



Università
Ca'Foscari
Venezia

Corso di Dottorato di ricerca
in Scienze Ambientali
ciclo XXXI

TESI DI RICERCA

**DAL SUOLO ALLA TAVOLA: ELEMENTI
PER LA TRACCIABILITÀ DI PRODOTTI
DELLA FILIERA AGROALIMENTARE**

SSD: GEO/08

Coordinatore del dottorato:

Chiar.mo Prof. Bruno Pavoni

Supervisore:

Prof. Giancarlo Rampazzo

Co-supervisore:

Prof.ssa Barbara Stenni

Dottorando:

Alba Gallo

Matricola 956241

Anno Accademico 2017-2018

*Everybody knows
where meat comes.
It comes from
the store
(cit. K. Haring)*

Indice

1	Introduzione	11
1.1	Scopo della ricerca	12
2	Tracciabilità alimentare	15
2.1	Tecniche per la tracciabilità	15
2.1.1	Tracciabilità analitica	16
2.1.2	Tracciabilità genetica	18
2.1.3	Etichettatura	19
2.1.4	Marchi di qualità	20
2.2	Regolamenti	21
3	Radicchio rosso di Treviso	23
3.1	Radicchio rosso di Treviso tardivo	26
3.2	Radicchio rosso di Treviso precoce	26
4	Materiali e Metodi	29
4.1	Inquadramento area di studio	29
4.1.1	Merlengo di Ponzano Veneto	30
4.1.2	Piombino Dese	31
4.1.3	Salvatronda	32
4.2	Campionamenti	33
4.2.1	Suolo	33
4.2.2	Radicchio rosso	35
4.2.3	Concimi e diserbante	36
4.2.4	Acqua	38
4.3	Metodologie di analisi	42
4.3.1	Preparazione dei campioni	42
4.3.2	Analisi pedologiche	45
4.3.3	Analisi chimiche	45
4.3.4	Analisi isotopiche	51
4.4	Analisi statistica	55
5	Risultati e discussioni	57
5.1	Analisi pedologiche	57
5.2	Analisi chimiche	59

5.2.1	Suolo	59
5.2.2	Confronto tra radicchio rosso metà sviluppo e pronto	64
5.2.3	Relazione tra radicchio rosso tardivo-processo imbianchimento	68
5.2.4	Influenza delle acque campionate	69
5.3	Analisi isotopiche	70
5.3.1	Isotopi stabili degli elementi leggeri	70
5.3.2	Rapporto isotopico dello Sr	76
5.4	Analisi statistica	77
5.4.1	Suolo	78
5.4.2	Radicchio rosso pronto	87
6	Conclusioni	97
	Allegati	100
1	Schede delle proprietà dei concimi	101
2	Schede degli standard internazionali	111
	Bibliografia	125

Elenco delle figure

3.1	Le nozze di Cana di Leandro da Ponte	23
3.2	Radicchio rosso di Treviso nelle tipologie precoce e tardivo	24
3.3	Logo del Consorzio di tutela del radicchio rosso di Treviso e radicchio variegato di Castelfranco IGP	24
3.4	Sigillo di designazione I.G.P. e logo del radicchio rosso di Treviso I.G.P.	25
4.1	Inquadramento geografico delle aziende oggetto di studio	29
4.2	Inquadramento pedologico dei campi dell'azienda IGP	30
4.3	Inquadramento pedologico dei campi dell'azienda non IGP: comune di Piombino Dese	31
4.4	Inquadramento pedologico dei campi dell'azienda non IGP: frazione di Salvatronda	32
4.5	Punti di campionamento di suolo nel campo coltivato a radicchio rosso di Treviso tardivo e precoce per l'azienda IGP	33
4.6	Punti di campionamento di suolo nel campo coltivato a radicchio rosso precoce e tardivo per l'azienda no IGP	34
4.7	Punti di campionamento di radicchio rosso per entrambe le aziende	35
4.8	Concimazione dell'azienda no IGP	37
4.9	Punti di posizionamento dei pluviometri e i pluviometri di entrambe le aziende	38
4.10	Punti di campionamento di canali e pozzi di entrambe le aziende	39
4.11	Microonde utilizzato in questo studio della Milestone modello Ethos 1600	43
4.12	Sistema prepFAST-MC TM	44
4.13	ICP-MS utilizzati in questo studio per determinare le concentrazioni totali e biodisponibili nelle matrici analizzate in questo studio	46
4.14	ICP-OES utilizzato per determinare la concentrazione degli elementi nelle matrici analizzate in questo studio (Optima TM 5300 DV, PerkinElmer)	49
4.15	IRMS e TC/EA utilizzati per determinare i rapporti isotopici di D/H e ¹⁸ O/ ¹⁶ O nei campioni di radicchio rosso	52
4.16	IRMS utilizzato per determinare $\delta^{2}\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ nei campioni di acqua	52
4.17	IRMS ed EA utilizzati per determinare $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{34}\text{S}$ nei campioni di radicchio rosso, concimi e diserbante	53
4.18	Range dei valori δ di O, H, C, N, S e del rapporto isotopico di ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	54
4.19	Multicollettore accoppiato induttivamente con uno spettrometro di massa utilizzati per determinare il rapporto isotopico di ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	55

5.1	Risultati delle analisi pedologiche inerenti i suoli coltivati a radicchio rosso precoce	57
5.2	Risultati delle analisi pedologiche inerenti i suoli coltivati a radicchio rosso tardivo	58
5.3	Risultati delle analisi chimiche dei suoli coltivati a radicchio rosso precoce	60
5.4	Risultati delle analisi chimiche dei suoli coltivati a radicchio rosso tardivo	61
5.5	Confronto tra i risultati delle analisi chimiche dei suoli coltivati a radicchio rosso precoce, concimi e diserbante	62
5.6	Risultati delle analisi chimiche dei suoli coltivati a radicchio rosso tardivo	63
5.7	Differenze tra i campioni di radici del radicchio rosso tardivo	65
5.8	Differenze tra i campioni di foglie del radicchio rosso tardivo	66
5.9	Differenze tra i campioni di radici del radicchio rosso precoce	67
5.10	Differenze tra i campioni di radici del radicchio rosso precoce	67
5.11	Influenza del processo di imbianchimento sul radicchio rosso tardivo	68
5.12	Concentrazioni degli elementi chimici determinate nei campioni di acque per il radicchio rosso precoce	70
5.13	Concentrazioni degli elementi chimici determinate nei campioni di acque per il radicchio rosso tardivo	71
5.14	Valori dei rapporti tra isotopi stabili leggeri (N, S e C) determinati nei concimi e diserbante	72
5.15	Valori dei rapporti tra isotopi stabili leggeri (N e C) determinati nei campioni di suolo	73
5.16	Valori dei rapporti isotopici degli elementi leggeri stabili (N, C, S, H e O) determinati nei campioni di radicchio rosso	74
5.17	Composizione isotopica ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$) delle acque campionate	76
5.18	Rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ delle acque di imbianchimento e dei concimi	77
5.19	Rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dei suoli e del radicchio rosso pronto delle due aziende	78
5.20	Risultato della LDA per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso tardivo	81
5.21	Risultato della LDA per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso tardivo, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	83
5.22	Risultato della LDA per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso precoce	84
5.23	Risultato della LDA per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso precoce, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	87
5.24	Risultato della LDA per i campioni di radicchio rosso precoce	89
5.25	Risultato della LDA per i campioni di radicchio rosso precoce, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	91
5.26	Risultato della LDA per i campioni di radicchio rosso tardivo	93
5.27	Risultato della LDA per i campioni di radicchio rosso tardivo, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	95

Elenco delle tabelle

2.1	Caratteristiche degli isotopi utilizzati in questa ricerca	17
4.1	Campionamenti di radicchio rosso tardivo e precoce nell'anno 2015/2016 per entrambe le aziende	36
4.2	Lista di concimi e diserbante utilizzati dall'azienda non IGP	37
4.3	Lista di concimi e diserbante utilizzati dall'azienda IGP	37
4.4	Dati pluviometrici di entrambe le aziende	40
4.5	Dati dei campioni di acque di entrambe le aziende	41
4.6	Parametri dell'eluzione utilizzati in questo studio	45
4.7	Metodi di analisi chimiche e fisiche del suolo	45
4.8	Elementi analizzati con ICP-MS nei campioni di concimi e diserbante	47
4.9	Elementi analizzati con ICP-MS nei campioni di suolo, radicchio e acqua	48
4.10	Elementi analizzati con ICP-EOS nei campioni di suolo, radicchio e acqua	50
4.11	Elementi analizzati con ICP-EOS nei campioni di concimi e diserbante	51
4.12	Materiali di riferimento utilizzati per i valori di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$	52
4.13	Composizione isotopica degli standard interni utilizzati per $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$	53
4.14	Materiale di riferimento usato per la retta di calibrazione durante la misura dei rapporti isotopici di $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ e $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	53
5.1	Differenza dei valori di ^{34}S tra il radicchio rosso tardivo prima dell'imbianchi- mento e pronto	75
5.2	Differenza dei valori di ^{18}O tra il radicchio rosso tardivo prima dell'imbianchi- mento e pronto	75
5.3	Differenza dei valori di ^2H tra il radicchio rosso tardivo prima dell'imbianchimen- to e pronto	75
5.4	Relazione del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tra i suoli e il radicchio rosso	78
5.5	Risultati dell'ANOVA per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso tardivo	79
5.6	Tabella degli autovalori per i suoli coltivati a radicchio rosso tardivo	80
5.7	Matrice di struttura per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso tardivo	80
5.8	Risultati dell'ANOVA per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso tardivo, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	82
5.9	Tabella degli autovalori per i suoli coltivati a radicchio rosso tardivo, consideran- do $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	82

5.10	Matrice di struttura per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso tardivo, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	82
5.11	Risultati dell'ANOVA per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso precoce	84
5.12	Tabella degli autovalori per i suoli coltivati a radicchio rosso precoce	84
5.13	Matrice di struttura per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso precoce .	85
5.14	Risultati dell'ANOVA per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso precoce, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	86
5.15	Tabella degli autovalori per i suoli coltivati a radicchio rosso precoce, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	86
5.16	Matrice di struttura per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso precoce, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	86
5.17	Risultati dell'ANOVA per i campioni di radicchio rosso precoce	88
5.18	Tabella degli autovalori per il radicchio rosso precoce	88
5.19	Matrice di struttura per i campioni di radicchio rosso precoce	88
5.20	Risultati dell'ANOVA per i campioni di radicchio rosso precoce, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	90
5.21	Tabella degli autovalori per il radicchio rosso precoce, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. .	90
5.22	Matrice di struttura per i campioni di radicchio rosso precoce, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	90
5.23	Risultati dell'ANOVA per i campioni di radicchio rosso tardivo	92
5.24	Tabella degli autovalori per il radicchio rosso tardivo	92
5.25	Matrice di struttura per i campioni di radicchio rosso tardivo	92
5.26	Risultati dell'ANOVA per i campioni di radicchio rosso tardivo, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	94
5.27	Tabella degli autovalori per il radicchio rosso tardivo, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. .	94
5.28	Matrice di struttura per i campioni di radicchio rosso tardivo, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	95

Capitolo 1

Introduzione

Negli ultimi anni la tracciabilità dei prodotti agroalimentari ha assunto sempre più importanza, soprattutto tra i consumatori desiderosi di conoscere non solo il valore nutrizionale dei cibi ma soprattutto la loro autenticità e provenienza.

Per tracciabilità di un prodotto alimentare si intende “la possibilità di ricostruire e seguire il percorso di un alimento, di un mangime, di un animale destinato alla produzione alimentare o di una sostanza destinata o atta ad entrare a far parte di un alimento o di un mangime attraverso tutte le fasi della produzione, della trasformazione e della distribuzione” (UNI 10939:2001). Questo è stato definito dal Reg. UE 178/02 (capo 1, articolo 3, comma 15), il quale stabilisce i principi e i requisiti generali della legislazione nel settore alimentare e fissa procedure nel campo della sicurezza alimentare.

La necessità di creare tali sistemi di tracciabilità nasce dall’esigenza di ridare fiducia ad un consumatore verso il sistema produttivo agroalimentare che, a causa dell’aumento di “frodi alimentari” (+277% dal 2008; dato Coldiretti), rischia di perdere la sua notorietà sia nazionale che internazionale. Tali esperienze hanno dimostrato che è necessario adottare disposizioni a garanzia della non immissione sul mercato degli alimenti a rischio, tutelando così la salute umana.

Dalla tracciabilità intesa come il processo che segue il prodotto da monte a valle della filiera alimentare, bisogna passare ad una tracciabilità “scientifica” dei cibi. Infatti, oltre a fornire i dati generici sull’azienda che partecipa alla produzione, trasformazione e/o commercializzazione del prodotto, bisognerebbe fornire al consumatore dati di qualità e autenticità del prodotto, magari riguardanti anche le caratteristiche del suolo in cui viene prodotto.

La qualità di un prodotto dipende da molteplici fattori: fisici, chimici, microbiologici, tecnologici e sensoriali. Tali prodotti di qualità, denominati anche prodotti tipici, devono possedere particolari requisiti dettati dai disciplinari di appartenenza; quelli comuni a tutti gli alimenti sono: il legame con l’area geografica di produzione, la qualità della materia prima, gli ingredienti e le tecniche di produzione tradizionali.

Per la salvaguardia di tali prodotti la Comunità Europea ha emanato due regolamenti, riguardanti le denominazioni DOP (denominazione di origine protetta) e le IGP (indicazione geografica protetta). Queste denominazioni vengono attribuite a quei prodotti agricoli la cui qualità o le cui caratteristiche siano legate all’ambiente geografico, comprensivo dei fattori naturali ed umani, la cui trasformazione ed elaborazione avvenga nell’area geografica delimitata.

Sono marchi che distinguono un determinato prodotto ottenuto da tutte quelle aziende che si trovano in certe condizioni ambientali, produttive, storiche e che “volontariamente” accettano di sottostare a un sistema di controllo operato da organismi indipendenti e alle prescrizioni dettate dal Disciplinare di produzione proprio del prodotto tipico (Reg. CE 2081/92 e 2082/92).

Esistono numerosi studi che cercano di definire l’“impronta digitale” (fingerprint) di un alimento, come l’estrazione del DNA dalle piante coltivate (DONINI *et alii*, 1997), la quale non porta al riconoscimento del territorio di provenienza. Infatti, la determinazione dell’area di provenienza risulta spesso difficile da individuare a causa della variabilità dei parametri climatici e biologici (CAMIN *et alii*, 2015). Pertanto, per avere una conoscenza più approfondita del prodotto analizzato e dall’area in cui viene prodotto, risulta necessario considerare fattori come il clima, il suolo, l’acqua impiegata per l’irrigazione ed i fertilizzanti adoperati nella zona di produzione. L’utilizzo di tecniche analitiche per determinare l’origine geografica di un prodotto agroalimentare risulta il miglior modo per preservare la produzione locale dall’adulterazione (GONZALVEZ *et alii*, 2009). Il contenuto di alcuni elementi chimici nel cibo riflette le caratteristiche del suolo e le condizioni ambientali in cui viene prodotto e, per tale motivo, la sua valutazione viene utilizzata per garantire l’origine geografica dei campioni oggetto di studio (D’ARCHIVIO *et alii* (2014); LI *et alii* (2018)).

Inoltre, i rapporti isotopici degli isotopi stabili si sono dimostrati essere ottimi indicatori per diversi prodotti agroalimentari (ZHAO *et alii*, 2014), rilasciando una rappresentativa ed unica “fingerprint” che permette di differenziare i campioni di cibo con differenti denominazioni protette. Infatti, i rapporti isotopici di O e di H sono relazionati alle caratteristiche climatiche, mentre rapporti come $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ dipendono dalle pratiche agricole adottate (KELLY *et alii*, 2005); in particolare, il rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ dipende anche dalla tipologia di fotosintesi utilizzata dalla pianta (AMENTA *et alii*, 2016). I processi biologici possono portare a fenomeni di frazionamento di tali rapporti isotopici e, per tale motivo, si impiega il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, il quale non subisce fenomeni significativi di frazionamento durante il trasporto dal suolo alla pianta (FLOCKHART *et alii*, 2015). Questo determina che il valore che ritroviamo nella pianta è lo stesso che vi è nel suolo; tale valore dipende dall’età e dal tipo di roccia presente nel sito di ricerca (SWOBODA *et alii*, 2008).

In definitiva, le analisi multi-elemento e dei rapporti isotopici stabili è diventato un utile strumento per la discriminazione dei prodotti agroalimentari con denominazione protetta da quelli senza tale denominazione (CHUNG *et alii* (2016); RUMMEL *et alii* (2010)).

1.1 Scopo della ricerca

Lo scopo di questo studio è quello di individuare eventuali parametri chimici o chimico analitici che collegano il prodotto considerato con la zona di origine. Il prodotto che si è scelto di studiare è il radicchio rosso di Treviso IGP, nelle varietà tardivo e precoce. Si sono considerate due aziende agricole, una produttrice del prodotto IGP e l’altra del prodotto senza tale denominazione. Le matrici investigate sono state: radicchio rosso, concimi, diserbante, suolo, acqua di imbianchimento, acqua di irrigazione e precipitazioni. Le analisi effettuate in queste matrici sono state: concentrazione degli elementi chimici (Ca, Mg, Na, K, P, S, Al, Fe, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, As, Pb, Rb, Sr, Si, Ti, V e Zn), determinazione dei rapporti tra isotopi stabili di elementi leggeri (O, H, S, C e N) e del rapporto isotopico dello stronzio.

I risultati dell'ANOVA e dell'analisi discriminante hanno permesso di distinguere i campioni di suolo e di radicchio rosso delle due aziende oggetto di studio, anche se queste si trovano a pochi km di distanza tra loro (≈ 80 km). Inoltre, il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, considerato singolarmente, permette di poter discriminare i differenti campi oggetto di studio.

Con tale ricerca si mira a completare le conoscenze riguardo il radicchio rosso di Treviso, in quanto altri studi riguardanti gli antiossidanti fenolici (BERGANTIN *et alii* (2017); PAPETTI *et alii* (2017); CARAZZONE *et alii* (2013)), gli ossidanti (PAPETTI *et alii*, 2002), i differenti tempi di deterioramento tra il prodotto venduto tagliato e quello intero (ALFONZO *et alii*, 2018) e processi per la decontaminazione delle foglie (TREVISANI *et alii* (2017); PASQUALI *et alii* (2016)) sono stati già oggetto di studio ma, fino ad oggi, non è mai stato affrontato l'argomento inerente le applicazioni di differenti metodologie per determinare la sua origine geografica.

Capitolo 2

Tracciabilità alimentare

I paesi industrializzati stanno adottando sistemi di tracciabilità basati su regolamenti europei e su standard privati (es. i disciplinari di produzione), con lo scopo di garantire la sicurezza e la qualità dei prodotti agroalimentari. In Unione Europea, la necessità di tracciare gli alimenti nasce a seguito del problema della BSE (Bovine Spongiform Encephalopathy), meglio nota come “morbo della mucca pazza”. Questo ha creato tra i consumatori la necessità di essere informati riguardo la provenienza e la qualità dei prodotti che arrivano sulle loro tavole.

Infatti, grazie al sistema di tracciabilità, in caso di problemi igienico-sanitario, è possibile risalire in che fase della filiera si è verificato tale problema, trovare il responsabile e ritirare solo i lotti non conformi.

Di seguito verranno descritte alcune delle tecniche utilizzate per la tracciabilità e i regolamenti ad essa applicati.

2.1 Tecniche per la tracciabilità

Geochimica isotopica

Per isotopi si intendono atomi di uno stesso elemento con nuclei che contengono lo stesso numero di protoni ed elettroni (uguali proprietà chimiche) ma, diverso numero di neutroni (diverse proprietà fisiche). Il termine *isotopo* deriva dal Greco *isos* (stesso) e *tòpos* (posto) il cui significato indica che gli isotopi occupano la stessa posizione nella tavola periodica. Un generico elemento viene rappresentato nella forma ${}^m_n\text{X}$, dove m indica il numero di massa¹ e n indica il numero atomico dell'elemento X ². Gli isotopi possono essere stabili o instabili (o radiogenici), naturali o artificiali. Per isotopi stabili si intendono quegli isotopi che non subiscono decadimento radioattivo, oppure che possiedono emivite troppo lunghe da poter essere misurate, mentre per instabili quelli che subiscono tale decadimento. Il decadimento radioattivo è un processo che porta a variazioni dell'abbondanza naturale degli isotopi. Tali abbondanze naturali sono riportate in Tabella 2.1. Generalmente, la composizione isotopica di un campione viene espressa in termini di valori di *delta* (δ). Secondo BRAND *et alii* (2014), il valore di δ è

¹Somma del numero di protoni e neutroni nel nucleo

²Numero di protoni

calcolato secondo la seguente equazione (2.1):

$$\delta iE = (iRSA - iRREF) * iRREF \quad (2.1)$$

dove i indica il numero di massa dell'isotopo pesante dell'elemento E (per esempio ^{13}C), RSA è il rispettivo rapporto isotopico di un campione (es. numero degli atomi di ^{13}C /numero degli atomi di ^{12}C) e $RREF$ il materiale di riferimento riconosciuto a livello internazionale.

Il valore di δ viene moltiplicato per 1000 ed espresso in unità "per mill" (‰). Tale composizione non è altro che la deviazione della composizione del campione da un materiale standard riconosciuto a livello internazionale. Il valore δ positivo indica l'arricchimento in isotopo pesante nel campione, mentre un valore negativo indica l'impoverimento dell'isotopo pesante (HOLMES, 2007).

Il fenomeno del frazionamento isotopico permette di differenziare due o più campioni; questo è dovuto a diversi processi: chimici (es. ammonificazione, denitrificazione, ecc.), fisici (es. condensazione, evaporazione, ecc.) e biologici (es. fotosintesi, assimilazione, ecc.).

Alterando il contenuto naturale dei composti, cioè provocando un frazionamento della distribuzione degli isotopi tra reagenti e prodotti, i composti ottengono una propria "firma isotopica" che caratterizza in modo univoco il campione ambientale considerato (BRAND *et alii*, 2014).

I più comuni processi di frazionamento isotopico sono (HOEFS, 2009):

- cinetico: dipende principalmente dalla diversa velocità di reazione delle molecole isotopiche;
- reazione di scambio di isotopi o distribuzione di isotopi all'equilibrio: dovuto da una differente energia di legame degli isotopi nei composti. Tale reazione viene favorita dalle basse temperature e provoca un accumulo di isotopi pesanti nei prodotti.

