA*

- <https://www.minambiente.it/>
- <https://www.mite.gov.it>
- <https://www.ilsole24ore.com/>
- <https://europa.eu.it>
- <http://www.ismea.it/>
- <https://www.openpolis.it>
- <https://www.regione.marche.it>
- <https://www.regione.emilia-romagna.it>
- <https://www.slowfood.it>
- <https://www.politicheagricole.it>
- <https://www.crea.gov.it>
- <https://www.fao.org>
- <http://www.lipu.it/>
- <https://www.legambiente.it>
- <https://feder.bio.it>
- <https://www.psrn.it>
- <https://www.cambialaterra.it>
- <https://ec.europa.eu/european-green-deal.it>
- <https://www.wwf.it>
- <https://www.cesarweb.com>
- <https://www.arpa.veneto.it/>
- <https://www.suoloesalute.it>
- <https://www.treccani.it>
- <https://www.isprambiente.gov.it>
- <https://www.isde.it>
- <https://resoilfoundation.org>
- <https://www.reterurale.it>

Capitolo 7 BIBLIOGRAFIA

- *La biologia delle piante di Raven, Zanichelli; Thomas L. Rost, Terence Murphy, Michael G. Barbour 2013.*
- *Brock biologia dei microrganismi, Pearson; David A. Stahl, Michael T. Madigan, John M. Martinko 2016.*
- *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.*
- *Abdou S.A., 2006. Effect of applied elemental sulfur and sulfur-oxidizing bacteria (Paracoccus versutus) into calcareous sandy soils on the availability of native and applied phosphorus and some micronutrients. The 18th World Congress of Soil Science, July 9-15, 2006, Philadelphia, Pennsylvania, USA.*
- *Ali A., Arshadullah M., Hyder S.I., Mahmood M.A., 2012. Effect of different levels of sulfur on the productivity of wheat in a saline sodic soil. Soil and Environment, 31(1): 91-95.*
- *Ali Y., Aslam Z., 2005. Use of environmental friendly fertilizers in saline and saline sodic soils. IJEST, 2 (1): 97-98.*
- *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., Zaghloul 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.*
- *Baffi C., Nassisi A., 2015. Salinità. In, Colombo C.M., Miano T. (Eds.), Metodi di Analisi Chimica del Suolo, 139-184.*

- *Brasini S., Tassinari F., Tassinari G.; Marketing e pubblicità; 1993; Il Mulino; Bologna*
- *Choudhary O.P., Josan A.S., Bajwa M.S., Kapur M.L., 2004. Effect of sustained sodic and saline-sodic irrigation and application of gypsum and farmyard manure on yield and quality of sugarcane under semi-arid conditions. Field Crops Research, 87: 103-116.*
- *Ciavatta C., Antisari L.V., Sequi P., 1989. Determinations of organic carbon in soils and fertilizers. Commun. In Soil Sci. Plant Anal. 20: 759-773.*
- *Chimica del suolo, Pàtron editore; Paolo Sequi 2006.*
- *Chimica e fertilità del suolo, Edagricole; Pietro Violante 2013.*
- *Factors of Soil Formation; Jenny H. 1941.*
- *Agronomia, EdiSES; Paolo Ceccon 2017.*
- *Apat, Anna Luise*
- *ISPRA, Perini L.*
- *Daliakopoulos I.N., Tsanis I.K., Kourgialas N.N., Varouchakis A.E., Karatzas G.P., Ritsema C.J., 2016. The threat of soil salinity: A European scale review. Science of the Total Environment, 573: 727-739.*
- *Dazzi C., (2007), La salinizzazione. Il Suolo, la radice della vita. APAT, Agenzia per la Protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici.*
- *Dazzi C., Lo Papa G., 2013. Soil Threats. In Costantini E.A.C. e Dazzi C. (Eds.), Soils of Italy. World Soils Book Series. Springer, Dordrecht.*
- *El-Shakweer, M.H.A., El-Sayad, E.A., Ejes, M.S.A., 1998. Soil and plant analysis as a guide for interpretation of the improvement efficiency of organic conditioners added to different soils in Egypt. Communications in Soil Science and Plant Analysis 29, 2067–2088.*
- *El-Tarabily K.A., Abdou A.S., Maher E.S., Satoshi M., 2006. Isolation and characterization of sulfuroxidizing bacteria, including strains of Rhizobium, from calcareous sandy soils and their effects on nutrient uptake and growth of maize (Zea mays L.). Australian Journal of Agricultural Research, 57(1): 101-111.*
- *F.A.O e A.G.L., 2000a. Extent and causes of salt-affect soil in participating countries. In Global Network on Integrated Soil Management for Sustainable Use of Salt-affected Soils. Land and Plant Nutrition management Service. Food and Agriculture Organization of United Nations/Land and Water Development Division.*

- F.A.O e A.G.L., 2000b. *Introduction. In Global Network on Integrated Soil Management for Sustainable Use of Salt-affected Soils. Land and Plant Nutrition management Service. Food and Agriculture Organization of United Nations/Land and Water Development Division.*
- F.A.O e A.G.L., 2000c. *Saline soil. Prosoil-Problem Soil Database. Food and Agriculture Organization of United Nations/Land and Water Development Division.*
- Feizi M., Hajabbasi M.A., Mostafazadeh-Fard B., 2010. *Saline irrigation water management strategies for better yield of safflower (Carthamus tinctorius L.) in an arid region. Australian Journal of Crop Science, 4(6): 408-414.*
- Fischer R.A., Byerlee D., Edmeades G.O., 2010. *Can technology deliver on the yield challenge to 2050? Expert Meeting on How to feed the World in 2050. Food and Agriculture Organization of the United Nations Economic and Social Development Department.*
- Garcia, C., Hernandez, T., Pascual, J.A., Moreno, J.L., Ros, M., 2000. *Microbial activity in soils of SE Spain exposed to degradation and desertification processes. Strategies for their rehabilitation. In: Garcia, C., Hernandez, M.T. (Eds.), Research and Perspectives of Soil Enzymology in Spain. CEBAS-CSIC, Spain, pp. 93–143.*
- Giardini L. (1986). *Agronomia generale, 3ª edizione. Pàtron, Bologna.*
- Gili A., Frosini B.V., Zanardi G. e Zenga M.; *Variability and concentration, in: Italian contribution to the methodology of statistic; 1987; Cleup; Padova*
- Giordano A. *Pedologia. Edizioni UTET, Torino, 1999.*
- Gisotti G. *Principi di geopedologia. Edizioni Calderini, Bologna, 1988.*
-
- *Declino del suolo e stanchezza del terreno, Pitagora editrice Bologna; Franco Zucconi 2003.*
- *Patologia vegetale, Elsevier; George N. Agrios 2004.*
- *Analisi del suolo, EAI; Pascal Komezusenge 2020.*
- Heanes D.L., 1984. *Determination of total organic-C in soil by q improved chromic acid digestion and spectrophotometric procedure. Comm. In Soil Sci. Plant Anal. 15:1191-1213.*

- Hilal M.H., Abd-Elfattah A., 1987. *Effect of CaCO₃ and clay content of alkaline soils in their response to added sulphur. Sulfur in Agriculture, 11: 15-19.*
- 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.*
- Kaya, C., Kirnak, H., Higgs, D., 2001. *Enhancement of growth and normal growth parameters by foliar application of potassium and phosphorus in tomato cultivars grown at high (NaCl) salinity. Journal of Plant Nutrition 24, 357–367.*
- Kubenkulov K., Naushabayev A., Hopkins D., 2013. *Reclamation efficiency of elemental sulfur on the soda saline soil. World Applied Science Journal, 23(9): 1245-1252.*
- M. Cremaschi, G. Rodolfi. *Il suolo - Pedologia nelle scienze della Terra e nella valutazione del territorio. La Nuova Italia Scientifica, Roma, 1991.*
- Magaldi D., G.A. Ferrari. *Conoscere il suolo - Introduzione alla pedologia. ETAS libri edizioni, Milano, 1984.*
- 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.*
- Marzadori C., Ciavatta C., 2015. *Reazione del suolo. In: In: Metodi di analisi chimica del suolo. Colombo et Miano, Cap.4 pp.120-30.*
- 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.*
- Miano T.M., Senesi N., 2005. *Capitolo 7. Sostanza Organica e ciclo del Carbonio. In: "Fondamenti di Chimica del Suolo" (SequiP., coord.), Patron Editore, Bologna, pp-205-227.*
- Montanarella L., 2007. *Trends in land degradation in Europe. Climate and Land Degradation. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 83-104.*