Il fattore di frazionamento (α) è definito come il rapporto dei numeri di isotopi (R) tra i composti chimici **A** e **B** (Eq. (2.2)).

$$\alpha_{AB} = R_A/R_B = (\delta_A + 1000)/(\delta_B + 1000) \quad (2.2)$$

Il fattore di frazionamento viene, spesso, sostituito dal fattore di arricchimento isotopico ϵ (Eq. (2.3)).

$$\epsilon = \alpha - 1 * 1000 \quad (2.3)$$

In Tabella 2.1 sono riportate le caratteristiche degli isotopi stabili utilizzati in questo studio (abbondanza naturale degli isotopi e standard internazionali di riferimento adoperati per l'analisi degli isotopi stabili).

Misure di elevata precisione sulle variazioni dell'abbondanza degli isotopi stabili vengono effettuate con la tecnica di spettrometria di massa isotopica.

2.1.1 Tracciabilità analitica

Gli elementi chimici nel cibo, soprattutto nei prodotti agricoli e nei suoli dove sono stati coltivati, possono essere utilizzati per determinare l'origine geografica dei prodotti considerati (LI *et alii*, 2018). Per esempio, la composizione elementare dei tessuti degli animali riflette la vegetazione di cui si cibano e, a sua volta, la composizione della vegetazione riflette i nutrienti presenti nel

Tabella 2.1 – Caratteristiche degli isotopi utilizzati in questa ricerca: abbondanza naturale in % e standard internazionali di riferimento adoperati per l’analisi degli isotopi stabili. VSMOW: Vienna Standard Mean Ocean Water; VPDB: Vienna Pee Dee Belemnite; VCDT: Vienna Cañon Diablo meteorite troilite

Elemento	Isotopo	Abbondanza (%)	Standard internazionale
H	^1H	99.985	VSMOW
	^2H (o D)	0.0155	
O	^{16}O	99.759	VSMOW
	^{17}O	0.037	
	^{18}O	0.204	
C	^{12}C	98.892	VPDB
	^{13}C	1.108	
N	^{14}N	99.635	Azoto atmosferico
	^{15}N	0.365	
S	^{32}S	0.75	VCDT
	^{34}S	4.21	
	^{36}S	0.014	
	^{32}S	95	

suolo in cui vengono coltivati (KELLY *et alii*, 2005). La disponibilità degli elementi dipende da diverse proprietà del terreno, come il pH, l’umidità, la porosità, il contenuto in argilla e in sostanza organica (KIM & THORNTON, 1993). Questo comporta che una determinata composizione chimica, sia nel cibo che nella vegetazione, è caratteristica di una determinata zona geografica. Inoltre, pratiche agricole, origine botanica, tipo di suolo e inquinamento possono causare variazioni nella composizione elementale (DANEZIS *et alii*, 2016).

Considerare contemporaneamente differenti matrici ambientali, per esempio precipitazioni, acqua di irrigazione e suolo, permette una più accurata determinazione della provenienza del prodotto agroalimentare in esame (BANDONIENE *et alii*, 2013).

Diversi sono stati gli studi fatti riguardo l’utilizzo di elementi in tracce, metalli pesanti e terre rare su differenti matrici ambientali con lo scopo di determinare l’origine geografica. Le terre rare sono utilizzate per la determinazione della provenienza geografica, poiché sono strettamente correlate con la geologia locale e sono poco influenzate dalle pratiche agricole. JOEBSTL *et alii* (2010) hanno determinato la provenienza dell’olio di semi di zucca grazie l’utilizzo delle terre rare. Inoltre, le terre rare sono state anche usate per l’identificazione dell’autenticità di molti prodotti come il vino (ACETO *et alii*, 2013), l’olio vergine di oliva (SAYAGO *et alii*, 2018) e diversi vegetali (OPATIC *et alii* (2018); SPALLA *et alii* (2010)). Gli elementi in tracce sono stati adottati, per esempio, per la determinazione dell’origine geografica della Nocciola Piemonte IGP (ODDONE *et alii*, 2009) e del formaggio DOP (DEL SIGNORE *et alii*, 2004).

Insieme agli elementi chimici, l’impronta geografica di un prodotto agroalimentare può essere determinata con l’ausilio dei contenuti di isotopi stabili. I più comuni rapporti isotopici utilizzati nel campo della tracciabilità geografica, e considerati in questo studio, sono: $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{34}\text{S}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Le analisi dei rapporti degli isotopi stabili sono utilizzate nel campo dell’autenticità agroalimentare, poiché il rapporto degli elementi sopra citati cambia in base alla diversa origine geografica e, quindi, con le condizioni climatiche, la pedologia e la geologia della zona dove gli alimenti vengono prodotti (CAMIN *et alii*, 2017). In particolar modo, il rapporto isotopico di H e O dipende da latitudine, altitudine, temperatura, distanza dalla costa e dalle

precipitazioni (origine, intensità, ecc.). L'ossigeno nei composti vegetali proviene dall'acqua presente nella pianta ma anche dalla CO_2 e O_2 atmosferica. Alcuni fenomeni di frazionamento possono essere dovuti a processi metabolici (BARBOUR (2007) e SCHMIDT *et alii* (2001)).

I rapporti tra isotopi stabili di N e C dipendono dal clima e dalle pratiche agricole, mentre il rapporto isotopico dello S è influenzato dalla geologia, attività vulcanica, distanza dal mare ed effetti antropogenici. Inoltre, il valore di $\delta^{13}\text{C}$ varia nelle piante in base alla tipologia di fotosintesi seguita (HOBBIE & WERNER, 2004). Le piante C3 seguono il ciclo di Calvin, mentre le piante C4 sono caratteristiche dei climi caldi con scarsità di acqua e seguono la via biosintetica di Hatch-Slack. Una terza tipologia di piante segue la fotosintesi CAM, caratteristica di piante che vivono in ambiente desertico. La differenza con le piante C3 e C4 sta nello svolgimento della fotosintesi anche con gli stomi chiusi.

Per gli elementi pesanti (es. Sr), il frazionamento diventa non significativo se comparato con il loro rapporto isotopico originario, poiché i nuclidi hanno un'elevata massa paragonata alla massa dei differenti isotopi. Per tale motivo, il rapporto isotopico stabile dipende essenzialmente dal materiale geologico da cui hanno avuto origine e, quindi, può essere utilizzato per gli scopi di tracciabilità geografica (DRIVELOS & GEORGIU, 2012). Il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nel suolo è strettamente correlato al materiale parentale da cui ha avuto origine e, durante l'assimilazione della frazione biodisponibile da parte della vegetazione, non sono stati riscontrati processi di frazionamento misurabili (FLOCKHART *et alii*, 2015).

I rapporti tra gli isotopi stabili sono anche utilizzati per identificare i prodotti provenienti da agricoltura organica rispetto a quelli da agricoltura tradizionale (VITORIA *et alii* (2004); HOHMANN *et alii* (2015)).

Molte sono le ricerche che utilizzano i diversi rapporti isotopici insieme alle analisi multi-elementali per determinare l'origine geografica del prodotto agroalimentare in esame (BAT *et alii* (2016); BONTEMPO *et alii* (2011); BRUNNER *et alii* (2010)).

2.1.2 Tracciabilità genetica

Le tecniche genomiche e proteomiche sono basate sull'autenticazione alimentare tramite l'analisi del DNA e delle proteine (CUBERO-LEON *et alii* (2014); GALLARDO *et alii* (2013)). Il DNA è identico in tutte le cellule somatiche e la sua alta stabilità permette la sua estrazione anche da alimenti altamente trasformati (DANEZIS *et alii*, 2016). Dall'altro conto, le proteine possono essere usate come marcatori lungo la catena alimentare di un prodotto poiché vanno ad identificare prodotti specifici codificati da DNA. L'analisi del DNA viene eseguita attraverso l'impiego di uno o più marcatori molecolari; per il raggiungimento di tale obiettivo si attua l'estrazione e l'amplificazione del DNA tramite la reazione a catena della polimerasi (PCR-Polymerase Chain Reaction; DANEZIS *et alii* (2016)). Questa tecnica è stata utilizzata in differenti campi della tracciabilità, come: pesce (TINACCI *et alii*, 2018), latte (KALOGIANNI, 2018), carne (ARANA *et alii*, 2002) e prodotti agroalimentari (VERDONE *et alii* (2018); ZHAO & NAKANO (2018); RAIME & REMM (2018)).

Altre tecniche maggiormente utilizzate nel campo della proteo-genomica sono: la PCR associata al polimorfismo di conformazione del singolo filamento (SSCP-Single Strand Conformation Polymorphism) che permette di identificare mutazioni genetiche, il polimorfismo amplificato casuale del DNA (RAPD-Random Amplified Polymorphic DNA) e l'utilizzo dell'acido peptido-

nucleico (PNA) (DANEZIS *et alii*, 2016).

Queste analisi possono distinguere le varietà animali e vegetali ma non riescono a determinare la loro zona di origine. Per tale motivo, vengono principalmente utilizzate per identificare false descrizioni dei prodotti agroalimentari ed errate etichettature dei cibi in commercio.

2.1.3 Etichettatura

Gli organismi legislatori hanno previsto un sistema di etichettatura per gli alimenti di qualsiasi categoria. A tal proposito, il regolamento UE n.1169 del 2011 riguarda le informazioni sugli alimenti da fornire ai consumatori. Le etichette alimentari dovrebbero essere facilmente comprensibili, per aiutare i consumatori ad effettuare scelte alimentari e dietetiche, e riportare le seguenti informazioni:

- indicazioni riguardo il paese di origine o il luogo di provenienza;
- il nome, o la ragione sociale, e l'indirizzo del produttore;
- denominazione dell'alimento;
- informazioni riguardo gli ingredienti del prodotto;
- indicazioni nutrizionali obbligatorie riferite a quantità di 100 g o 100 ml e, in certi casi, relative a porzioni;
- informazioni nutrizionale riportate nel medesimo campo visivo;
- la quantità di certi ingredienti o categorie di ingredienti;
- la quantità netta dell'alimento;
- la durata di conservazione, le modalità di conservazione e come utilizzarli in maniera sicura;
- presenza di additivi alimentari, coadiuvanti tecnologici e altre sostanze con effetti allergenici o di intolleranza scientificamente dimostrati;
- presenza di nanomateriali ingegnerizzati;
- prodotto congelato;
- titolo alcolometrico volumico effettivo per le bevande che contengono più di 1.2% di alcol in volume.

Per quanto concerne i prodotti ortofrutticoli, il D.Lgs 306/2002 norma le caratteristiche delle etichette usate sia per prodotti preimballati che per quelli venduti sfusi. L'etichettatura non è obbligatoria solo per gli agricoltori che vendono i loro prodotti direttamente al consumatore. In quest'ultimo caso, il venditore deve apporre sulla merce un cartello con le seguenti indicazioni:

- varietà del prodotto;
- origine del prodotto;
- categoria (I, II ed Extra)³ del prodotto;
- presenza di additivi aggiunti per il trattamento delle superfici.

Nel 2017 i NAS hanno sequestrato circa 7.000.000 prodotti non a norma ad aziende, in ristoranti e in supermercati a causa di frodi alimentari, contraffazione degli alimenti e le etichettature false. Tali dati evidenziano che sono in aumento queste problematiche che non consentono di

³I= prodotti di buona qualità, in cui sono tollerati lievi difetti di forma e di colorazione; II= prodotti di qualità mercantile, per i quali sono tollerati difetti di forma e colorazione; Extra= prodotti di qualità superiore privi di difetti

tracciare le materie prime degli alimenti in commercio. Si sta cercando di risolvere tali problemi applicando quanto indicato nel D.Lgs 145/2017, il quale disciplina l'indicazione obbligatoria in etichetta della sede e dell'indirizzo dello stabilimento di produzione o, se diverso, di confezionamento, ai sensi dell'articolo 5 della legge 12 agosto 2016, n. 170. Quest'ultimo decreto verrà trattato con maggior dettaglio nel paragrafo 2.2.

2.1.4 Marchi di qualità

Con il termine *marchi di qualità* si intendono i marchi DOP (Denominazione di Origine Protetta), IGP (Indicazione geografica protetta) e STG (Specialità Tradizionale Garantita) utilizzati nel campo agroalimentare. I primi regolamenti che normano i prodotti con tali marchi sono i Regolamenti CEE n. 2081/92 e 2082/92 del 14 luglio 1992. Tali regolamenti trattano le norme riguardo la protezione delle indicazioni geografiche e delle denominazioni d'origine dei prodotti agricoli ed alimentari, eccetto per i prodotti del settore vitivinicolo e bevande spiritose. Questi marchi identificano prodotti di qualità e vengono attribuiti dall'UE a seguito della richiesta del Ministero delle politiche agricole e forestali. Una volta ottenuto tale marchio, i prodotti devono avere le caratteristiche riportate nei rispettivi disciplinari e, soprattutto, avere un'origine "storica" dimostrata.

La differenza tra i marchi sta nel fatto che per i prodotti DOP le caratteristiche peculiari devono essere riferite e dipendere esclusivamente dal territorio di origine mentre, per i prodotti IGP solo una, o più caratteristiche, deve dipendere dalla zona di produzione. Inoltre, per i prodotti DOP le fasi di produzione, trasformazione ed elaborazione devono avvenire in un'area ristretta ben specifica. Questo perché le caratteristiche dell'ambiente geografico considerate, sia fattori umani che naturali, permettono di ottenere un prodotto esclusivo. Per esempio, la Mortadella Bolognese è IGP poiché la carne di suino utilizzata non è bolognese. Riguardo ai prodotti con marchio STG, la loro fama non dipende dall'area di origine ma dalla composizione o dai metodi di produzione tradizionali.

Il regolamento CE n. 510/2006, il quale ha abrogato il precedente regolamento CEE n. 2081/1992, prevede il riconoscimento di DOP e IGP di Paesi terzi, cioè extra Europei.

Il Regolamento UE n. 1151/2012, del 21 novembre 2012, tratta i regimi di qualità dei prodotti agroalimentari ed è conosciuto come "Pacchetto qualità". Il nuovo Regolamento ha come obiettivo quello di semplificare e di rendere più chiaro la differenza tra i vari termini di qualità (DOP, IGP e STG). Per i prodotti DOP non vi è più la distinzione tra le fasi di produzione, trasformazione ed elaborazione, le quali devono avvenire in un'area ben delimitata, ma si parla solo di "fasi della produzione"; allo stesso modo, per i prodotti IGP, almeno una tra le fasi di produzione deve essere svolta nell'area geografica riportata nel rispettivo disciplinare. Un'altra novità, presente nell'art. 29, è quella di poter utilizzare elementi di differenziazione dell'origine dei prodotti DOP e IGP tramite l'utilizzo di "indicazioni facoltative di qualità". Questo è valido per quei prodotti IGP che hanno un'importanza Europea, cioè devono avere una caratteristica presente in tutta l'Europa, e che vengono ottenuti in aree specifiche con lo scopo di valorizzare il prodotto. Le aree in cui possono essere adoperate tali indicazioni facoltative sono quelle di "montagna" ed "insulari". Per quanto concerne i prodotti di montagna, l'uso di tale menzione richiede che la fase di trasformazione sia eseguita nelle zone di montagna mentre, le materie prime destinate all'allevamento possono provenire anche da altre aree. Questo consente di in-

centivare la produzione in aree montane utilizzando legami commerciali con le zone di pianura. Le ultime norme presenti in tale ambito, che integrano il Regolamento UE n. 1151/2012, sono:

- Regolamento delegato UE n. 664/2014: tratta la definizione dei simboli dell'Unione per le denominazioni di origine protette, le indicazioni geografiche protette e le specialità tradizionali garantite e con riguardo ad alcune norme sulla provenienza, ad alcune norme procedurali e ad alcune norme transitorie supplementari;
- Regolamento delegato UE n. 665/2014: riguarda le condizioni di utilizzo dell'indicazione facoltativa di qualità di "montagna";
- Regolamento di esecuzione UE n. 668/2014: riporta le modalità di applicazione del regolamento UE n. 1151/2012.

Il maggior cambiamento riguarda i mangimi e le materie prime per i prodotti di origine animale DOP, i quali devono provenire integralmente dall'area geografica delimitata e se ciò non è possibile, i mangimi provenienti al di fuori della zona geografica definita non possono essere maggiori, in un anno, del 50% della sostanza secca per il bestiame.

Inoltre, viene fatta chiarezza sulle condizioni di utilizzo del termine di "montagna" per i prodotti di origine animale e vegetale.

2.2 Regolamenti

Il fenomeno della globalizzazione, ha portato i consumatori a richiedere maggiori certificazioni riguardo la qualità e la sicurezza alimentare. Per tale motivo, la tracciabilità nasce per dare trasparenza e documentazioni al consumatore e, inoltre, rendere responsabili i produttori alimentari.

E' del 1962 la prima legge che si occupa del problema della sicurezza e salute alimentare (Legge 283/1962), la quale permetteva di perseguire frodi e sofisticazioni alimentari.

Occorre spiegare la differenza tra i termini *tracciabilità* e *rintracciabilità*, per poter meglio capire i regolamenti applicati. Con *tracciabilità* si indica quel processo produttivo che va dalle materie prime fino al prodotto finito, permettendo di conoscere tutte le varie fasi di trasformazioni del prodotto. La *rintracciabilità* segue il percorso che va dal prodotto finito fino a risalire alle materie prime, creando un archivio di dati di tutte le aziende che hanno partecipato alla filiera produttiva del prodotto finale.

Inizialmente, la tracciabilità era stata prevista solo per determinati prodotti non alimentari, come gli apparecchi di controllo nel settore dei trasporti su strada (Reg. CEE 3821/1985), dispositivi medici (Dir. CEE 42/1993) e per le attrezzature a pressione (Dir. CE 23/1997). In un secondo momento, la tracciabilità fu estesa a tutti gli alimenti.

Il primo testo che parla di rintracciabilità è il Regolamento CE 1760/2000, in merito alle carni bovine, e successivamente tale argomento viene trattato nell'art. 18 del Regolamento CE 178/2002, il quale stabilisce i principi e i requisiti generali della legislazione alimentare, istituisce l'Autorità Europea per la sicurezza alimentare e fissa le procedure nel campo della sicurezza alimentare. Lo scopo di tali regolamenti è quello di far chiarezza circa la storia di tutto ciò che entri nella catena alimentare (mangimi, animali vivi destinati al consumo umano, alimenti, ingredienti, additivi, ecc.), seguendo il percorso che va dalle materie prime fino al prodotto destinato al consumatore finale. Il regolamento CE 178/2002 è entrato in vigore nel 2005 ma,

solo con il D.Lgs 190/2006 sono state stabilite le sanzioni per chi non rispettasse quanto stabilito da tale regolamento. Inoltre, fino al 2005 erano rintracciabili solo quei prodotti alimentari ritenuti maggiormente a rischio per la salute del consumatore (pesce, carne e uova) e, solo dal 1° gennaio 2006, è entrato in vigore il "Pacchetto Igiene" (Regolamenti 852/2004, 853/2004, 854/2004 e 882/2004), grazie al quale è stato esteso l'obbligo della rintracciabilità a tutti i prodotti agroalimentari.

Il 12 gennaio 2000 è stato prodotto il *Libro bianco* (COM 99/719) sulla sicurezza alimentare. Tale testo è stato redatto allo scopo di completare e aggiornare la legislazione dell'UE in materia di sicurezza alimentare e comprende:

- l'istituzione dell'Autorità Alimentare Europea Autonoma (EFSA);
- l'armonizzazione dei sistemi di controllo a livello nazionale con lo scopo di migliorarne l'efficacia;
- l'informazione adeguata dei consumatori tramite, per esempio, il sistema dell'etichettatura;
- migliorare e rendere coerente l'intera legislazione inerente tutti gli aspetti dei prodotti alimentari, "*dai campi alla tavola*".

Un altro regolamento, riguardante la tracciabilità alimentare, è stato emanato il 15 settembre 2017, con il D.Lgs n. 145. Tale decreto è entrato in vigore 6 mesi dopo la sua pubblicazione sulla Gazzetta ufficiale n. 235 del 7 ottobre 2017, il 5 aprile 2018. Questa normativa ha portato ad un grande passo in avanti nel tema della tracciabilità poichè, oltre alle caratteristiche del prodotto, il consumatore viene informato riguardo lo stabilimento della lavorazione del prodotto e l'origine degli ingredienti. In tale decreto si afferma che tutti i prodotti alimentari devono riportare sull'imballaggio pre confezionato, o su un'etichetta ad esso apposta, l'indicazione della sede dello stabilimento di produzione o, se diverso, di confezionamento. Chiunque non rispetti quanto detto in tale decreto è soggetto a sanzioni amministrative, sia nel caso che non venga riportato in etichetta la sede dello stabilimento di produzione e/o di confezionamento, sia che tale informazione non venga riportata secondo quanto disposto dal Regolamento UE n. 1169/2011.

Capitolo 3

Radicchio rosso di Treviso

Il radicchio rosso di Treviso è una varietà di cicoria appartenente alla specie denominata *Cichorium Inntybus* L., caratterizzato da un colore rosso scuro, striature bianche, consistenza croccante e da un gusto tendenzialmente amarognolo.

Il radicchio rosso di Treviso è una delle grandi eccellenze venete dalla lunga storia. Secondo un'antica leggenda, alcuni uccelli avrebbero trasportato il seme dell'ortaggio fino al campanile del paese di Dosson di Casier, provincia di Treviso. Il seme sarebbe stato trovato da alcuni frati i quali lo avrebbero coltivato. Le prime testimonianze circa la produzione di tale ortaggio in Veneto sono risalenti al Cinquecento, periodo nel quale fu dipinto "Le nozze di Cana" di Leandro da Ponte, in cui il radicchio di Treviso appare tra i prodotti di sfondo (Figura 3.1).



Figura 3.1 – Le nozze di Cana di Leandro da Ponte (1579-82). In basso a sinistra particolare del radicchio rosso di Treviso

Per quanto riguarda le tecniche di lavorazione, due sono le versioni più accreditate che si hanno riguardo il *processo di imbianchimento*, caratteristico della varietà tardivo di radicchio. La prima afferma che tale processo sia approdato in Veneto grazie al vivaista belga F. Van De Borre, mentre la seconda ritiene che sia nato dalla necessità degli agricoltori di conservare il prodotto durante l'inverno. L'unica prova storica inconfutabile viene fatta risalire al 1900, quando fu realizzata una mostra dedicata al radicchio rosso di Treviso presso la Loggia di

Palazzo dei Trecento a Treviso.

Il radicchio rosso di Treviso è presente in due varianti: precoce e tardivo.



Figura 3.2 – Radicchio rosso di Treviso nelle tipologie precoce (a) e tardivo (b)

La varietà precoce è meno pregiata con foglia più larga e gusto più amaro. La raccolta comincia il primo di settembre e raggiunge la maturazione in pieno campo dopo che le foglie vengono legate con un elastico e tenute prive di luce per 15-20 giorni.