- Nelson D.W., Sommers L.E., 1996. *Total Carbon, organic carbon and organic matter*. Sparks and al. (ed). Part 3: *Chemical Methods*. SSSA, Wisconsin USA.
- Nelson, P.N., Oades, J.M., 1998. *Organic matter, sodicity and soil structure*. In: Sumner, M.E., Naidu, R. (Eds.), *Sodic Soils: Distribution, Processes, Management and Environmental Consequences*. Oxford University Press, New York, USA, pp. 51–75.
- Qadir M., Oster J.D., Schubert S., Noble A.D., Sahrawat K.L., 2007. *Phytoremediation of sodic and saline-sodic soils*. *Advances in Agronomy*, 96: 197-247.
- R. Barbucci, A. Sabatini, P. Dapporto *tavola periodica e proprietà degli elementi*, Firenze, Edizioni V. Morelli, 1998. (archiviato dall'url originale il 22 ottobre 2010).
- Rao C.R.; *Diversity: its measurement, decomposition, apportionment and analysis*; 1982; *Sankhya* vol. 44 serie A pagg 1-12.
- Rengasamy P., 2006. *World salinization with emphasis on Australia*. *J. Exp. Bot.* 57: 1017-1023.
- Rengasamy P., 2010. *Soil processes affecting crop production in salt affected soils*. *Functional Plant Biology*, 37(7): 613-620.
- Rice R.W., Gilbert R.A., Lentini R.S., 2006. *Nutritional requirements for Florida sugarcane*. UF-IFAS Extension SS-AGR-228 Gainesville, FL: University of Florida.
- Sanesi G. *Elementi di pedologia, I suoli, loro proprietà, gestione e relazioni con l'ambiente*. Bologna, Calderini Edagricole, 2000.
- Schueneman T.J., 2001. *Characterization of sulfur sources in the EAA*. *Soil and Crop Science Society of Florida Proceedings*, 60: 49-52.
- Schulte E.E., Hopkins B.G., 1996. *Estimation of soil organic matter by weight loss-on-ignition*. In *Soil Organic Matter: Analysis and Interpretation*. SSSA Special Publication n.46. Wisconsin, USA.
- Senesi N., Miano T.M., 2005. *Capitolo I. Fasi solide*. In: "Fondamenti di Chimica del Suolo" (Sequi P., coord.), Patron Editore, Bologna, pp.55-93
- Singh K., 2015. *Microbial and enzymes activities of saline and sodic soils*. *Land Degradation and Development*. 26: 706-718.

- *Soil Survey Staff 1999, Soil Taxonomy. A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys, 2nd edition. Agricultural Handbook 436, Natural Resources Conservation Service, USDA, Washington DC, USA, pp. 869*
- *Springer U., Klee J., 1954. Prüfung der Leistungsfähigkeit von einigen wichtigeren verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs mittels Chormschwefelsaure sowie Vorschlag einer neun Schnellmethode. Z. Pflanzenernahr. Dung Bodenk 64:1-26*
- *Tandon H.L.S., 1991. Sulfur research and agricultural production in India. 3rd Ed. The Sulphur Institute, Washington, D.C. USA., 140 pp.*
- *Metodi di analisi mineralogica del suolo; Adamo P. 2005.*
- *Elementi di pedologia; Sanesi G. 2000.*
- *Keys to Soil Taxonomy, Soil Survey Staff 2010.*