La varietà tardivo è considerata il *re dei radicchi*. La principale differenza con il “fratello” precoce sta nel processo di lavorazione. Infatti, la raccolta inizia i primi di novembre e, successivamente, viene sottoposto alla tradizionale tecnica di imbianchimento, procedimento durante il quale i mazzi sono posti in vasche con acqua corrente di risorgiva in capannoni privi di luce. Questo procedimento dura circa 15 giorni e porta alla nascita di nuove foglie che, non esposte alla luce, appaiono prive di pigmenti clorofilliani. In questo modo le foglie acquisiscono la tipica colorazione di tale tipologia, perdono la consistenza fibrosa assumendo croccantezza e sapore amarognolo che lo contraddistinguono dalle altre tipologie di radicchio. Inoltre, le foglie si presentano lunghe e affusolate, donandogli quell’aspetto regale famoso tra le cicorie. Ulteriori differenze verranno discusse nei paragrafi successivi.

A seguito della pubblicazione del regolamento (CE) n. 1263/96 della Commissione Europea, il radicchio rosso di Treviso viene registrato tra i prodotti ortofrutticoli ad indicazione geografica protetta (I.G.P.). Nello stesso anno nasce il Consorzio Tutela Radicchio Rosso di Treviso I.G.P., con l’obiettivo di tutelare, promuovere, valorizzare, informare il consumatore e curare gli interessi relativi alla denominazione I.G.P. (Figura 3.3).



Figura 3.3 – Logo del Consorzio di tutela del radicchio rosso di Treviso e radicchio variegato di Castelfranco IGP

Con tale denominazione vengono qualificati solo quei prodotti che vengono coltivati, trasformati e confezionati nelle aree entro le province di Venezia, Treviso e Padova. Inoltre, devono rispondere ai requisiti e condizioni dettati dal relativo disciplinare di produzione qui elencati:

- caratteristiche ambientali: terreni freschi, profondi, ben drenati, non eccessivamente ricchi di elementi nutritivi ed a reazione non alcalina. Sono idonee le zone di coltivazione con

terreni argillosi-sabbiosi di origine alluvionale, in stato di decalcificazione, e con condizioni climatiche caratterizzate da estati sufficientemente piovose, con temperature massime contenute, autunni asciutti e inverni che volgono precocemente al freddo, temperature minime fino a -10°C ;

- densità di impianto: 8 piantine per mq;
- produzioni massime (kg) per ettaro (ha): 7000 kg/ha per il tipo tardivo e 9000 kg/ha per la tipologia precoce;
- peso massimo unitario dei cespi del prodotto finito (kg): 0.4 kg per la tipologia tardivo e 0.5 kg per il precoce;
- modalità di coltivazione: trattate più in dettaglio nei paragrafi 3.1 e 3.2.

Riguardo al confezionamento, questo deve essere eseguito seguendo quanto indicato nel disciplinare di produzione. I contenitori ritenuti idonei devono avere le seguenti caratteristiche:

- per capienze pari a 5 kg di prodotto: dimensioni in cm di 30x50 o 30x40;
- per capienze pari a 7.5 kg di prodotto: dimensioni in cm di 40x60;
- per capienze non superiori a 2 kg possono essere utilizzati contenitori di differenti dimensioni.

Su ogni contenitore deve essere presente una copertura sigillante, il sigillo di designazione I.G.P. e il logo del "Radicchio Rosso di Treviso" I.G.P. (Figura 3.4).



Figura 3.4 – Sigillo di designazione I.G.P. (a) e logo del radicchio rosso di Treviso I.G.P. (b)

Inoltre, devono essere presenti, con caratteri di stampa delle stesse dimensioni, la dicitura "Radicchio Rosso di Treviso" I.G.P. con la tipologia di appartenenza, il peso netto all'origine, il nome (o ragione sociale) e sede del produttore e/o confezionatore.

I produttori, che vogliono utilizzare la denominazione I.G.P., devono iscriversi ad un apposito elenco dei produttori e confezionatori (art. 10 del Reg. (CEE) 2081/92) entro il 31 maggio di ogni anno, dichiarando gli ettari di superfici coltivate, le tipologie e le quantità prodotte. Tale iscrizione deve essere rinnovata annualmente.

Il controllo dell'attuazione delle regole presenti nel disciplinare viene eseguito tramite l'Organismo di controllo autorizzato e stabilito dall'art.10 del reg. (CEE) 2081/92.

Per comodità di studio, il prodotto privo di denominazione I.G.P. verrà indicato come radicchio rosso.

3.1 Radicchio rosso di Treviso tardivo

Le caratteristiche principali di tale tipologia sono:

- aspetto: germogli uniformi e compatti, foglie serrate, fittone perfettamente tolettato e di lunghezza proporzionale al cespo (< 6 cm);
- colore: rosso vinoso intenso con nervature secondarie poco accennate e nervatura principale bianca;
- sapore: consistenza croccante e sapore gradevolmente amarognolo;
- calibro: peso minimo del cespo pari a 100 g, diametro minimo del colletto di 3 cm e lunghezza del cespo, senza fittone, di 12-25 cm.

La produzione del radicchio inizia con la semina, dal 1°giugno al 31 luglio, o il trapianto, entro il 31 agosto. La raccolta inizia il 1°novembre, dopo almeno 2 brinate la quale favorisce la colorazione rossa tipica del radicchio. Le zone di produzione, imbianchimento e confezionamento devono essere comprese nei seguenti comuni:

- Venezia: Martellago, Mirano, Noale, Salzano e Scorzè;
- Treviso: Carbonera, Casale sul Sile, Casier, Istrana, Mogliano Veneto, Morgano, Paese, Ponzano Veneto, Preganziol, Quinto di Treviso, Silea, Spresiano, Trevignano, Treviso, Vedelago, Villorba e Zero Branco;
- Padova: Piombino Dese e Trebaseleghe.

Dopo la raccolta, la coltura è sottoposta alle seguenti fasi:

- pre-forzatura: le piante vengono pulite con ancora parte dell'apparato radicale e conservati in mazzi, gabbie retinate o traforate. Le piante vengono posizionate sul terreno e protette con tunnel che devono garantire la massima ventilazione dei cespi e impedire ulteriore contatto con l'acqua (es. precipitazioni). La ventilazione può avvenire anche in locali condizionati;
- forzatura-imbianchimento: i cespi vengono posti verticalmente in vasche protette dalla luce e colme di acqua risorgiva (11°C). Vengono immersi solo i colletti delle piante fino al raggiungimento delle caratteristiche tipiche descritte precedentemente;
- tolettatura: asportazione delle foglie deteriorate, pulizia del fittone, lavaggio e confezionamento della cultura. Tale operazione deve avvenire subito prima dell'immissione del prodotto nel mercato.

3.2 Radicchio rosso di Treviso precoce

Le caratteristiche che contraddistinguono questo tipo di radicchio sono:

- aspetto: cespo voluminoso, allungato e con presenza modesta di radice;
- colore: nervatura centrale molto accentuata di colore bianco con penninervie rosse intense;
- sapore: leggermente amarognolo e consistenza mediamente croccante.
- calibro: peso minimo del cespo pari a 150 g e lunghezza del cespo (senza radice) di 15-25 cm.

La produzione di tale tipologia inizia con modalità e tempi sopra descritti per il tipo tardivo, mentre la raccolta inizia il 1° settembre. Tale tipologia deve essere prodotta e confezionata nei seguenti comuni:

- Venezia: Martellago, Mirano, Noale, Salzano, Santa Maria di Sala, Scorzè e Spinea;
- Treviso: Breda di Piave, Carbonera, Casale sul Sile, Casier, Castelfranco Veneto, Castello di Godego, Istrana, Loria, Maserada sul Piave, Mogliano Veneto, Monastier, Morgano, Paese, Ponzano Veneto, Preganziol, Quinto di Treviso, Resana, Riese Pio X, Roncade, San Biagio di Callalta, Silea, Spresiano, Trevignano, Treviso, Vedelago, Villorba, Zenson di Piave e Zero Branco;
- Padova: Borgoricco, Camposanpiero, Loreggia, Massanzago, Piombino Dese e Trebaseleghe.

Dopo la raccolta, tale tipologia di radicchio, è sottoposta ai seguenti processi:

- fase di legatura: i cespi vengono legati tra loro in modo tale da impedire il processo di fotosintesi;
- fase di tolettatura: vengono eliminate le foglie esterne deteriorate, sistemato il colletto e il fittone, effettuato il lavaggio con acqua corrente e il confezionamento.

Capitolo 4

Materiali e Metodi

4.1 Inquadramento area di studio

Le due aziende analizzate sono situate nella regione Veneto (NE Italia); in particolar modo, l'azienda appartenente al Consorzio si trova nella frazione di Merlengo di Ponzano Veneto, comune di Ponzano Veneto, (Figura 4.1 a), provincia di Treviso, mentre i campi dell'azienda che produce radicchio rosso senza alcuna denominazione sono siti nel comune di Piombino Dese (Figura 4.1 b) e nella frazione di Salvatronda (Figura 4.1 c), comune di Castelfranco Veneto, rispettivamente in provincia di Padova e di Treviso. Per comodità di studio chiameremo le aziende rispettivamente: azienda IGP ed azienda non IGP.

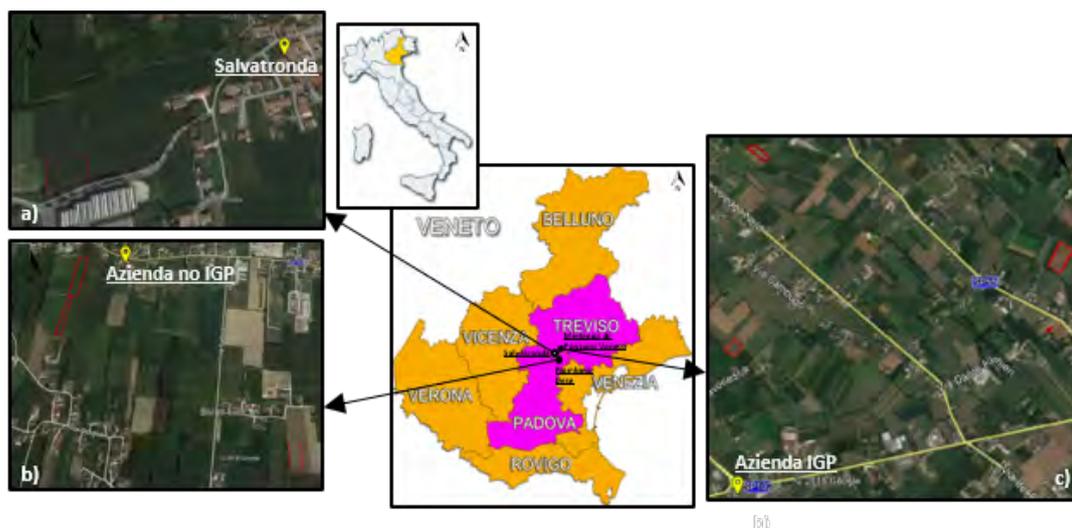


Figura 4.1 – Inquadramento geografico delle aziende oggetto di studio. A destra vi sono i campi dell'azienda che produce radicchio senza denominazione IGP, mentre a sinistra i campi dell'azienda produttrice di radicchio IGP. In figura a) vi sono i campi situati nella frazione di Salvatronda, in b) quelli nel comune di Piombino Dese e in c) quelli nella frazione di Merlengo di Ponzano Veneto. Immagini di base da Google Earth Pro

4.1.1 Merlengo di Ponzano Veneto

Merlengo di P.zo V.to è una frazione del comune di Ponzano Veneto, in provincia di Treviso. Dal punto di vista geologico, l'area in esame è caratterizzata da depositi quaternari superficiali, appartenenti al materasso alluvionale della pianura veneta. Questi sedimenti sono di natura ghiaiosa con matrice sabbiosa, trasportati dai corsi d'acqua in uscita dalle catene montuose e depositati sotto forma di coni detritici; in particolar modo, l'area di studio appartiene alla conoide di Montebelluna. Tale conoide è legata all'antico tracciato del Piave; i depositi più recenti sono alluvioni ghiaiose di origine fluvio-glaciale, riferibili al Wurm, con matrice sabbiosa. Il materasso alluvionale è caratterizzato da ghiaia e ciottoli di natura calcareo-dolomitica.

Dal punto di vista idrogeologico, il territorio ospita un acquifero unico di tipo freatico alimentato dalle acque di infiltrazione derivanti dal materasso alluvionale. La soggiacenza media della falda è di 8 m e la direzione del flusso sotterraneo è da NEN verso SWS, in accordo con l'andamento della circolazione regionale.

Dal punto di vista pedologico, l'area di studio è caratterizzata dalla presenza di suoli appartenenti al complesso TRS1/SNF1 (Figura 4.2), rispettivamente suoli Travesagna e suoli San Floriano.

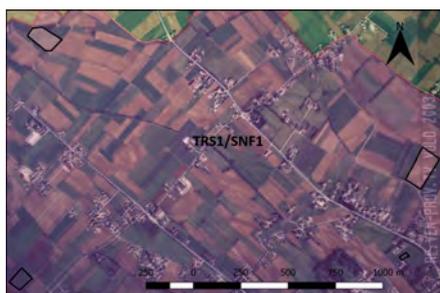


Figura 4.2 – Inquadramento pedologico dei campi dell'azienda IGP. Shapefile concessi dalla provincia di Treviso e modificati con QGIS 2.18.7

I suoli Travesagna sono suoli moderatamente profondi, con tessitura fine (franco argillosi) con scheletro frequente e substrato franco sabbioso con scheletro molto abbondante; sono suoli non calcarei, estremamente calcarei nel substrato, con rivestimenti di argilla, drenaggio buono e falda profonda. Secondo il sistema di classificazione americano (Soil Taxonomy) i suoli vengono classificati come Inceptic Hapludalfs clayey-skeletal, mixed, mesic, mentre secondo in sistema di classificazione WRB (Word Reference Base) sono classificati come Cutanic Luvisols (Hypereutric, Skeletic). I suoli San Floriano hanno una tessitura da media a moderatamente fine con presenza di abbondante scheletro, con un substrato a tessitura grossolana con abbondante scheletro; sono moderatamente profondi, moderatamente calcarei, drenaggio moderatamente rapido e falda profonda. Secondo la soil taxonomy sono classificati come Alfic Udarents loamy-skeletal, mixed, nonacid, mesic, mentre secondo la WRB come Aric Regosols (Hypereutric, Skeletic, Endoarenic).

Riguardo le caratteristiche climatiche, l'area oggetto di studio è posta nell'area di alta pianura con clima temperato freddo. Le precipitazioni medie annue sono di circa 1100 mm, con i mesi più piovosi a maggio e novembre. La temperatura media annua è di circa 13°C, con valori medi invernali di circa 3°C ed estivi di 22°C. Tali informazioni sono state date considerando i dati

meteorologici degli ultimi 10 anni della stazione più prossima all'area di studio, ovvero quella presente nel comune di Villorba.

4.1.2 Piombino Dese

Piombino Dese è un comune della provincia di Padova e appartiene alla zona di Alta Pianura. Dal punto di vista geologico, il comune è caratterizzata da depositi di origine alluvionale prevalentemente sabbiosa, trasportati e depositati dai principali corsi d'acqua, i fiumi Brenta e Piave.

Dal punto di vista idrogeologico, nella parte settentrionale troviamo un unico acquifero di tipo freatico prossimo al piano campagna, mentre la parte meridionale è caratterizzata da falde confinate, data la presenza di livelli impermeabili. L'area di studio si trova nella zona di passaggio tra il sistema indifferenziato e il sistema multifalda, cioè nella fascia delle risorgive. L'alimentazione dell'acquifero avviene per infiltrazione da parte dei bacini montani e delle precipitazioni. Dal punto di vista pedologico, l'area di studio è caratterizzata dalla presenza di suoli appartenenti a diversi complessi (Figura 4.3):

- VDC1: suoli Ville di Corsano. I suoli sono profondi, a tessitura media (franco) con scheletro frequente e substrato grossolano, scarsamente calcarei, drenaggio mediocre e falda profonda. Secondo il sistema di classificazione Soil Taxonomy, i suoli sono classificati come Aquic Haplustepts, fine, mixed, mesic, mentre secondo in sistema di classificazione WRB come Hypereutri-Gleyic Cambisol;
- CMS1/TRE1: suoli Camposampiero e Treville. I suoli sono da profondi a molto profondi, tessitura da media a moderatamente grossolana, scarsamente calcarei, drenaggio buono, falda da molto profonda a profonda. Secondo il sistema di classificazione Soil Taxonomy, i suoli vengono classificati come Dystric Eutrudepts coarse-loamy, mixed, mesic, mentre per il sistema di classificazione WRB come Haplic Cambisols (Hypereutric);
- MOG1/ZRM1: suoli Mogliano e Zerman. I suoli sono da moderatamente profondi a profondi, a tessitura media e moderatamente fine, scarsamente calcarei con accumulo di carbonati in profondità, drenaggio mediocre e falda profonda. Secondo il sistema di classificazione Soil Taxonomy i suoli sono classificati come Aquic Eutrudepts, fine, mixed, mesic, mentre secondo la WRB come Endogleyic Calcisols (Orthosiltic).

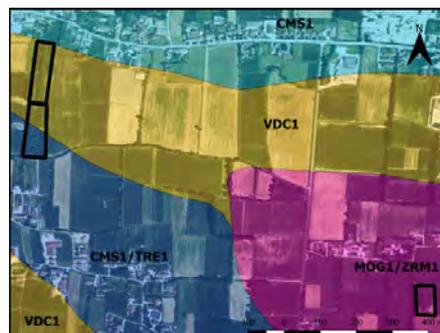


Figura 4.3 – Inquadramento pedologico dei campi situati nel comune di Piombino Dese (azienda non IGP). Shapefile concessi dalla provincia di Padova e modificati con QGIS 2.18.7

Riguardo le caratteristiche climatiche, il clima è di tipo temperato freddo caratterizzato da temperatura media annua di 14 °C, con valori medi invernali di circa 2°C ed estivi di 30°C. La precipitazione media annua è di circa 1000 mm, con i periodi più piovosi in primavera e autunno. Anche in questo caso, come per la zona di Merlengo di Ponzano Veneto, sono stati considerati i dati meteorologici registrati negli ultimi 10 anni della stazione più prossima all'area di studio, ovvero quella presente nel comune di Trebaseleghe.

4.1.3 Salvatronda

Salvatronda è una frazione del comune di Castelfranco Veneto, in provincia di Treviso. Il sito si trova in un'area pianeggiante di origine alluvionale, in particolar modo nella pianura alluvionale del fiume Muson di età olocenica. Affiorano terreni da depositi alluvionali dovuti alle inondazioni del fiume Piave e depositi superficiali dovuti in particolar modo dal torrente Muson. I depositi alluvionali delle divagazioni del fiume Brenta risalgono al periodo fluvio-glaciale Wurm (iniziato circa 110000 anni fa e terminato circa 12000 anni fa), durante lo scioglimento dei ghiacciai. In questo periodo si è sviluppato il materasso fluviale costituito da ghiaie e sabbie con limitati e discontinui livelli lentiformi limoso-argillosi.

La falda freatica è superficiale, circa 5 m dal piano campagna, con escursioni a carattere stagionale. Diversi sono i contributi all'alimentazione delle falde, tra i più importanti vi sono: dispersione dei corsi d'acqua e infiltrazione delle acque irrigue e delle precipitazioni.

Riguardo la pedologia dell'area di studio, questa è caratterizzata dalla presenza di suoli appartenenti al complesso CAG1, suoli Campigo (Figura 4.4).

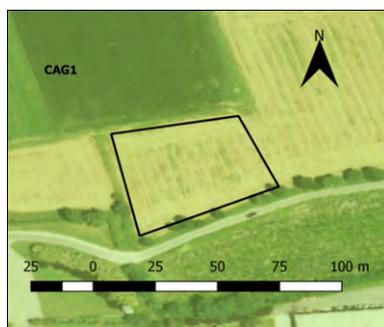


Figura 4.4 – Inquadramento pedologico del campo situato nella frazione di Salvatronda (azienda non IGP). Shapefile concessi dalla provincia di Treviso e modificati con QGIS 2.18.7

I suoli sono profondi, con una tessitura superficiale moderatamente grossolana con scarso scheletro, mentre una tessitura moderatamente fine con frequente scheletro in profondità. Sono suoli scarsamente calcarei, neutri e a drenaggio buono. Secondo il sistema Soil Taxonomy sono classificati come Inceptic Hapludalfs, fine-loamy, mixed, mesic, mentre secondo il sistema WRB come Cutani-Chromic Luvisols.

Il clima è di tipo temperato caldo, con una piovosità distribuita durante tutto l'anno (precipitazione media annua è di circa 943 mm). Da dati registrati negli ultimi anni, la temperatura media annua è di 13 °C, con temperature massime medie di 17 °C e minime medie di 9 °C. I dati climatici sono stati raccolti dalla stazione meteorologica di Castelfranco Veneto.

4.2 Campionamenti

I campionamenti delle diverse matrici investigate (suolo, radicchio rosso, acqua e fertilizzanti) sono stati effettuati durante gli anni 2015/2016 e 2016/2017. Di seguito, verranno trattate singolarmente le singole matrici ambientali oggetto di studio.

4.2.1 Suolo

I campioni di suolo sono stati prelevati a 2 differenti profondità, 0-20 cm (topsoil) e 20-40 cm (subsoil), tramite la realizzazione di minipit. Il numero e la posizione dei minipit sono stati decisi in base all'estensione dei campi, in modo da ottenere una rappresentazione significativa del campo considerato. Per ogni azienda sono stati campionati i suoli dei campi coltivati con entrambe le varietà di radicchio rosso di Treviso: precoce e tardivo. Quindi, per ogni azienda in totale si sono campionati 2 siti coltivati a radicchio precoce e 2 a radicchio tardivo. Inoltre, si sono prelevati i suoli sia a riposo che dopo l'applicazione di concimi e diserbante.

Per l'azienda IGP sono stati realizzati (Figura 4.5):

- anno 2015/2016: 8 minipit nel campo a riposo coltivato a radicchio rosso di Treviso tardivo (16 campioni di suolo; Figura 4.5a) e 2 minipit nel campo a riposo coltivato a radicchio rosso di Treviso precoce (4 campioni di suolo; Figura 4.5b);
- anno 2016/2017: 5 minipit nel campo a riposo coltivato a radicchio rosso di Treviso tardivo (10 campioni di suolo; Figura 4.5c) e 5 in quello coltivato con la varietà precoce (10 campioni di suolo; Figura 4.5d); 3 minipit nel campo dopo l'applicazione di concimi e diserbante coltivato a radicchio rosso di Treviso tardivo (6 campioni di suolo; Figura 4.5e) e 3 in quello coltivato con la varietà precoce (6 campioni di suolo; Figura 4.5f).

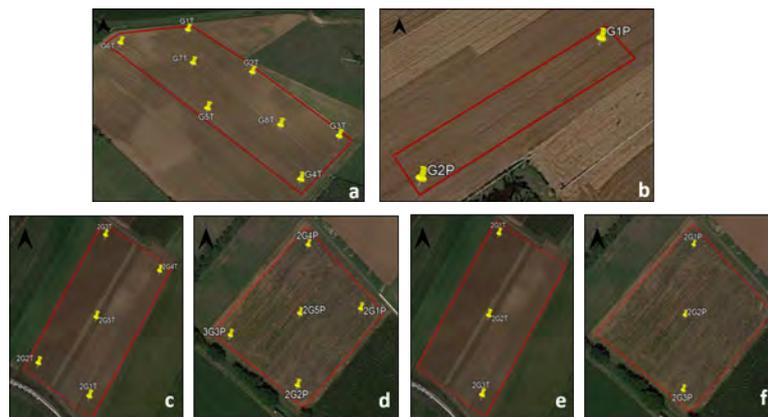


Figura 4.5 – Punti di campionamento di suolo nel campo coltivato a radicchio rosso di Treviso tardivo e precoce per l'azienda IGP: anno 2015/2016 e 2016/2017. a= campo a riposo coltivato a radicchio rosso di Treviso tardivo (2015/16); b= campo a riposo coltivato a radicchio rosso di Treviso precoce (2015/16); c= campo a riposo coltivato a radicchio rosso di Treviso tardivo (2016/17); d= campo a riposo coltivato a radicchio rosso di Treviso precoce (2016/17); e= campo dopo l'applicazione di concimi e diserbo coltivato a radicchio rosso di Treviso tardivo (2016/17); f= campo dopo l'applicazione di concimi e diserbo coltivato a radicchio rosso di Treviso precoce (2016/17). Immagini di base da Google Earth Pro

Per l'azienda no IGP sono stati realizzati:

- anno 2015/2016: 4 minipit nel campo a riposo coltivato a radicchio rosso precoce (8 campioni di suolo; Figura 4.6a). Non è stato possibile campionare il campo coltivato a radicchio rosso tardivo;
- anno 2016/2017: 5 minipit nel campo a riposo coltivato a radicchio rosso tardivo (10 campioni di suolo; Figura 4.6b), 5 minipit nel campo a riposo coltivato con la varietà precoce (10 campioni di suolo; Figura 4.6c), 3 minipit nel campo dopo l'applicazione di concimi e diserbante coltivato a radicchio rosso tardivo (6 campioni di suolo; Figura 4.6d) e 3 minipit nel campo dopo l'applicazione di concimi e diserbante coltivato con la varietà precoce (6 campioni di suolo; Figura 4.6e).



Figura 4.6 – Punti di campionamento di suolo nel campo coltivato a radicchio rosso precoce e tardivo per l'azienda no IGP: anno 2015/2016 e 2016/2017. a= campo a riposo coltivato a radicchio rosso precoce (2015/16); b= campo a riposo coltivato a radicchio rosso tardivo (2016/17); c= campo a riposo coltivato a radicchio rosso precoce (2016/17); d= campo dopo l'applicazione di concimi e diserbo coltivato a radicchio rosso tardivo (2016/17); e= campo dopo l'applicazione di concimi e diserbo coltivato a radicchio rosso precoce (2016/17). Immagini di base da Google Earth Pro

In totale i campioni di suolo prelevati sono:

- azienda IGP: 32 per i campi coltivati a radicchio rosso di Treviso tardivo e 20 per i campi coltivati con la varietà precoce. 52 campioni in totale;
- azienda no IGP: 16 per i campi coltivati a radicchio rosso tardivo e 24 per i campi coltivati con la varietà precoce. 40 campioni in totale.

I suoli sono stati prelevati con una vanga, messi in buste di plastica chiuse ermeticamente, etichettate e portate nei laboratori dell'università dove sono stati conservati per le successive analisi pedologiche e chimiche.

Per comodità di studio chiameremo i diversi siti campionati con le seguenti sigle:

- GP: azienda IGP, anno 2015/2016, campo a riposo coltivato a radicchio rosso di Treviso precoce;
- 2GP: azienda IGP, anno 2016/2017, campo a riposo coltivato a radicchio rosso di Treviso precoce;

- 2GPc: azienda IGP, anno 2016/2017, campo dopo l'applicazione di concimi e diserbante coltivato a radicchio rosso di Treviso precoce;
- GT: azienda IGP, anno 2015/2016, campo a riposo coltivato a radicchio rosso di Treviso tardivo;
- 2GT: azienda IGP, anno 2016/2017, campo a riposo coltivato a radicchio rosso di Treviso tardivo;
- 2GTc: azienda IGP, anno 2016/2017, campo dopo l'applicazione di concimi e diserbante coltivato a radicchio rosso di Treviso tardivo;
- RP: azienda no IGP, anno 2015/2016, campo a riposo coltivato a radicchio rosso precoce;
- 2RP: azienda no IGP, anno 2016/2017, campo a riposo coltivato a radicchio rosso precoce;
- 2RPc: azienda no IGP, anno 2016/2017, campo dopo l'applicazione di concimi e diserbante coltivato a radicchio rosso precoce;
- 2RT: azienda no IGP, anno 2016/2017, campo a riposo coltivato a radicchio rosso tardivo;
- 2RTc: azienda no IGP, anno 2016/2017, campo dopo l'applicazione di concimi e diserbante coltivato a radicchio rosso tardivo.

Inoltre, i punti di campionamento sono stati numerati in maniera progressiva partendo da 1 (es. G1T-G2T-G3T-ecc.).

4.2.2 Radicchio rosso

Il campionamento del radicchio rosso è stato effettuato negli stessi siti dove è stato prelevato il suolo, prelevando l'intera pianta (foglie e radici). Per l'anno 2016/2017, si è ritenuto di diminuire i campioni di radicchio in quanto, dai risultati delle analisi effettuate durante l'anno 2015/2016, non risultano sostanziali differenze tra i diversi campioni di radicchio prelevati nello stesso campo. Per tale motivo, per l'anno 2016/2017, si è scelto di campionare il radicchio lungo dei transetti aventi direzione NW-SE.

In figura Figura 4.7 sono riportati i punti di campionamento per entrambe le aziende.



Figura 4.7 – Punti di campionamento di radicchio rosso per entrambe le aziende. a= radicchio rosso tardivo (puntatori in giallo) e precoce (puntatori in rosso) nell'azienda no IGP (2015/2016); b= radicchio rosso tardivo nell'azienda no IGP (2016/2017); c= radicchio rosso precoce nell'azienda no IGP (2016/2017); d= radicchio rosso di Treviso tardivo nell'azienda IGP (2015/2016); e= radicchio rosso di Treviso precoce nell'azienda IGP (2015/2016); f= radicchio rosso di Treviso tardivo nell'azienda IGP (2016/2017); g= radicchio rosso di Treviso precoce nell'azienda IGP (2016/2017). Immagini di base da Google Earth Pro

I campioni di radicchio rosso precoce e tardivo sono stati prelevati in diversi momenti della loro crescita: a metà del loro sviluppo e pronti per essere venduti.

Le aziende hanno acquistato le piantine di radicchio rosso precoce e tardivo in vivaio e, dopo circa 28 giorni dalla semina, sono state trapiantate in campo. In Tabella 4.1 sono riportati i periodi di campionamento per entrambe le aziende.

Campionamenti	Azienda IGP		Azienda no IGP	
	tardivo	precoce	tardivo	precoce
trapianto	metà agosto	inizio agosto	inizio agosto	fine luglio
metà sviluppo	fine novembre	n.d.	inizio ottobre	n.d.
pronto	metà febbraio	fine novembre	metà febbraio	fine ottobre

Tabella 4.1 – Campionamenti di radicchio rosso tardivo e precoce nell'anno 2015/2016 per entrambe le aziende

In totale i campioni di radicchio rosso prelevati sono:

- azienda IGP: 25 di radicchio rosso di Treviso tardivo e 8 di precoce. 33 campioni in totale;
- azienda no IGP: 25 di radicchio rosso tardivo e 10 di precoce. 35 campioni in totale.

Per i campioni di radicchio sono state utilizzate le seguenti sigle:

- RTm: azienda no IGP, anno 2015/2016, radicchio rosso tardivo, campione a metà del suo sviluppo;
- RT: azienda no IGP, anno 2015/2016, radicchio rosso tardivo, campione pronto;
- GTm: azienda IGP, anno 2015/2016, radicchio rosso tardivo, campione a metà del suo sviluppo;
- GT: azienda IGP, anno 2015/2016, radicchio rosso tardivo, campione pronto;
- Rpm: azienda no IGP, anno 2015/2016, radicchio rosso precoce, campione a metà del suo sviluppo;
- RP: azienda no IGP, anno 2015/2016, radicchio rosso precoce, campione pronto;
- Gpm: azienda IGP, anno 2015/2016, radicchio rosso precoce, campione a metà del suo sviluppo;
- GP: azienda IGP, anno 2015/2016, radicchio rosso precoce, campione pronto.

Per l'anno 2016/2017 sono state usate le stesse sigle anteposando il numero 2 prima della R o G.

Per l'anno 2015/2016 non è stato possibile campionare il radicchio rosso precoce a metà del suo sviluppo.

I campioni prelevati sono stati etichettati, trasportati presso i laboratori dell'università Ca' Foscari, dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica, dove sono stati subito preparati e conservati per le analisi chimiche.

4.2.3 Concimi e diserbante

I diversi concimi e i diserbanti sono stati consegnati dai proprietari dei campi in buste sigillate ed etichettate. Il campionamento di tali matrici è stato effettuato solo una volta.

L'azienda non IGP segue il seguente piano di preparazione e concimazione del terreno (Figura 4.8): 1) dissodatura con dissodatore ripper, 2) spargimento di letame, 3) aratura, 4) fresatura con fresa a coltelli, 5) spargimento di concimi con spargi concime (raggio di azione di circa 20-30 m), 6) applicazione del diserbante tramite botte da diserbo, 7) fresatura con fresa rotante, 8) trapianto delle piante di radicchio e 9) irrigazione.



Figura 4.8 – Concimazione dell'azienda no IGP. a= fresatura con fresa a coltelli; b= spargimento di concimi con spargi concime; c= applicazione del diserbante tramite botte da diserbo

In Tabella 4.2 sono riportati i diversi concimi applicati con le rispettive quantità.

Concime	Tipologia	Quantità (q/ha)
Kalisop	minerale	4
Superalba max	organo-minerale	3.5
Fertilblu S	minerale	3.5
Supèrbe	minerale	5
Stomp aqua	diserbante	2 l/ha

Tabella 4.2 – Lista di concimi e diserbante utilizzati dall'azienda non IGP

L'azienda IGP segue un piano di preparazione e concimazione del terreno simile a quello descritto per l'azienda no IGP: 1) dissodatura frangizolla, 2) spargimento di letame, 3) aratura, 4) applicazione di concimi con spargi concime (raggio di azione di 20-30 m), 5) preparazione del terreno con erpice rotante, 6) seconda applicazione di concimi con spargi concime, 7) trapianto delle piante di radicchio, 9) applicazione del diserbante con botte da diserbo e 10) irrigazione. La dissodatura viene fatta solo in quei casi il terreno risulta troppo compatto

In Tabella 4.3 sono riportati i diversi concimi adoperati con le relative quantità.

Concime	Tipologia	Quantità (q/ha)
Starlaete	organico	10
Entec 26	minerale	2
Stomp aqua	diserbante	2 l/ha

Tabella 4.3 – Lista di concimi e diserbante utilizzati dall'azienda IGP

In Allegato 1 sono riportate le schede tecniche relative ai concimi e diserbanti impiegati da entrambe le aziende.

4.2.4 Acqua

Sono state campionate diverse tipologie di acque: precipitazioni, imbianchimento e irrigazione (pozzo e canale). Riguardo le acque di precipitazione, sono stati installati dei pluviometri, costruiti appositamente per tale ricerca, nei campi coltivati a radicchio rosso tardivo (anno 2015/2016) per entrambe le aziende IGP (Figura 4.9). Tutti i campionamenti sono avvenuti l'ultimo giorno del mese (± 5 giorni). In Tabella 4.4 sono riportati i dati relativi ai campionamenti per i 2 anni. I dati relativi a "Pioggia Arpav" corrispondono alle medie mensili dei dati misurati dalle stazioni Arpav di Trebaseleghe, per l'azienda no IGP, e di Villorba, per l'azienda IGP. I dati relativi a "Pioggia equivalente" sono stati calcolati con l'equazione (4.1), mentre l'efficienza con l'equazione (4.2).

$$P_{eq} = (P_r / 3.14 * r^2) * 10 \quad (4.1)$$

dove:

- P_{eq} = pioggia equivalente (mL)
- P_r = pioggia raccolta nel pluviometro (mL)
- r = raggio dell'imbuto del pluviometro (10 cm)

$$Efficienza\% = (P_{eq} / P_{Arpav}) * 100 \quad (4.2)$$

Riguardo le altre tipologie di acque campionate (Figura 4.10), i dati sono riportati in Tabella 4.5.

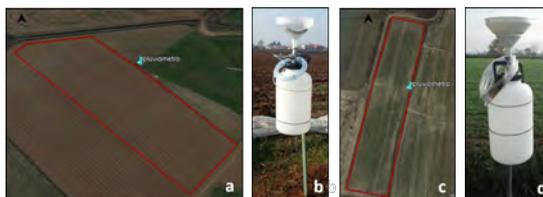


Figura 4.9 – Punti di posizionamento dei pluviometri (puntatore azzurro) e i pluviometri di entrambe le aziende. a= posizione del pluviometro nell'azienda IGP; b= pluviometro dell'azienda IGP; c= posizione del pluviometro nell'azienda no IGP; d= pluviometro dell'azienda no IGP. Immagini di base da Google Earth Pro

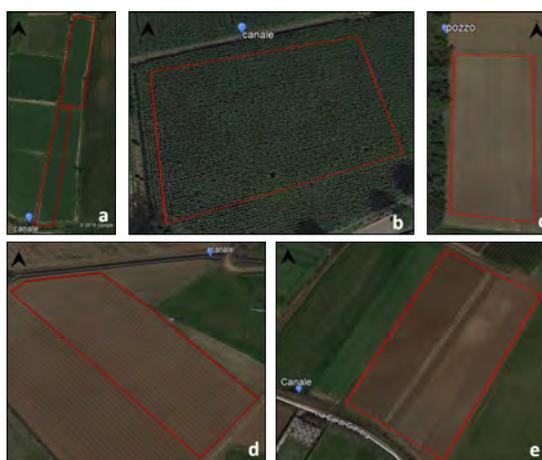


Figura 4.10 – Punti di campionamento di canali e pozzi di entrambe le aziende. a= canale nell'azienda no IGP; b= canale a Salvatronda nell'azienda no IGP; c= canale a Silville nell'azienda no IGP; d= canale nell'azienda IGP (nov-15); e= canale nell'azienda IGP (ago-16). Immagini di base da Google Earth Pro

Tabella 4.4 – Dati pluviometrici di entrambe le aziende. Pioggia Arpav= medie mensili dei dati misurati dalle stazioni Arpav di Trebaseleghe, per l'azienda no IGP, e di Villorba, per l'azienda IGP; Pioggia equivalente= vedi equazione (4.1); Efficienza= vedi equazione (4.2)

Data	Azienda no IGP			Azienda IGP		
	Pioggia equivalente (mm)	Arpav (mm)	Efficienza (%)	Pioggia equivalente (mm)	Arpav (mm)	Efficienza (%)
nov-15	9.6	8.4	113.5	n.d.	n.d.	n.d.
dic-15	3.2	4.4	72.4	3.2	3.8	83.8
gen-16	35.8	43.2	82.9	33.4	44.0	76.0
feb-16	222.9	178.4	125.0	203.8	218.2	93.4
mar-16	86.0	67.8	126.8	86.0	81.4	105.6
apr-16	82.8	51.8	159.9	83.8	52.8	158.6
mag-16	150.3	117	128.5	162.4	156.2	104.0
giu-16	166.2	116.6	142.6	124.2	293.8	42.3
lug-16	19.7	15.6	126.6	60.5	31.8	190.3
ago-16	35.0	42.4	82.6	68.5	66.0	103.7
set-16	70.1	57	122.9	76.4	96.0	79.6
ott-16	98.4	86.8	113.4	113.1	101.6	111.3
nov-16	119.4	94.2	126.8	109.9	103.8	105.9
dic-16	38.2	32.8	116.5	54.1	66.4	81.5

Tabella 4.5 – Dati dei campioni di acque di entrambe le aziende. imb= imbianchimento; 2= campionamento effettuato nell'anno 2016/2017

Campioni	Tipologia	Data	Note
Azienda IGP			
H ₂ Oirrigazione	acqua del canale	nov-15	usata per il radicchio rosso di Treviso tardivo e precoce
H ₂ Opozzo	acqua del pozzo	gen-16	usata per l'imbianchimento
H ₂ Oimb	acqua di imbianchimento	gen-16	campionata dalla vasca di imbianchimento
2H ₂ Oimb	acqua di imbianchimento	gen-17	campionata dalla vasca di imbianchimento
2H ₂ Oirrigazione	acqua del canale	ago-16	usata per il radicchio rosso di Treviso tardivo e precoce
Azienda no IGP			
H ₂ Ocanale	acqua del canale	ott-15	usata per il radicchio rosso tardivo e precoce
H ₂ Opozzo	acqua del pozzo	ott-15	usata per l'imbianchimento
H ₂ Oimb	acqua di imbianchimento	gen-16	campionata dalla vasca di imbianchimento
2H ₂ Oimb	acqua di imbianchimento	gen-17	campionata dalla vasca di imbianchimento
H ₂ O salvatronda	acqua del pozzo (irrigazione)	ago-16	usata per il radicchio rosso precoce
H ₂ O silville	acqua del pozzo (irrigazione)	ago-16	usata per il radicchio rosso tardivo

4.3 Metodologie di analisi

Le analisi pedologiche di routine e la determinazione degli elementi totali nei campioni di suolo, radicchio, acqua, concimi e diserbante sono state eseguite presso i laboratori dell'Università Ca' Foscari, dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica. La determinazione degli elementi biodisponibili nei campioni di suolo e del rapporto isotopico dello stronzio sono stati eseguiti presso l'University of Natural Resources and Life Sciences, VIRIS group, a Vienna durante il periodo all'estero.

I rapporti $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{34}\text{S}$ nei campioni di suolo, radicchio, concimi e diserbante sono stati determinati presso la Fondazione Edmund Mach, dipartimento Qualità Alimentare e Nutrizione di San Michele all'Adige (Tn). I rapporti $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ nei campioni di acqua, sono stati determinati presso il laboratorio di Geochimica Isotopica dell'Università Ca' Foscari, dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica.

Tutti i reagenti utilizzati per le analisi sono di alto grado di purezza (Sigma-Aldrich Co., USA). Diverse tecniche vengono utilizzate per determinare la composizione chimica di una matrice ambientale (ICP-MS, ICP-EOS, AAS, NAA, PIXE, XRF, ecc.; DRIVELOS & GEORGIU (2012)). In questa ricerca sono state utilizzate la spettrometria di massa e la spettroscopia di emissione atomica di seguito descritte.

4.3.1 Preparazione dei campioni

Suolo

Tutti i campioni di suolo sono stati essiccati in stufa a 105 °C e, successivamente, setacciati a 2 mm con setaccio Retsch.

Per le analisi pedologiche di routine e per la determinazione biodisponibile degli elementi sono stati usati i campioni setacciati a 2 mm, mentre per la determinazione degli elementi totali sono stati ulteriormente macinati con il mulino a biglie di agata.

Gli elementi totali sono stati determinati secondo il metodo USEPA 3052 (U.S.EPA, 2004) e secondo quanto riportato in GALLO *et alii* (2018): 0.2 g di campione sono stati mineralizzati con 5 mL di Aqua Regia (HNO_3 (65%): HCl (37%) in rapporto 1:3) e 1 mL di HF (48%) in microonde (Milestone modello Ethos 1600; Figura 4.11) con il seguente programma:

- 250 W per 6 min;
- 400 W per 6 min;
- 600 W per 6 min;
- 250 W per 6 min.

Dopo la mineralizzazione, ai campioni è stato aggiunto 1 mL di H_3BO_3 sovrassaturo. I campioni sono stati, quindi, filtrati con carta filtro Whatman n.42 e portati al volume di 50 mL.

Per la determinazione dei metalli biodisponibili nel suolo è stata utilizzata l'estrazione con ammonio nitrato (ISO 19730:2008; ISO (2008)): 20 g di campione sono stati agitati con la soluzione 1 mol l⁻¹ NH_4NO_3 per mezzo di agitatore per 2 ore a 20 giri al minuto e filtrati con carta filtro Whatman n.42.

Per la determinazione dei rapporti tra isotopi stabili di H e O sono stati pesati 0.2 mg (in doppio) di campione in capsule di argento, mentre per i rapporti isotopici di N, S e C sono stati



Figura 4.11 – Microonde utilizzato in questo studio della Milestone modello Ethos 1600

pesati 0.5 mg (in tripla) di campione in capsule di stagno.

I bianchi di analisi e i materiali standard di riferimento sono stati preparati usando gli stessi reagenti e le stesse quantità utilizzate per la preparazione dei campioni.

Radicchio rosso

I campioni di radicchio rosso pronti sono stati suddivisi in foglie e radici, mentre i campioni prelevati a metà sviluppo sono stati suddivisi in foglie esterne, foglie interne e radici. Ciò vale sia per la tipologia tardivo che precoce. I campioni, una volta tagliati con un coltello in ceramica, sono stati congelati, liofilizzati e macinati con un mulino a lame.

Per la determinazione degli elementi è stato utilizzato il metodo USEPA 3052 (U.S.EPA, 2004) e secondo quanto riportato in GALLO *et alii* (2018): 0.1 g di campione è stato mineralizzato con 8 mL di HNO_3 (65%) e 2 mL di H_2O_2 (30%) in microonde (microwave Milestone modello Ethos 1600; Figura 4.11) con il seguente programma:

- 250 W per 2 min;
- 0 W per 1 min;
- 250 W per 5 min;
- 500 W per 8 min.

Dopo la mineralizzazione, i campioni sono stati filtrati con carta filtro Whatman n.42 e portati al volume di 50 mL.

Per la determinazione dei rapporti di δD e $\delta^{18}\text{O}$, sono stati pesati 0.2 mg (in doppio) di campione in capsule di argento, mentre per quelli di $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{34}\text{S}$ sono stati pesati 0.5 mg (in tripla) di campione in capsule di stagno. I bianchi di analisi e i materiali standard di riferimento sono stati preparati usando gli stessi reagenti e le stesse quantità utilizzate per la preparazione dei campioni.

Concimi e diserbante

I campioni di concimi e diserbanti sono stati macinati con il mulino a biglie di agata. Successivamente, sono stati mineralizzati secondo il metodo USEPA 3052 (U.S.EPA, 2004): 0.5 g (concimi organici) e 0.2 g (concimi chimici e diserbante) di campioni sono stati mineralizzati

con 8 mL di HNO_3 (65%) in microonde (microwave Milestone modello Ethos 1600; Figura 4.11) con il seguente programma:

- 250 W per 3 min;
- 0 W per 1 min;
- 250 W per 10 min.

Per determinare i rapporti di δD e $\delta^{18}\text{O}$, sono stati pesati 0.2 mg (in doppio) di campione in capsule di argento, mentre per $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{34}\text{S}$ sono stati pesati 0.5 mg (in tripla) di campione in capsule di stagno.

I bianchi di analisi e i materiali standard di riferimento sono stati preparati usando gli stessi reagenti e le stesse quantità utilizzate per la preparazione dei campioni.

Acqua

Tutti i campioni di acqua sono stati filtrati, acidificati utilizzando 1 mL di HNO_3 (65%) in 100 mL e conservati in frigorifero (U.S.EPA, 1994).

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Prima delle misure di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, i campioni di suolo estratti con ammonio nitrato, quelli di radichio rosso, concimi e diserbante mineralizzati e le acque di imbianchimento acidificate sono stati sottoposti ad una separazione degli elementi Sr/Ca usando una specifica resina per l'estrazione dello Sr. In questo studio è stata utilizzata una colonna con resina DGA (TECHNOLOGIES (2016) e HORWITZ *et alii* (2005); TrisKem International, France). La separazione è avvenuta, secondo il protocollo di ROMANIELLO *et alii* (2015) e FIELD (2015), tramite il sistema prepFAST-MCTM (Figura 4.12).



Figura 4.12 – Sistema prepFAST-MCTM utilizzato in questo studio

Questo è un sistema automatizzato di preparazione del campione per cromatografia e permette la loro diluizione per mezzo di una siringa. Tramite tale sistema si ha la separazione dell'elemento di interesse dalla matrice del campione e raccoglie diverse frazioni dell'eluente che verranno analizzate successivamente.

La separazione dello Sr dal Ca avviene attraverso diversi step riportati in Tabella 4.6.

Step	Fase	Volume/tempo	Acido
1	condizionamento della colonna	6 mL/2 min ⁻¹	2 mol L ⁻¹ HNO ₃
2	caricamento campione su colonna	1 mL/1 min ⁻¹	2 mol L ⁻¹ HNO ₃
3	eluizione della matrice	5 mL/2 min ⁻¹	2 mol L ⁻¹ HNO ₃
4	eluizione dello Sr	15 mL/2 min ⁻¹	2 mol L ⁻¹ HNO ₃
5	eluizione del Ca/lavaggio colonna	10 mL/1 min ⁻¹	0.1 mol L ⁻¹ HCl

Tabella 4.6 – Parametri dell’eluizione utilizzati in questo studio secondo il metodo ESI (FIELD, 2015) e di ROMANIELLO *et alii* (2015)

4.3.2 Analisi pedologiche

Le analisi pedologiche di routine sono state eseguite secondo i metodi riportati nel D.M. del 1999 “Metodi ufficiali di analisi chimiche del suolo”. In Tabella 4.7 sono riportate le metodologie utilizzate.

Analisi	Metodo	Note
Tessitura	II.5	metodo della pipetta
pH	III.1	via potenziometrica su sospensione di suolo-acqua
Carbonio organico	VII.3	metodo Walkley-Black
Calcare totale	V.1	determinazione gas-volumetrica
Capacità di scambio cationico	XIII.2	con bario cloruro e trietanolammina

Tabella 4.7 – Metodi di analisi chimiche e fisiche del suolo (D.M. 1999)

4.3.3 Analisi chimiche

Spettrometria di massa

La spettrometria di massa si basa sulla ionizzazione delle molecole in ioni e la successiva separazione degli ioni in base al loro rapporto massa/carica (M/z).

In uno spettrometro di massa, il campione liquido viene trasportato al nebulizzatore mediante una pompa peristaltica e trasformato in aerosol. Nella camera ciclonica, le goccioline di aerosol più grossolane vengono rimosse per collisione cosicché, solo una piccola parte di aerosol viene trasportato al plasma. Nel plasma il campione subisce: desolvatazione, vaporizzazione, atomizzazione, eccitazione e ionizzazione. Una volta ionizzato, il campione passa nell’analizzatore (un quadrupolo), dove gli ioni vengono separati in base al rapporto massa/carica (m/z). Il fascio di ioni arriva nella cella universale, la quale offre 3 modalità di funzionamento:

- standard mode: le interferenze vengono eliminate attraverso equazioni di correzione;
- collisione (o KED: kinetic energy discrimination): le interferenze vengono eliminate tramite l’utilizzo dell’elio, il quale si scontra con gli ioni interferenti riducendo la loro energia cinetica;

- con cella di reazione dinamica (o DRC: dynamic reaction cell): un gas altamente reattivo, come per esempio l'ammoniaca, viene utilizzato per creare reazioni chimiche prevedibili e gli interferenti vengono rimossi tramite un quadrupolo di scansione.

Successivamente, si arriva al rilevatore dove moltiplicatori elettronici amplificano la corrente prodotta dagli ioni. I segnali vengono poi trasmessi ad un calcolatore per ottenere i risultati sotto forma di spettro di massa.

Parte degli elementi totali (As, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, Si, Ti, V e Zn) nei campioni di suolo, radicchio, acqua, concimi e diserbante sono stati determinati mediante spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS, inductively coupled plasma mass spectrometry), con NexION™350x (PerkinElmer; Figura 4.13). Gli elementi biodisponibili nel suolo sono stati determinati con il NexION™2000 B (PerkinElmer; Figura 4.13).

Per ogni tipo di matrice analizzata sono stati calcolati il limite di rilevabilità (LOD) e limite di quantificazione (LOQ), con le seguenti equazioni:

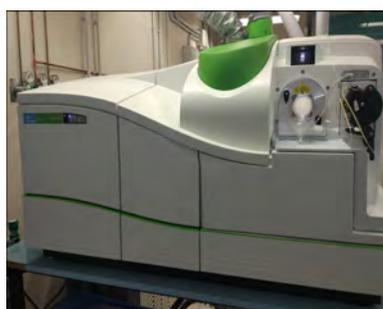
$$LOD = 3 * std.dev.(Blk) \quad (4.3)$$

$$LOQ = 10 * std.dev.(Blk) \quad (4.4)$$

dove: $std.dev.(Blk)$ indica la deviazione standard dei bianchi di analisi.

In Tabella 4.8 sono riportati gli elementi determinati nei campioni di concimi e diserbanti, mentre in Tabella 4.9 sono riportati gli elementi determinati nei campioni di suolo, radicchio e acqua con le rispettive masse molecolari, valori di LOD e LOQ.

Per avere informazioni riguardo l'accuratezza delle misure, sono stati preparati ed analizzati 3 replicati per ogni materiale di riferimento certificato utilizzato. Per i campioni di suolo, concimi e diserbante è stato utilizzato il SOIL-5 (Allegato 2), mentre per i campioni di piante è stato utilizzato il materiale 1573a (tomato leaves; Allegato 2). I recuperi rientrano in un range che va da 82 a 112%.



(a) ICP-MS utilizzato per determinare la concentrazione totale degli elementi (NexION™350x, PerkinElmer)



(b) ICP-MS utilizzato per determinare la concentrazione biodisponibile degli elementi (NexION™2000 B, PerkinElmer)

Figura 4.13 – ICP-MS utilizzati in questo studio per determinare le concentrazioni totali e biodisponibili nelle matrici analizzate in questo studio

Tabella 4.8 – Elementi analizzati con ICP-MS nei campioni di concimi e diserbante con le rispettive masse atomiche, valori di LOD (ug/g) e di LOQ (ug/g). n.d.= non disponibile

elemento	massa atomica	LOD (ug/g)		LOQ (ug/g)	
		diserbante	concimi	diserbante	concimi
As	75	0.03	0.08	0.09	0.27
Ba	138	0.19	92.94	0.62	309.8
Bi	209	2.02	13.51	6.72	45.03
Cd	111	0.02	0.38	0.06	1.25
Co	59	0.07	3.31	0.24	11.03
Cr	52	0.87	38.55	2.89	128.51
Cu	65	0.99	23.69	3.29	78.96
Mn	55	0.08	7.02	0.27	23.39
Ni	60	0.36	22.8	1.18	75.99
Pb	208	0.27	6.14	0.89	20.47
Rb	85	0.07	0.68	0.24	2.26
Sr	88	0.09	1.55	0.29	5.17
Ti	47	0.28	9.6	0.92	32.01
V	51	0.05	0.63	0.17	2.11
Zn	66	0.29	30.84	0.98	102.79

4.3. METODOLOGIE DI ANALISI

Tabella 4.9 – Elementi analizzati con ICP-MIS nei campioni di suolo, radichio e acqua con le rispettive masse atomiche, valori di LOD (ug/g) e di LOQ (ug/g). n.d.= non disponibile

elemento	massa atomica	LOD (ug/g)						LOQ (ug/g)					
		suolo riposato	suolo concimato	radichio metà sviluppo (2015/16)	radichio pronto	radichio metà sviluppo (2016/17)	suolo riposato	suolo concimato	radichio metà sviluppo (2015/16)	radichio pronto	radichio metà sviluppo (2016/17)		
As	75	0	0.13	0.03	0.03	0.01	0	0.43	0.1	0.1	0.03		
Ba	138	0.68	0.23	0.51	0.62	1.1	2.26	0.73	0.76	2.07	3.66		
Bi	209	0	n.d.	0.31	0.85	4.37	0	n.d.	1.05	2.83	14.58		
Cd	111	522.83	0.04	0.02	0.02	0.28	1742.76	0.12	0.07	0.08	0.94		
Co	59	0	0.07	0.06	0.03	0.02	0	0.24	0.21	0.09	0.07		
Cr	52	0	0.65	0.23	0.15	0.37	0	2.17	0.78	0.51	1.25		
Cu	65	0	0.25	0.7	0.89	2.92	0	0.84	2.35	2.97	9.75		
Mn	55	0.52	0.11	0.18	0.09	0.17	1.74	0.36	0.78	0.3	0.58		
Ni	60	0	1.13	0.93	1.32	1.3	0	3.76	3.09	4.39	1.45		
Pb	208	0	0.21	0.88	0.24	0.8	0	0.71	2.94	0.82	2.65		
Rb	85	n.d.	n.d.	0.03	0.12	0.36	n.d.	n.d.	0.09	0.39	1.2		
Sr	88	423.33	0.17	0.2	0.31	0.42	1411.10	0.57	0.66	1.03	1.4		
Si	28	9525.38	n.d.	11.49	21.3	31.13	31751.25	n.d.	38.31	71.02	43.75		
Ti	47	2.91	0.52	0.17	0.19	0.25	9.69	1.73	0.56	0.63	0.83		
V	51	0	n.d.	0.01	0.06	0.01	0	n.d.	0.04	0.2	0.05		
Zn	66	11.07	6.64	6.12	7.21	20.63	36.89	22.13	20.41	24.02	68.78		

Spettroscopia di emissione atomica

Uno spettrometro di emissione atomica è in grado di determinare le concentrazioni di un'analita in base alla lunghezza d'onda della radiazione emessa in seguito a ionizzazione. Il campione viene introdotto nel nebulizzatore attraverso un gas inerte (Ar) e trasportato al plasma dove viene convertito in goccioline di aerosol. Il plasma ha diverse funzioni: desolvatazione, vaporizzazione, atomizzazione e ionizzazione. Quando gli ioni vengono eccitati emettono una radiazione caratteristica che viene rilevata e convertita in segnale elettrico tramite un rivelatore CDD (charge coupled device detector). Tramite la costruzione di una curva di taratura si riesce a risalire alla concentrazione dell'analita in esame. Lo spettro di emissione può essere acquisito in 2 modalità: lungo la direzione assiale e perpendicolare (o radiale) della torcia. La prima configurazione si usa quando l'elemento ha concentrazioni basse, mentre la seconda quando le concentrazioni sono elevate.

Parte degli elementi (Al, Ca, Fe, Mg, Na, K, P e S) nei campioni di suolo, radicchio, acqua, concimi e diserbante sono stati determinati mediante spettroscopia di emissione atomica (ICP-OES, inductively coupled plasma optical emission spectrometry), con Optima™5300 DV (PerkinElmer; Figura 4.14).



Figura 4.14 – ICP-OES utilizzato per determinare la concentrazione degli elementi nelle matrici analizzate in questo studio (Optima™5300 DV, PerkinElmer)

Per i concimi e diserbante si è ritenuto di non determinare i contenuti di Mg, Na, K, P e S, in quanto sono presenti in tutti i campioni in elevate quantità e le concentrazioni sono riportate nelle rispettive schede allegate nella sezione Allegato 1.

I valori di LOD e LOQ sono stati determinati tramite le equazioni (4.3) e (4.4).

In Tabella 4.10 sono riportati i valori di LOD e LOQ degli elementi determinati nei campioni di suolo, radicchio e acqua, mentre in Tabella 4.11 sono riportati i valori per gli elementi determinati nei campioni di concimi e diserbante con le rispettive lunghezze d'onda.

Come per le analisi effettuate con l'ICP-MS, l'accuratezza delle misure è stata determinata tramite l'analisi dei materiale di riferimento certificato: SOIL-5, per i campioni di suolo, concimi e diserbante, e "Tomato leaves" per i campioni di piante (Allegato 2). I recuperi rientrano in un range che va da 87 a 118%.

4.3. METODOLOGIE DI ANALISI

Tabella 4.10 – Elementi analizzati con ICP-EOS nei campioni di suolo, radichio e acqua con le rispettive lunghezze d'onda ($\lambda = \text{nm}$), valori di LOD ($\mu\text{g/g}$) e di LOQ ($\mu\text{g/g}$)

elemento	lunghezza d'onda ($\lambda = \text{nm}$)	LOD ($\mu\text{g/g}$)				LOQ ($\mu\text{g/g}$)					
		suolo riposato	suolo concimato	radichio metà sviluppo (2015/16)	radichio pronto	radichio metà sviluppo (2016/17)	suolo riposato	suolo concimato	radichio metà sviluppo (2015/16)	radichio pronto	radichio metà sviluppo (2016/17)
Al	308.215	47.7	28.39	6.37	1.85	4.63	159.01	94.62	21.24	6.18	15.42
Ca	315.887	20.42	58.23	199.6	21.39	47.99	68.08	194.09	665.33	71.3	159.97
Fe	238.04	24.7	8.17	18.43	2.42	4.02	82.32	20.73	71.99	8.06	13.39
Mg	279.077	4.91	6.67	5.83	3.28	7	16.37	22.23	19.43	10.93	23.33
Na	589.592	21.11	65.81	63.33	10.03	10.2	70.35	219.6	211.09	33.42	33.99
K	766.49	1.2	36.46	0.01	0.13	44	3.99	121.54	446.81	1489.4	146.7
P	213.617	57.85	22.37	2.89	5.39	14.42	192.83	80.32	9.62	17.98	48.06
S	181.975	0	0.53	0.01	0	0.24	0	1.77	0.04	0	76.16

Tabella 4.11 – Elementi analizzati con ICP-EOS nei campioni di concimi e diserbante con le rispettive lunghezze d'onda ($\lambda = \text{nm}$), valori di LOD ($\mu\text{g/g}$) e di LOQ ($\mu\text{g/g}$). n.d.= non disponibile

elemento	lunghezza d'onda ($\lambda = \text{nm}$)	LOD ($\mu\text{g/g}$)		LOQ ($\mu\text{g/g}$)	
		diserbante starlaete superalba max	supérbe entec 26 kalisop fertilblu s	diserbante starlaete superalba max	supérbe entec 26 kalisop fertilblu s
Al	396.157	0.65	2.77	2.16	2.16
Ca	315.887	20.77	7.43	69.23	69.23
Fe	238.04	7.34	0.05	24.45	24.45

4.3.4 Analisi isotopiche

D/H e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

I rapporti isotopici di idrogeno e ossigeno sono stati determinati con la tecnica della spettrometria di massa isotopica. Questa tecnica si basa sulla separazione degli ioni e molecole sulla base del rapporto massa/carica. Uno spettrometro può essere suddiviso in: sistema di iniezione, sorgente di ioni, analizzatore di massa e detector di ioni.

In particolare, in questo studio i rapporti tra gli isotopi stabili degli elementi leggeri (es. O, H, C, N e S) sono stati misurati tramite IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry). Questa tecnica modifica il classico sistema di spettrometria basato sull'utilizzo del sistema di iniezione in doppio (dual inlet) con l'aggiunta di un sistema a flusso continuo, in cui il gas che deve essere analizzato è trasportato tramite un gas di trasporto (es. Ar). Lo spettrometro può essere collegato in flusso continuo con differenti periferiche (analizzatore elementare, pirolizzatore, GC, HPLC o dispositivo di equilibrizzazione); in questo studio è stato collegato con un analizzatore elementare, un pirolizzatore e un equilibratore. L'analizzatore permette di determinare i valori degli isotopi tramite combustione o pirolisi dei campioni.

I rapporti isotopici di $^2\text{H}/\text{H}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ sono stati misurati in doppio, nei campioni di radichio rosso, usando lo strumento Isotope Ratio Mass Spectrometer (IRMS; Delta plus XP ThermoFinnigan, Germany) preceduto dalla pirolisi dei campioni tramite TC/EA (high-temperature conversion/elemental analyser; EA Flash 1112, ThermoFinnigan, Germany) (Figura 4.15).

I campioni sono stati pesati (circa 0.2 mg) in capsule di argento e conservate in essiccatore con P_2O_5 per 24 h. Le condizioni di analisi sono riportate in CAMIN *et alii* (2008).

Nel TC/EA l'ossigeno e l'idrogeno vengono convertiti rispettivamente in CO e H_2 , successivamente separati tramite la colonna gas cromatografica (GC) e flussati nell'IRMS. L'IRMS inizialmente misura il rapporto isotopico D/H e, successivamente, il rapporto $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.

I materiali di riferimento certificati utilizzati in questo studio, per calcolare la retta di calibrazione, sono riportati in Tabella 4.12; tali materiali sono stati calibrati contro i materiali di riferimento internazionali "Vienna-Standard Mean Ocean Water" (V-SMOW) e "Standard Light Antarctic Precipitation" (SLAP).



Figura 4.15 – IRMS (Delta plus XP ThermoFinnigan, Germany) e TC/EA (EA Flash 1112, ThermoFinnigan, Germany) utilizzati per determinare i rapporti isotopici di D/H e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ nei campioni di radicchio rosso

Tabella 4.12 – Materiali di riferimento utilizzati per i valori di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$

Nome	Descrizione del materiale	$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
USGS-54	polvere di legno di pino Lodgepole canadese	-150.4	17.79
USGS-55	polvere di legno di Ziricote messicano	-28.2	19.12
USGS-70	metilestere dell'acido icosanico (C20 FAME)	-183.9	-0.57
USGS-71	metilestere dell'acido icosanico (C20 FAME)	-4.9	-30.53

I risultati sono espressi in ‰ e calcolati rispetto allo standard internazionale “V-SMOW”, utilizzando l'equazione (2.1).

L'incertezza sulle misure (1σ), calcolata come la deviazione standard di almeno 9 misure, è $\pm 0.05\text{‰}$ per $\delta^{18}\text{O}$ e $\pm 0.7\text{‰}$ per $\delta^2\text{H}$.

Riguardo le analisi sui campioni di acqua, i valori di $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ sono stati determinati tramite IRMS (Delta Plus Advantage, Thermo-Fisher) accoppiato con un sistema di equilibrizzazione (HDO device) composto da 24 boccette (Figura 4.16).



Figura 4.16 – IRMS (Delta Plus Advantage, Thermo-Fisher), accoppiato con un sistema di equilibrizzazione (HDO device), utilizzato per determinare $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ nei campioni di acqua

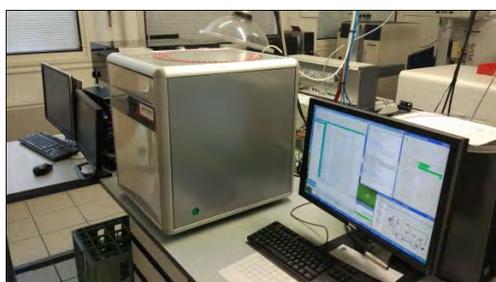
In questo caso i valori dei campioni sono stati determinati rispetto allo standard internazionale “VSMOW” tramite l'equazione (2.1) in ‰. Gli standard interni utilizzati per questo studio sono riportati in Tabella 4.13 e calibrati contro “VSMOW” e “SLAP”.

Tabella 4.13 – Composizione isotopica degli standard interni utilizzati per $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$

Nome	$\delta^2\text{H}(\pm\sigma)(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\pm\sigma)(\text{‰})$	Descrizione del materiale
MSW	2.31 ($\pm 0.52\text{‰}$)	0.35 ($\pm 0.03\text{‰}$)	acqua di mare
TS	-52.23 ($\pm 0.41\text{‰}$)	-8.18 ($\pm 0.02\text{‰}$)	acquedotto di Trieste
NS	-132.36 ($\pm 0.43\text{‰}$)	-18.08 ($\pm 0.1\text{‰}$)	neve artica

 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ e $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ e $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ sono stati misurati in triplo nei campioni di radicchio rosso, concimi e diserbante usando l'IRMS (Isoprime 100, Elementar, UK) accoppiato ad un analizzatore elementare (Vario Isotope Cube, Elementar, UK) per la combustione totale (Figura 4.17).

**Figura 4.17** – IRMS (Isoprime visION, Elementar) ed EA (Vario Isotope Cube, Elementar) utilizzati per determinare $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{34}\text{S}$ nei campioni di radicchio rosso, concimi e diserbante

Circa 1.5 mg di campione sono stati pesati in capsule di stagno. Nei campioni di suolo è stato possibile determinare solo i rapporti isotopici di $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$.

I risultati sono espressi in ‰ e calcolati, tramite l'equazione (2.1), rispetto ai seguenti standard internazionali: Vienna Pee Dee Belemnite per $\delta^{13}\text{C}$, azoto atmosferico per $\delta^{15}\text{N}$ e Canyon diablo iron meteorite per $\delta^{34}\text{S}$. L'incertezza (1σ) sulle misure è di $\pm 0.1\text{‰}$ per $\delta^{13}\text{C}$, $\pm 0.2\text{‰}$ per $\delta^{15}\text{N}$ e $\pm 0.3\text{‰}$ per $\delta^{34}\text{S}$. In Tabella 4.14 sono riportati i materiali di riferimento utilizzati per la retta di calibrazione; questi materiali sono stati misurati contro gli standard internazionali sopra citati.

Tabella 4.14 – Materiale di riferimento usato per la retta di calibrazione durante la misura dei rapporti isotopici di $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ e $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$; *materiale di riferimento interno del laboratorio; ^a utilizzato per i campioni di suolo

Nome	Descrizione del materiale	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}(\text{‰})$	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}(\text{‰})$	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}(\text{‰})$
13cr566*	farina di frumento	-25.86	3.95	0.41
usgs42	capelli tibetani	-21.08	7.67	7.84
13cr625*	farina di frumento	-24.8	0.59	-24.96
13cr626*	farina di frumento	-25.3	1.92	8.64
mri64 ^a	caseina	-21.98	7.38	3.24
mri63 ^a	caseina	-23.58	6.56	2.43

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Per i rapporti isotopici di elementi pesanti (es. Sr) vengono utilizzate le tecniche TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry) e MC-ICP-MS (Multi Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry). Quest'ultima tecnica è stata utilizzata in questa ricerca.

La tecnica MC-ICP-MS combina insieme l'alta efficienza di ionizzazione della tecnica ICP con l'alta precisione della spettrometria di massa a sorgente di ioni termici con collettori Faraday, utilizzati nel TIMS. L'assorbimento e la ionizzazione degli elementi tramite plasma permette la correzione dei frazionamenti mediante aggiunta di picchi esterni o tramite il confronto con standard sottoposti ad operazioni lavorative identiche. Il gas di trasporto è l'Ar e le interferenze di massa possono essere eliminate tramite l'utilizzo di un nebulizzatore.

In Figura 4.18 sono riportati i range dei valori di δ (‰) per gli elementi considerati in questa ricerca (HOEFS (2009); VITORIA (2004)).

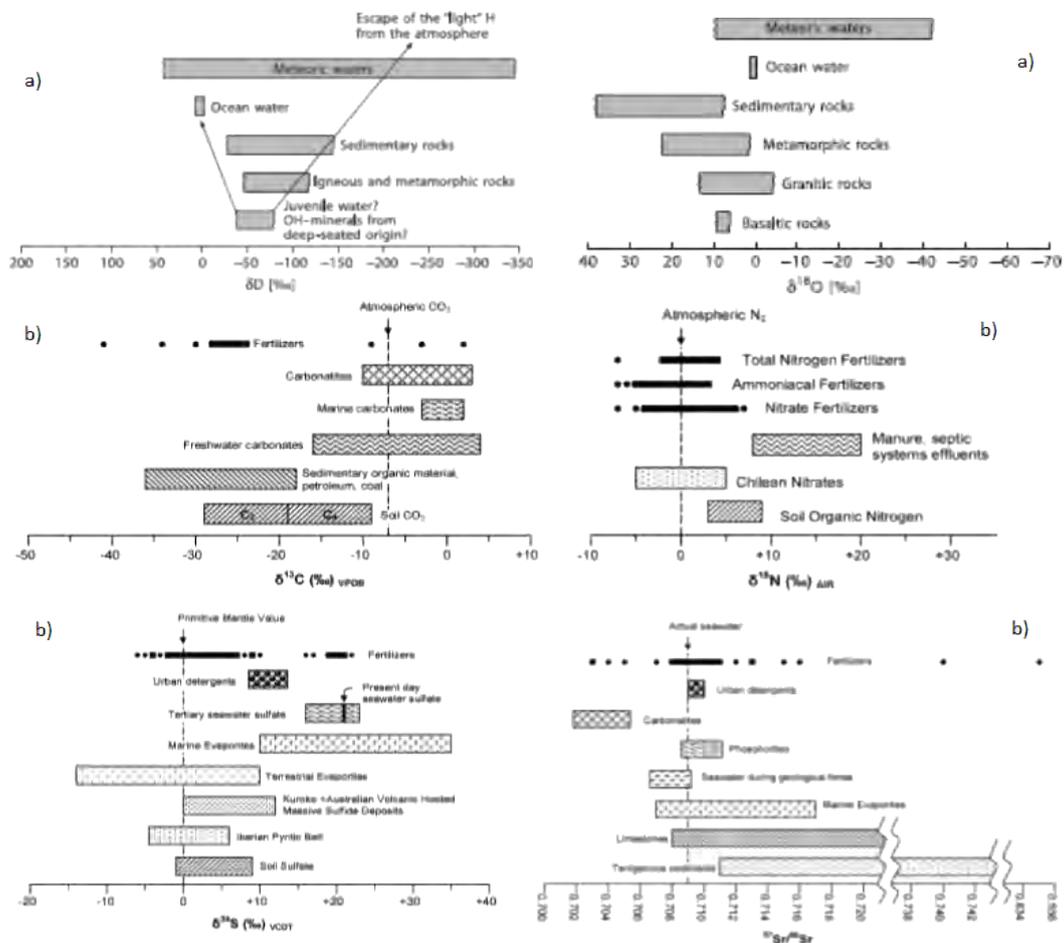


Figura 4.18 – Range dei valori δ di O, H, C, N, S e del rapporto isotopico di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. a= HOEFS (2009); b= VITORIA (2004)

La composizione isotopica dello stronzio è stata determinata usando un multicollettore accoppiato induttivamente con uno spettrometro di massa (MC-ICP-MS; Nu Plasma HR, Nu Instruments, UK), in standard mode, accoppiato ad un'unità di desolvatazione (DSN-100, Nu Instruments, UK) e ad un nebulizzatore PFA (MicroFlow nebuliser, Elemental Scientific, USA)

(Figura 4.19). La strumentazione è composta da 12 Faraday cups e 3 misuratori di ioni. Inoltre, per ottimizzare le misure (intensità massima, stabilità del segnale, ecc.) è stato usato il materiale, o standard, di riferimento certificato “Strontium Carbonate” (NIST SRM 987; Allegato 2). I campioni separati sono stati direttamente diluiti con HNO_3 (2% w/w) e introdotti nello strumento con la seguente sequenza: standard₁-campione-standard₂.

Il valore δ del rapporto isotopico dello Sr è stato calcolato rispetto allo standard di riferimento NIST SRM 987, tramite l'equazione (2.1). L'incertezza è stata calcolata usando l'approccio semplificato di Kragten (RETZMANN *et alii*, 2017) in accordo con quanto stabilito da HORSKY *et alii* (2015).

Tale rapporto isotopico è stato determinato solo per i campioni di suolo a profondità 0-20 cm e per i campioni di foglie del radicchio rosso tardivo e precoce pronto per essere commercializzato.



Figura 4.19 – MC-ICP-MS (Nu Plasma HR, Nu Instruments, UK) utilizzato per determinare il rapporto isotopico di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

4.4 Analisi statistica

I dati sono stati statisticamente elaborati tramite il software IBM SPSS Statistics 21. L'analisi della varianza (ANOVA: analysis of variance), il test Tukey e l'analisi discriminante (LDA: linear discriminat analysis) sono state usate per verificare l'esistenza di differenze significative tra le due aziende. Il livello di significatività è accettato per $p \leq 0.05$.

Ai fine dell'analisi statistica si è scelto di non considerare le variabili con tutti i valori $< \text{LOD}$, di sostituire i valori $< \text{LOD}$, o affetti da errori strumentali, con la mediana dei campioni solo in quelle variabili in cui questi sono minori del 10% rispetto al totale dei dati. Inoltre, una delle condizioni necessarie per poter analizzare statisticamente i dati è che questi abbiano una distribuzione normale. Per verificare la normalità delle variabili esaminate è stato applicato il test di Shapiro. Non tutti i dati inerenti le varie matrici ambientali considerate posseggono tale distribuzione per questo motivo, tutte le variabili sono state normalizzate tramite il processo di “rankizzazione”. In tal modo, vengono creati dei ranghi all'interno di ciascun gruppo ed i gruppi vengono definiti dalla combinazione dei valori delle variabili di raggruppamento.

Capitolo 5

Risultati e discussioni

5.1 Analisi pedologiche

Per la valutazione dei risultati delle analisi pedologiche sono stati utilizzati i metodi riportati nell'appendice dei "Metodi di valutazione dei suoli e delle terre" (COSTANTINI, 2006).

In Figura 5.1 sono riportati i risultati riguardanti i suoli coltivati a radicchio rosso precoce.

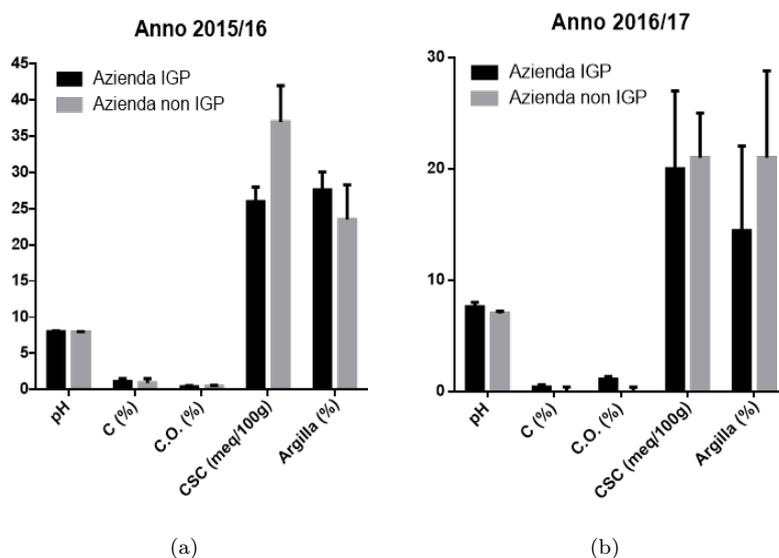


Figura 5.1 – Risultati delle analisi pedologiche inerenti i suoli coltivati a radicchio rosso precoce, per l'anno 2015/16 (a) e 2016/17 (b). I dati riportati hanno scale di riferimento differenti. C=calcare totale; C.O.= carbonio organico; CSC= capacità di scambio cationico

I suoli campionati hanno le seguenti caratteristiche (n= numero campioni):

- anno 2015/16:
 - azienda IGP (sito GP; n=4): pH moderatamente alcalino (8 ± 0.1), calcare totale debole ($1.1\pm 0.4\%$), carbonio organico molto scarso ($0.41\pm 0.13\%$), capacità di scambio cationico alta (25.86 ± 2.19 meq/100g) e contenuto in argilla pari a $27.6\pm 2.5\%$. I suoli hanno tessitura media franco;

- azienda non IGP (sito RP; n=8): pH moderatamente alcalino (7.9 ± 0.1), calcare totale scarso ($0.9 \pm 0.4\%$), carbonio organico molto scarso ($0.43 \pm 0.14\%$), alta capacità di scambio cationico (37.01 ± 5.16 meq/100g), contenuto in argilla pari a $23.5 \pm 4.8\%$. La tessitura media del suolo è franco limosa;
- anno 2016/17:
 - azienda IGP (sito 2GP; n=10): pH debolmente alcalino (7.6 ± 0.4), calcare totale assente ($0.4 \pm 0.2\%$), carbonio organico scarso ($0.9 \pm 0.38\%$), capacità di scambio cationico moderatamente alta (20 ± 7 meq/100g) e contenuto in argilla pari a $20.7 \pm 6.3\%$. La tessitura media del suolo è franco limosa;
 - azienda non IGP (sito 2RP; n=10): pH debolmente alcalino (7.6 ± 0.2), non calcareo ($0.3 \pm 0.01\%$), contenuto medio di carbonio organico ($1.09 \pm 0.25\%$), capacità di scambio cationico moderatamente alta (21 ± 4 meq/100g) e contenuto in argilla pari a $21.7 \pm 7.8\%$. I suoli hanno tessitura media franco.

Tra i due siti campionati nell'anno 2015/16 risultano: pH, contenuto in C.O. e CSC rientrano nello stesso range di valutazione per le 2 aziende; contenuto in calcare totale minore nel sito non IGP rispetto al sito IGP; contenuto maggiore di limo e minore di argilla nel campo dell'azienda non IGP.

Per l'anno 2016/2017 i dati mostrano un pH, calcare totale e CSC uguali per i due siti investigati; C.O. minore nel sito IGP; contenuto maggiore in limo e minore in argilla per il sito dell'azienda IGP.

I risultati inerenti i suoli in cui viene coltivato il radicchio rosso tardivo sono riportati in Figura 5.2.

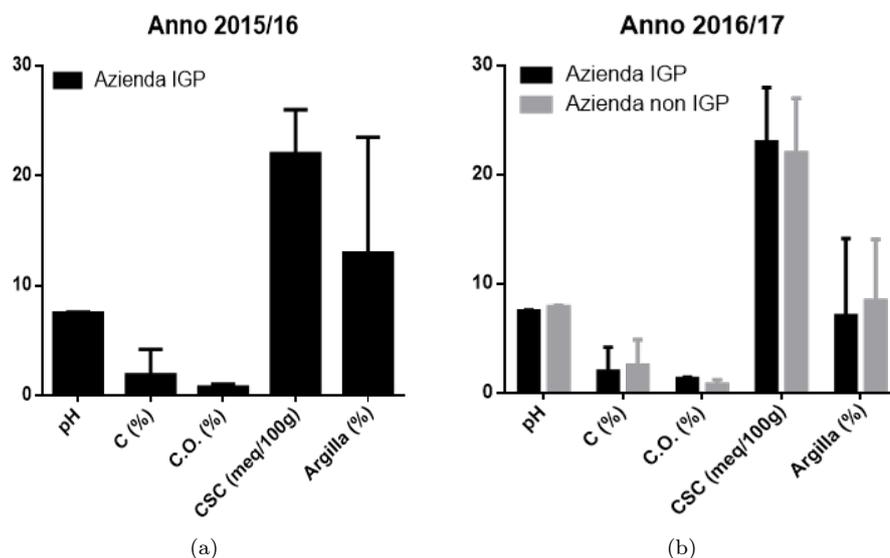


Figura 5.2 – Risultati delle analisi pedologiche inerenti i suoli coltivati a radicchio rosso tardivo, per l'anno 2015/16 (a) e 2016/17 (b). C=calcare totale; C.O.= carbonio organico; CSC= capacità di scambio cationico

Le caratteristiche individuate sono di seguito elencate:

- anno 2015/16:

- azienda IGP (sito GT; n=16): pH debolmente alcalino (7.5 ± 0.1), calcareo ($1.9\pm 0.3\%$), carbonio organico scarso ($0.75\pm 0.28\%$), capacità di scambio cationico moderatamente alta (22 ± 4 meq/100g) e contenuto in argilla pari a $13\pm 10.9\%$. I suoli hanno tessitura media franco limosa;
- azienda non IGP: non sono disponibili dati poiché non è stato possibile campionare il suolo;
- anno 2016/17:
 - azienda IGP (sito 2GT; n=10): pH debolmente alcalino (7.5 ± 0.1), calcare totale debole ($2\pm 0.2\%$), carbonio organico scarso ($0.78\pm 0.43\%$), capacità di scambio cationico moderatamente alta (23 ± 5 meq/100g) e contenuto in argilla pari a $7.1\pm 4.3\%$. La tessitura media del suolo è franco limosa;
 - azienda non IGP (sito 2RT; n=10): pH moderatamente alcalino (7.9 ± 0.1), calcare totale debole $2.5\pm 0.3\%$, contenuto medio di carbonio organico ($1.31\pm 0.15\%$), capacità di scambio cationico moderatamente alta (22 ± 5 meq/100g) e contenuto in argilla pari a $8.4\pm 5.6\%$. I suoli hanno tessitura franco limosa.

I risultati per l'anno 2016/17 rilevano valori di calcare totale, CSC e tessitura uguali; pH, C.O. e contenuto in argilla maggiore nel sito non IGP.

5.2 Analisi chimiche

5.2.1 Suolo

Suolo a riposo

I risultati inerenti le analisi chimiche del suolo sono riportati in Figura 5.3 e Figura 5.4. In queste figure sono riportati solo gli elementi i cui range di concentrazione differiscono nei vari siti considerati; inoltre, i dati sono valori medi ($\pm\sigma$) suddivisi per le profondità 0-20 cm e 20-40 cm. Per quanto riguarda i campi coltivati a radicchio rosso precoce (Figura 5.3), non risultano rilevanti differenze nei range di concentrazione tra i vari campi per i seguenti elementi: Ca, P, Fe, Al, Si, Pb, Cu, V e Co.

Interessanti variazioni si hanno per:

- Na: maggiore nei campione RP in entrambe le profondità e in 2RP 20-40;
- K: minore nel campione GP in entrambe le profondità;
- S: minore nel campione 2GP in entrambe le profondità;
- Mg: minore nei campioni RP 20-40 e in 2RP 20-40;
- As: minore nel campione RP 0-20 e in 2RP 20-40;
- Ni: minore nel campione GP 0-20;
- Ba e Zn: maggiori nel campione 2RP in entrambe le profondità;
- Mn: maggiore nei campioni 2GP 20-40 e 2RP 20-40;
- Ti: minore in RP in entrambe le profondità.

Riguardo i dati inerenti i campioni di suolo a riposo coltivato a radicchio rosso tardivo, le variabili Al, Si, Cu e Co non mostrano rilevanti differenze nei range di concentrazioni. I dati in Figura 5.4 mostrano:

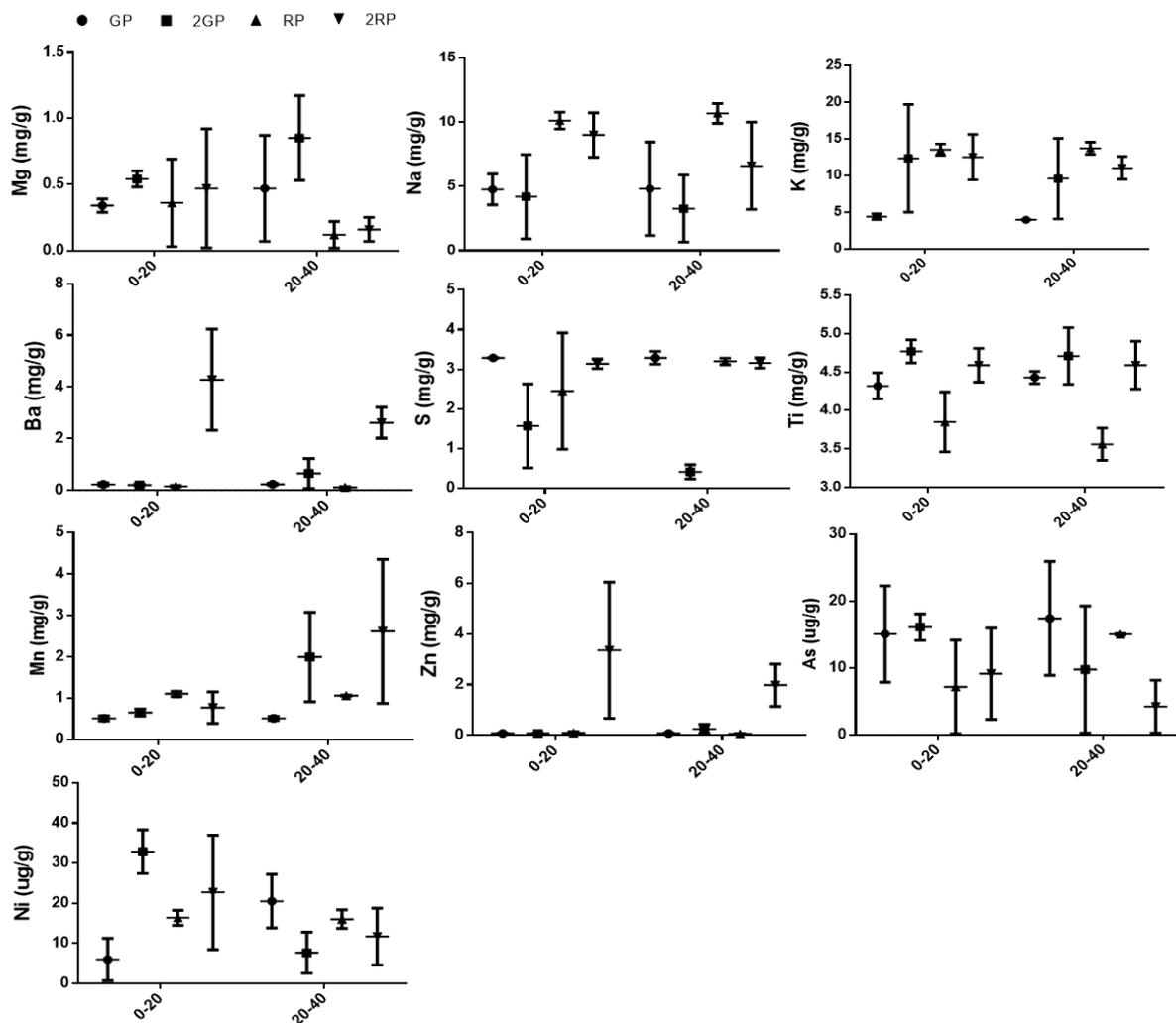


Figura 5.3 – Risultati delle analisi chimiche inerenti i suoli coltivati a radicchio rosso precoce. I dati riportati hanno scale di riferimento differenti. G= azienda IGP; R= azienda non IGP; 2= anno 2016/2017

- Ca, Pb, V e Ni: maggiori nel campione GT 20-40;
- Na: maggiore nei campioni 2RT 20-40 e 2GT per entrambe le profondità;
- K: maggiore nel campione 2RT per entrambe le profondità;
- S: minore nel campione GT per entrambe le profondità;
- Mg: maggiore nei campioni 2RT 0-20 e GT 20-40;
- P: maggiore nel campione GT 0-20;
- Fe: minore nel campione 2GT 0-20;
- As: maggiore nel campione 2RT 20-40;
- Ba: maggiore nel campione 2RT in entrambe le profondità;
- Mn: minore nel campione 2RT in entrambe le profondità;
- Zn: maggiore nel campione 2GT 0-20;
- Ti: maggiore nel campione 2RT 0-20.

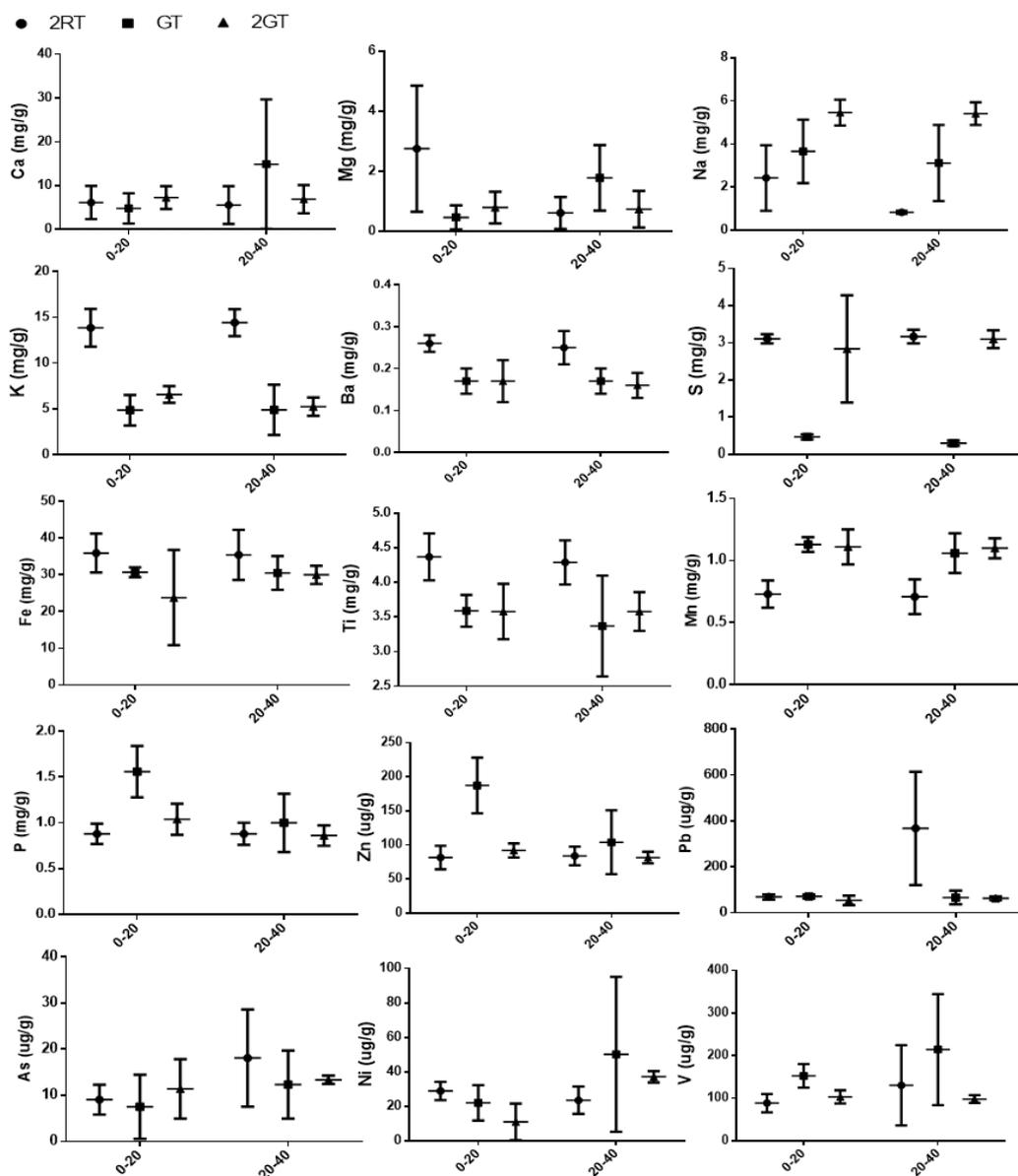


Figura 5.4 – Risultati delle analisi chimiche inerenti i suoli coltivati a radicchio rosso tardivo. I dati riportati hanno scale di riferimento differenti. G= azienda IGP; R= azienda non IGP; 2= anno 2016/2017

Confronto tra suolo-concimi-diserbante

Per effettuare un confronto tra i risultati ottenuti per i campioni di suolo a riposo rispetto a quelli determinati per i campioni di suolo concimati, si è scelto di considerare i valori medi ($\pm\sigma$) dei campi oggetto di studio. Questi valori medi sono stati calcolati considerando entrambe le profondità dei campioni. Il V è stato escluso poiché $< LOD$ in alcuni campi.

Si ricorda che l'azienda IGP usa i concimi Entec 26 e Starlaete, mentre l'azienda non IGP usa i concimi: Kalisop, Superalba Max, Fertiblu S e Supérbe. Il diserbante Stomp acqua viene utilizzato da entrambe le aziende.

Riguardo gli elementi chimici valutati per i concimi e il diserbante, sono stati considerati solo

quelli > LOD di seguito elencati:

- Fertiblu S ed Entec 26: Ca, Fe, Al, Co e Sr;
- Supèrbe: Ca, Fe, Al, As, Zn, Rb e Sr;
- Kalisop: Ca, Fe, Al, As, Rb e Sr;
- Superalba Max: Ca, Fe, Al, Cr, Ti, Mn, Cu, As, Zn, Rb, Cd, Ba e Sr;
- Starlaete: Ca, Fe, Al, Cr, Ti, Mn, Cu, As, Zn, Rb, Ba e Sr;
- Stomp aqua: Ca, Fe, Al, Cr, Ni, Ti, Mn, Co, Cu, As, Zn, Rb, Cd, Ba, Pb e Sr.

I risultati per i campi coltivati a radicchio rosso precoce sono riportati in Figura 5.5.

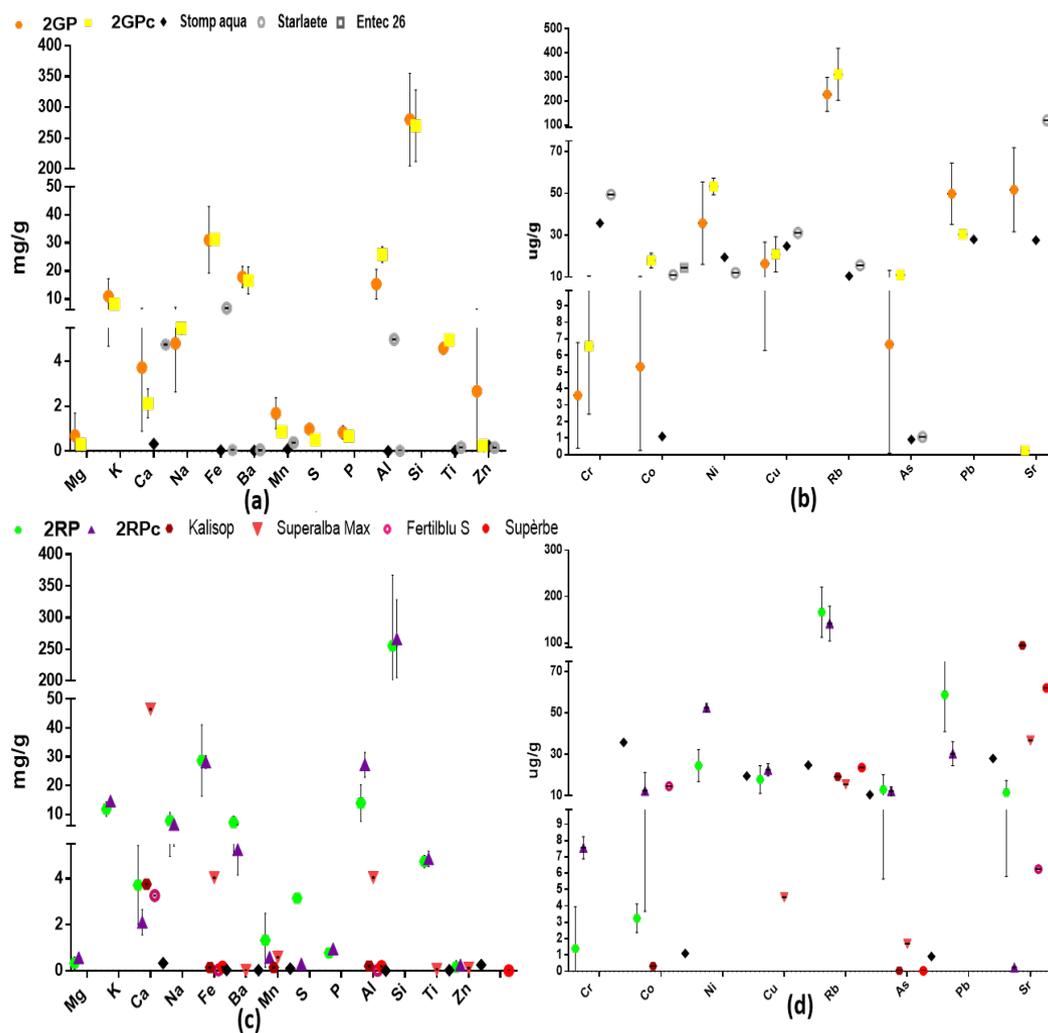


Figura 5.5 – Confronto tra i risultati delle analisi chimiche dei suoli coltivati a radicchio rosso precoce, concimi e diserbante. I dati riportati hanno scale di riferimento differenti. (a)= suoli azienda IGP in mg/g; (b)= suoli azienda IGP in ug/g; (c)= suoli azienda non IGP in mg/g; (d)= suoli azienda non IGP in ug/g. G= azienda IGP; R= azienda non IGP; 2= anno 2016/2017; c= concimato

Inizialmente esamineremo i campi appartenenti all'azienda IGP (Figura 5.5a e Figura 5.5b). Le concentrazioni degli elementi chimici nel suolo concimato risultano maggiori nella maggior parte dei casi, tranne per Mg, K, Ca, Ba, S, P, Si, Mn, Zn, Sr e Pb che risultano minori nel

suolo concimato rispetto ai suoli a riposo. Il diserbante sembra influenzare le concentrazioni di Cr e Cu nei suoli concimati rispetto ai corrispettivi a riposo, mentre i concimi non sembrano influenzare le concentrazioni degli elementi chimici nei suoli concimati.

Per quanto riguarda i campi dell'azienda non IGP (Figura 5.5c e Figura 5.5d), le variabili che hanno concentrazioni minori nel suolo concimato rispetto a quello a riposo sono: Ti, Mg, K, Na, Fe, Ba, Mn, Sr e S. Il diserbante potrebbe aver influenzato le concentrazioni di Cr e Cu. I risultati dei campi coltivati a radicchio rosso tardivo sono riportati in Figura 5.6.

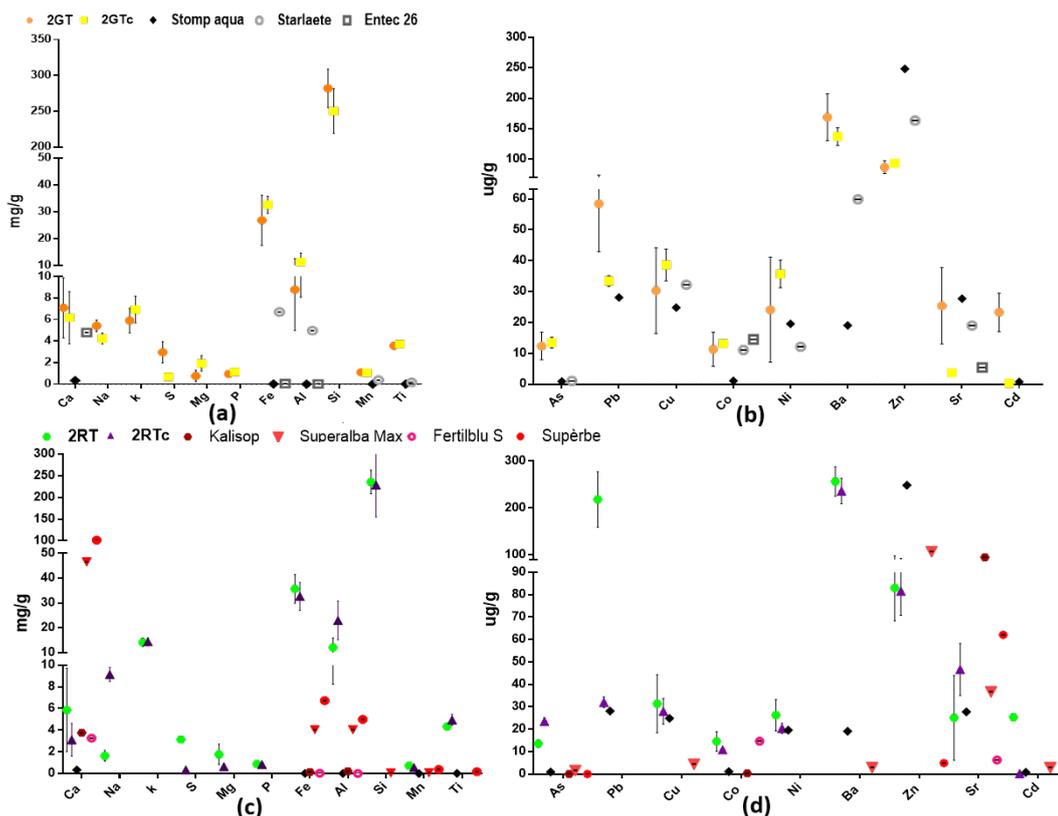


Figura 5.6 – Risultati delle analisi chimiche inerenti i suoli coltivati a radicchio rosso tardivo. I dati riportati hanno scale di riferimento differenti. (a)= suoli azienda IGP in mg/g; (b)= suoli azienda IGP in ug/g; (c)= suoli azienda non IGP in mg/g; (d)= suoli azienda non IGP in ug/g. G= azienda IGP; R= azienda non IGP; 2= anno 2016/2017; c= concimato

Per i campi dell'azienda IGP (Figura 5.6a e Figura 5.6b):

- K, Mg, P, Fe, Cu, Co, Ni e Zn sono maggiori nei campi concimati;
- Ca, Na, S, Si, Pb, Ba, Sr e Cd sono maggiori nei campi a riposo;
- Mn, Ti e As hanno concentrazioni simili sia nei campi a riposo che in quelli concimati;
- il diserbante sembra non influenzare le concentrazioni degli elementi chimici nel suolo;
- il concime Starlaete influenza le concentrazioni di Cu, Zn, Fe e Al in quanto questi risultano avere una maggiore concentrazione nei suoli concimati rispetto a quelli a riposo;
- il concime Entec 26 influenza le concentrazioni di Co per lo stesso motivo sopra citato.

Per i campi dell'azienda non IGP (Figura 5.6c e Figura 5.6d):

- Na, Al, Ti, As e Sr sono maggiori nei campi concimati;

- Ca, S, Mg, Fe, Si, Mn, Pb, Cu, Co, Ni, Ba e Cd sono maggiori nei campi a riposo;
- K, P e Zn hanno concentrazioni simili sia nei campi a riposo che in quelli concimati;
- il diserbante sembra non influenzare le concentrazioni degli elementi chimici nel suolo;
- i concimi Kalisop e Superbè probabilmente influenzano la concentrazione dello Sr nei campi concimati;
- il concime Superalba Max influenza le concentrazioni di Al, Sr e Cd;
- il concime Fertiblu S influenza la concentrazione di Co nel campo concimato.

In definitiva, i suoli coltivati a radicchio rosso precoce (IGP e non IGP) risultano influenzati dal diserbante per Cr e Cu, mentre i concimi sembrano non influenzare la concentrazione degli elementi chimici nei suoli concimati rispetto a quelli a riposo. Al contrario, i suoli coltivati a radicchio rosso tardivo non sembrano influenzati dal diserbante, mentre i concimi influenzano le concentrazioni di Sr, Al, Cd e Co.

Considerando quanto riportato nelle schede informative dei concimi, riportate in Allegato 2, ha senso che elementi chimici come il K, P e S siano più abbondanti nei suoli concimati rispetto a quelli a riposo. Infatti, i concimi Starlaete, Superalba Max, Fertiblu S e Kalisop sono concimi NPK, dove tale sigla indica i principali nutrienti (azoto, fosforo e potassio).

5.2.2 Confronto tra radicchio rosso metà sviluppo e pronto

Non essendoci sostanziali differenze tra le concentrazioni degli elementi chimici presenti tra le foglie esterne ed interne del radicchio rosso tardivo a metà del suo sviluppo, si è scelto di fare una media tra queste 2 concentrazioni. Per i campioni di radici, sono stati esclusi gli elementi chimici Zn, Bi, Ni, Pb, Co e Cd poiché $< LOD$. Da evidenziare che le concentrazioni degli elementi Cd e Co sono $> LOD$ nei campioni di radicchio rosso pronto. Per i campioni di foglie sono stati esclusi dal confronto: Cr, V, Co, Ni, As, Cd, Pb e Bi. Il V è stato utilizzato solo per il radicchio precoce pronto.

Varietà tardivo

I risultati inerenti le radici e le foglie del radicchio rosso tardivo sono riportati rispettivamente in Figura 5.7 e Figura 5.8. Da quanto si evince dalla figure, non tutti gli elementi chimici hanno le caratteristiche che si prevedeva di ottenere, cioè che le loro concentrazioni fossero maggiori nei campioni di radicchio pronto. Probabilmente ciò è dovuto all'influenza dell'acqua di imbianchimento, argomento che verrà trattato nel paragrafo 5.2.3.

Di seguito vengono riportati i risultati inerenti le radici:

- Ca, P, Fe, As, Sr, V e Mn sono maggiori nei campioni di radicchio pronto;
- Na diminuisce nei campioni pronti GT e 2GT e aumenta in RT e 2RT;
- S e Mg diminuiscono nei campioni pronti RT e GT, mentre aumentano in 2RT e 2GT;
- Al e Si diminuiscono nei campioni pronti GT e 2GT, aumentano in 2RT e rimangono invariati nel campione RT;
- Cu e Cr diminuiscono solo nel campione pronto RT;
- Rb diminuisce in 2RT e 2GT e aumenta in RT e GT nei campioni pronti;
- Ba diminuisce nel campione pronto GT e aumenta in 2RT, RT e 2GT;
- Ti diminuisce nel campione pronto 2GT e aumenta in 2RT, RT e GT.

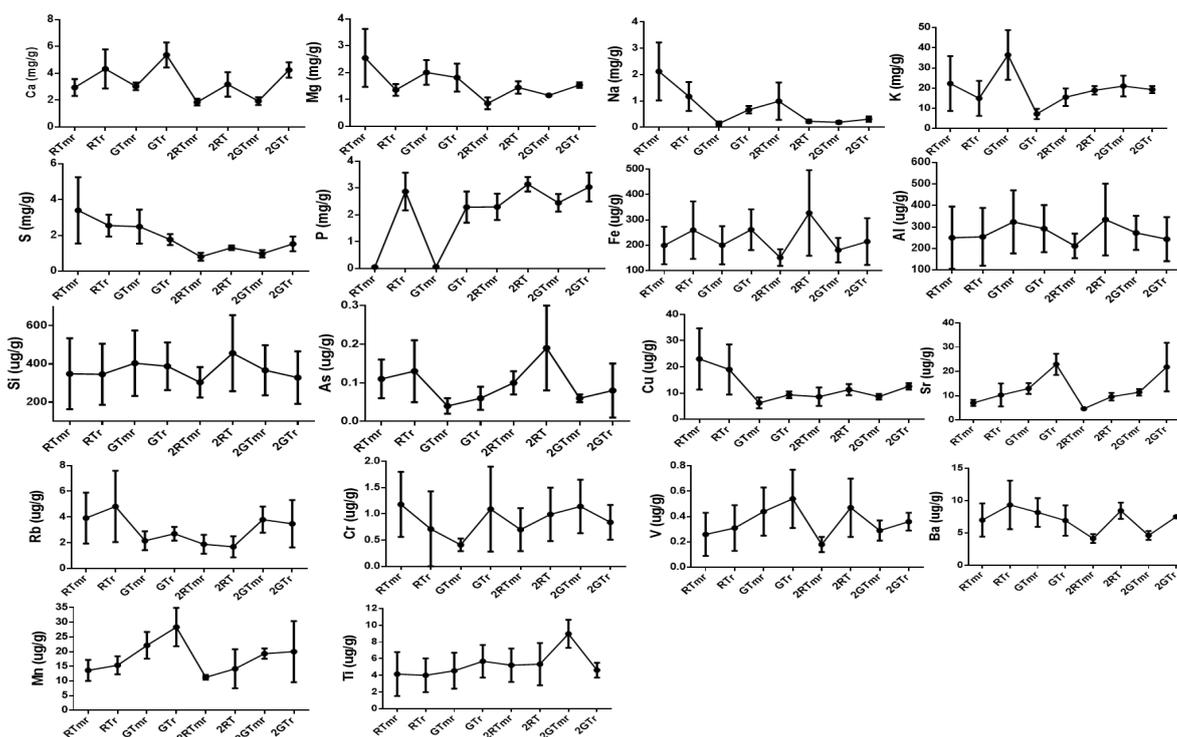


Figura 5.7 – Differenze tra i campioni di radici del radicchio rosso tardivo. I dati riportati hanno scale di riferimento differenti. G= azienda IGP; R= azienda non IGP; 2= anno 2016/2017; m=metà sviluppo; r= radici

Per quanto riguarda i risultati delle foglie:

- Ca, Mg, Fe, Al, Si, Sr, Ti e Ba sono minori in tutti i campioni di radicchio pronto;
- Na, Mn e Cu diminuiscono nei campioni pronti RT, 2RT e 2GT mentre aumenta in GT;
- P e S sono maggiori in tutti i campioni di radicchio pronto;
- As aumenta nel campione pronto 2GT, diminuisce in RT, 2RT e GT;
- Cd è $<$ LOD in 2GTmr e diminuisce nei restanti campioni di radicchio pronto;
- Rb diminuisce in RT e GT e aumenta in 2RT e 2GT nei campioni pronti;
- Zn diminuisce nel campione pronto GT e aumenta in 2RT, RT e 2GT.

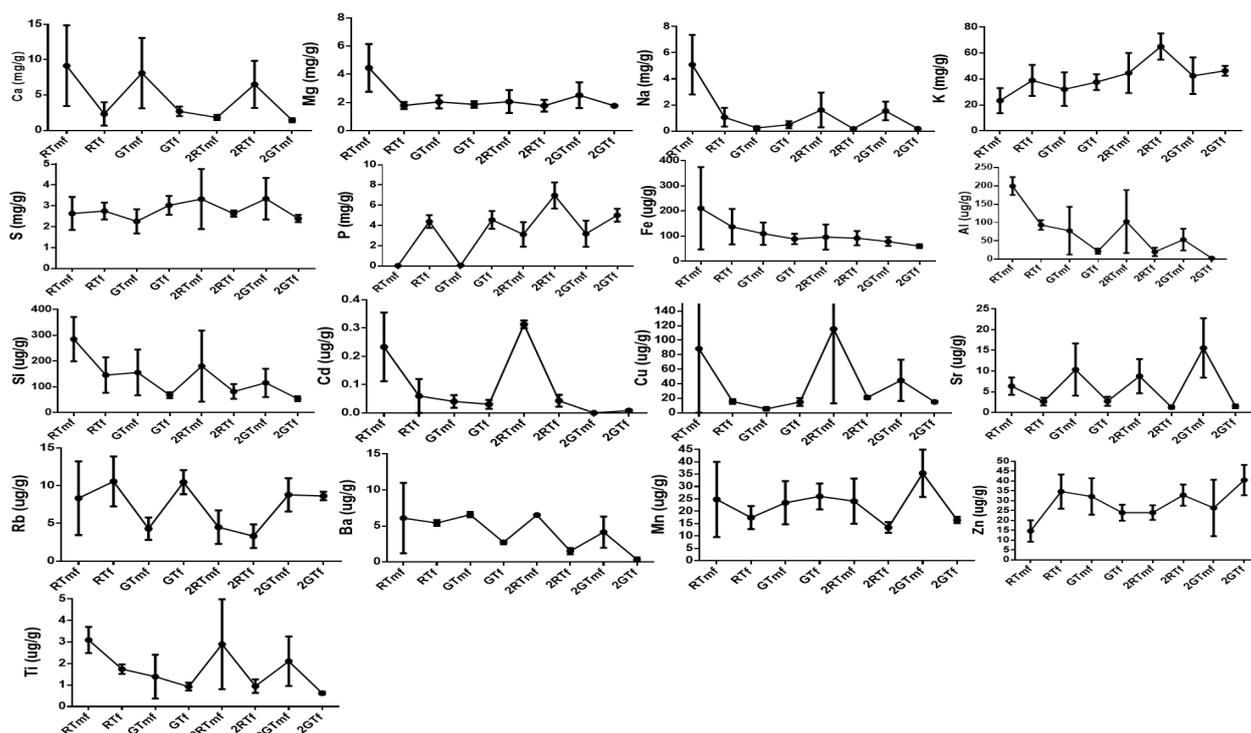


Figura 5.8 – Differenze tra i campioni di foglie del radicchio rosso tardivo. I dati riportati hanno scale di riferimento differenti. G= azienda IGP; R= azienda non IGP; 2= anno 2016/2017; m=metà sviluppo; f= foglie

Varietà precoce

I risultati sono riportati in Figura 5.9 e Figura 5.10. Dai dati inerenti le radici (Figura 5.9) si può affermare che:

- S e Sr sono maggiori in tutti i campioni di radicchio pronto;
- Ca, K, Mg, P, Cu, Rb e Ba aumentano nel campione pronti 2RTP, mentre diminuiscono in 2GP;
- Na aumenta in 2GP e rimane circa invariato in 2RP;
- Fe, Si e V aumenta nel campione pronto 2GP, diminuisce in 2RP;
- Al aumenta nel campione 2RP e rimane circa invariato in 2GP;
- As, Cr, Mn e Ti diminuiscono in tutti i campioni.

I risultati dei campioni di foglie sono riportati in Figura 5.10. Questi mostrano:

- K, P e Zn aumentano in tutti i campioni di radicchio pronto;
- Ca, S, Mg, Na, Fe, Al, Si, Cd, Sr, Ba, Mn e Ti diminuiscono sia nel campione 2RTP pronto che in 2GP pronto;
- Rb aumenta nel campione pronto 2GP, mentre rimane circa invariato in 2RP;
- Cu diminuisce nel campione 2RP e aumenta in 2GP.

Come si è detto per il radicchio rosso tardivo, non tutti gli elementi chimici hanno le caratteristiche che si prevedeva di ottenere.

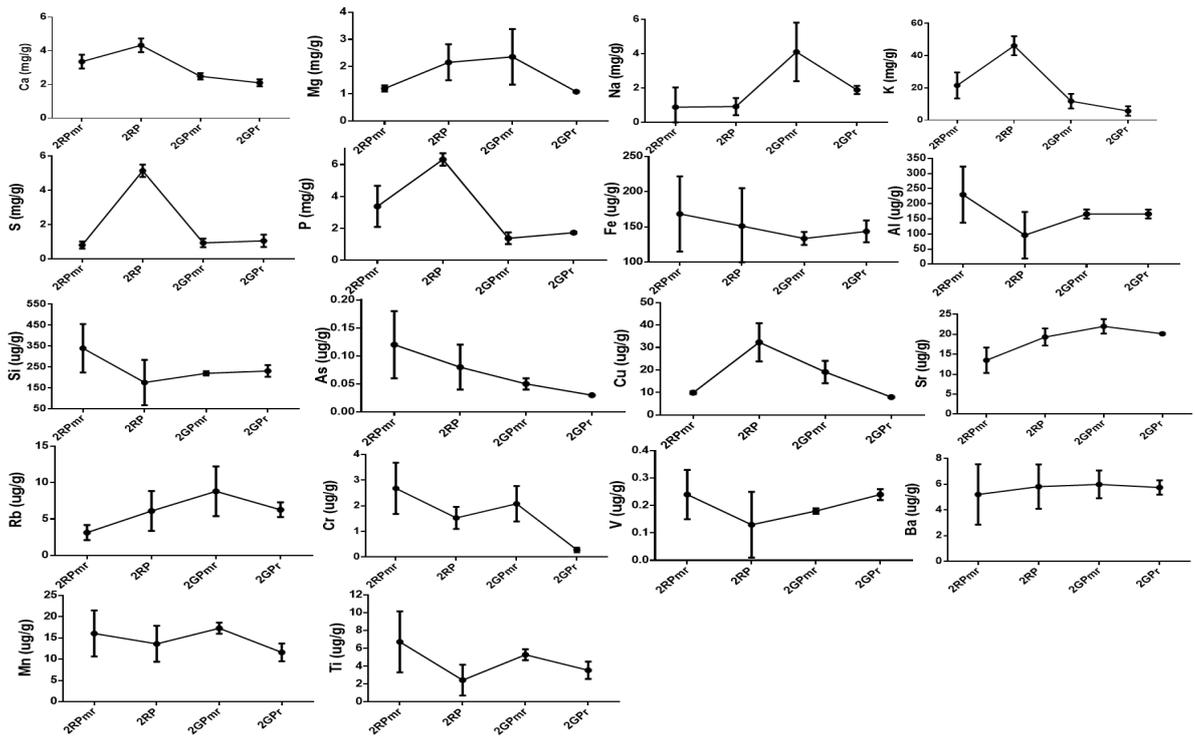


Figura 5.9 – Differenze tra i campioni di radici del radicchio rosso precoce. I dati riportati hanno scale di riferimento differenti. G= azienda IGP; R= azienda non IGP; 2= anno 2016/2017; m=metà sviluppo; r= radici

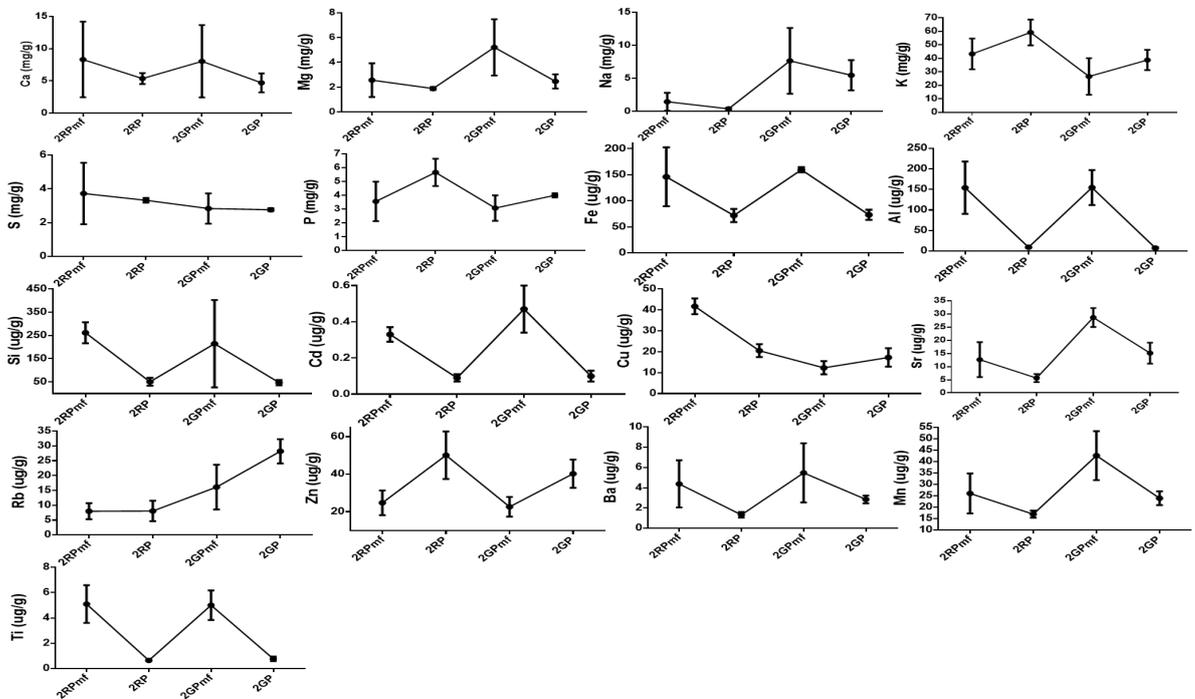


Figura 5.10 – Differenze tra i campioni di radici del radicchio rosso precoce. I dati riportati hanno scale di riferimento differenti. G= azienda IGP; R= azienda non IGP; 2= anno 2016/2017; m=metà sviluppo; r= foglie

5.2.3 Relazione tra radicchio rosso tardivo-processo imbianchimento

Per determinare l'influenza che potrebbe avere il processo di imbianchimento sul radicchio rosso tardivo che arriva sulle tavole dei consumatori, sono state paragonate fra loro le concentrazioni degli elementi chimici presenti nel radicchio rosso tardivo a metà del suo sviluppo, cioè prima di aver subito il processo di imbianchimento, il radicchio rosso tardivo pronto e le acque di imbianchimento adoperate da ogni azienda. Per quanto riguarda gli elementi chimici, sono stati esclusi dall'analisi quelli che posseggono una concentrazione $< LOD$ in entrambe le matrici ambientali analizzate (Ni, Zn, Bi, Cd, Pb, Li, Co, V, Si, Cd, Rb, Al e As). Dato che le acque di imbianchimento campionate nei 2 anni differenti presentano circa le stesse concentrazioni, si è scelto di fare la media di queste per entrambe le aziende. Inoltre, le concentrazioni considerate per il radicchio rosso tardivo sono valori medi ($\pm\sigma$) per ogni campo investigato. I risultati sono riportati in Figura 5.11 e mostrano:

- le concentrazioni di Ca, K, Mg, Fe e Ti non sembrano influenzate dalle acque di imbianchimento in tutti i campioni considerati;
- le concentrazioni Na, S, Cu e Cr nel radicchio GT sono influenzate dalle acque di imbianchimento;
- Sr e Mn vengono probabilmente influenzati dalle acque di imbianchimento per i campioni GT e RT;
- le acque di imbianchimento sembrano influenzare le concentrazioni di Ba e P in tutti i campioni investigati.

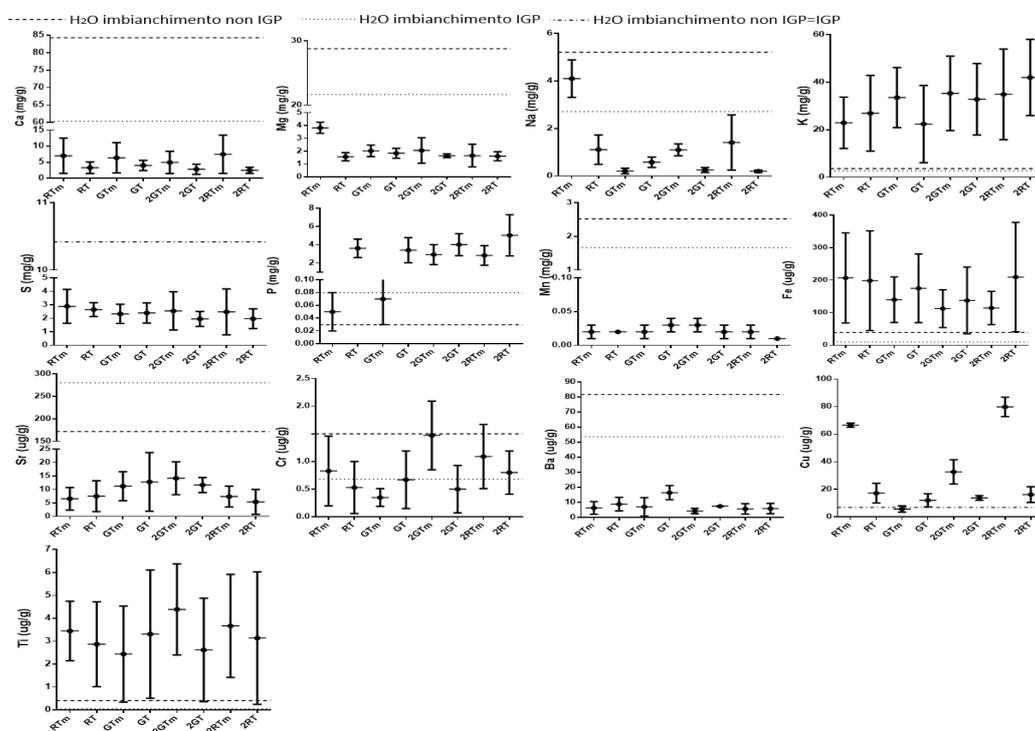


Figura 5.11 – Influenza del processo di imbianchimento sul radicchio rosso tardivo. I dati riportati hanno scale di riferimento differenti. G= azienda IGP; R= azienda non IGP; 2= anno 2016/2017; m=metà sviluppo

5.2.4 Influenza delle acque campionate

Per determinare l'influenza che hanno le differenti acque campionate sui campioni di radicchio rosso, sia precoce che tardivo, sono stati creati dei grafici con le concentrazioni delle varie acque suddivisi per tipologia di radicchio. I dati delle precipitazioni e delle H₂O del canale (azienda non IGP) sono valori medi ($\pm\sigma$). Inoltre, sono stati considerati solo gli elementi chimici le cui concentrazioni risultano $> LOD$, sia nei campioni di radicchio rosso che in quelli delle acque considerate. I valori $< LOD$ non considerati sono: Bi, V, Ni, Cd, Li e Rb. Il Pb e il Cr sono stati inclusi solo per la tipologia tardivo, il Si è $< LOD$ nelle acque piovane di entrambe le aziende e per H₂O Salvatronda; inoltre, il P è $< LOD$ in H₂O Silville e Al è $> LOD$ solo in H₂O canale non IGP. Alcune informazioni sulle acque campionate sono già state descritte nel paragrafo 4.2.4.

Varietà precoce

I risultati per il radicchio rosso precoce, riportati in Figura 5.12, mostrano possibili influenze da diversi elementi chimici:

- il Mn nel radicchio rosso precoce potrebbe essere influenzato dallo stesso determinato nelle "Pioggie non IGP";
- il Ca ha valori elevati in tutti i campioni di acque analizzate, eccetto nelle piogge, e quindi queste hanno probabilmente influenzato i valori nei campioni di radicchio rosso sia IGP che non IGP;
- il Ba è maggiore nelle "H₂O Salvatronda", andando possibilmente ad influenzare la concentrazione dello stesso elemento nel radicchio rosso precoce non IGP prodotto nell'anno 2016/2017;
- le concentrazioni di Na e Mg sono maggiori nella "H₂O canale no IGP" influenzando le stesse concentrazioni nel radicchio rosso precoce non IGP prodotto nell'anno 2015/2016;
- il Fe nel radicchio rosso precoce non IGP potrebbe esser stato influenzato dal Fe determinato in "H₂O Salvatronda";
- lo Sr nelle "H₂O irr" e "2H₂O irr" può aver influenzato le concentrazioni dello stesso elemento nel radicchio rosso di Treviso precoce prodotto in entrambi gli anni;
- influenze delle concentrazioni dello Zn possono derivare dalle "Pioggie non IGP" e "Pioggie IGP".

Varietà tardivo

I risultati per il radicchio rosso tardivo sono riportati in Figura 5.12; questi mostrano possibili influenze da diversi elementi chimici:

- il Mn nel radicchio rosso tardivo potrebbe essere influenzato dallo stesso presente nelle "Pioggie non IGP";
- il Ca, K, Fe, Cu, Sr e Al hanno valori elevati in tutti i campioni di acque analizzate e quindi queste hanno probabilmente influenzato i valori nei campioni di radicchio rosso sia IGP che non IGP;
- possibili influenze delle concentrazioni di S, Mg e Na potrebbero derivare dalle acque di irrigazione impiegate da entrambe le aziende;

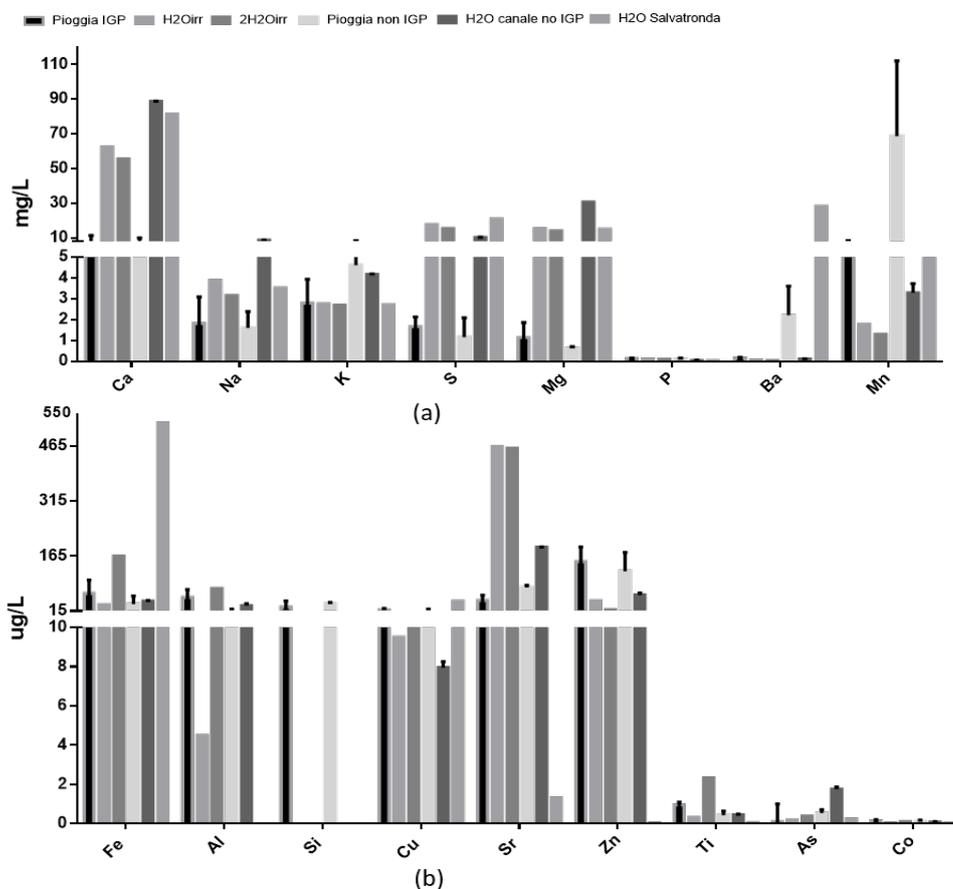


Figura 5.12 – Concentrazioni degli elementi chimici determinate nei campioni di acque per il radichchio rosso precoce. Le scale di concentrazione sono differenti nei due grafici: (a) in mg/L e (b) in ug/L. irr=irrigazione

- lo Zn ha valori elevati nelle piogge campionate in entrambe le aziende e potrebbero aver influenzato la concentrazione dello stesso nel radichchio rosso tardivo IGP e non IGP.

5.3 Analisi isotopiche

Per le discussioni dei dati ottenuti sono stati utilizzati i riferimenti presenti in Figura 4.18.

5.3.1 Isotopi stabili degli elementi leggeri

Concimi

Nei concimi e nel diserbante sono stati determinati i rapporti isotopici di N, C e S, con l'eccezione dei valori di $\delta^{15}\text{N}$ non determinato nei concimi Kalisop e Supèrbe, di $\delta^{34}\text{S}$ nel diserbante e di $\delta^{13}\text{C}$ nel concime Entec 26. I risultati delle analisi sono riportati in Figura 5.14. Questo perché l'elemento chimico considerato non è presente nel concime analizzato.

Riguardo il valore di $\delta^{15}\text{N}$, si può notare che il concime Starlaete ha un valore differente dagli altri concimi, pari a 7.02‰. Normalmente i valori del rapporto $\delta^{15}\text{N}$ nei concimi chimici (o sintetici) sono differenti dai valori nei concimi organici, in quanto i primi vengono creati in

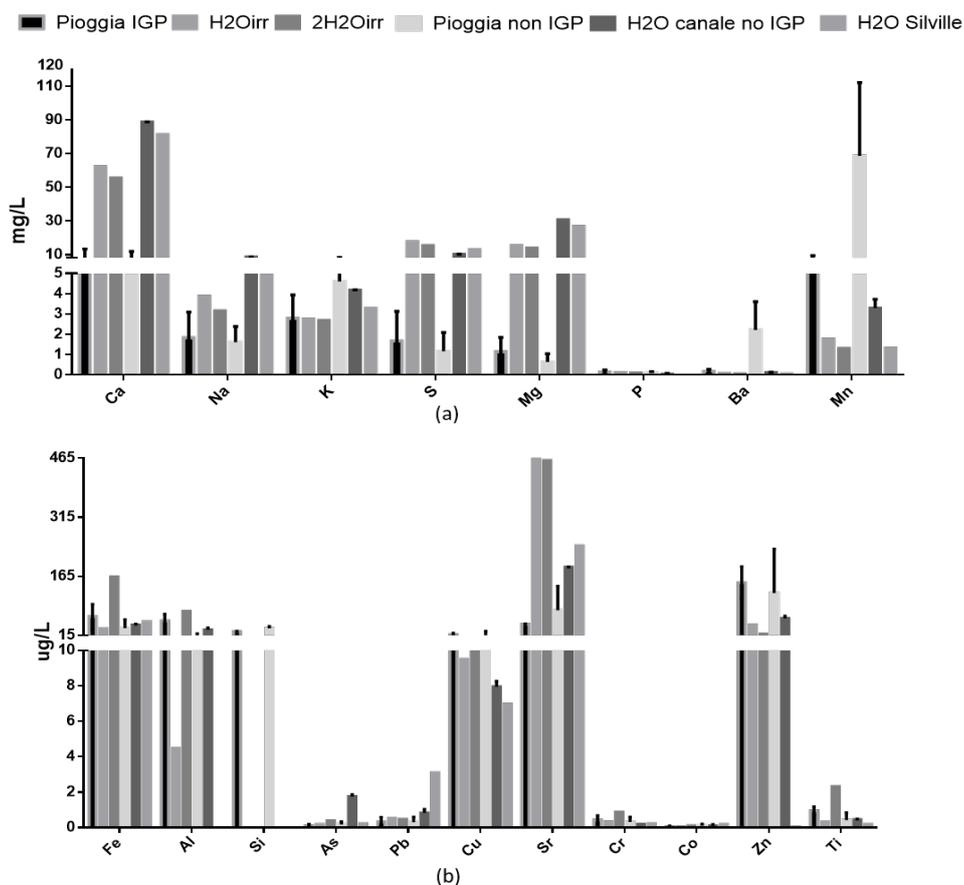


Figura 5.13 – Concentrazioni degli elementi chimici determinate nei campioni di acque per il radicchio rosso tardivo. Le scale di concentrazione sono differenti nei due grafici: (a) in mg/L e (b) in ug/L. irr=irrigazione

presenza di N atmosferico il cui valore è 0‰. Per tale motivo i concimi sintetici hanno valori vicino allo 0, con un range pari a $3.0 \pm 3.3\text{‰}$, mentre i concimi organici hanno un range di $9.5 \pm 3.9\text{‰}$ (STURM, 2011). Da quanto appena detto, i valori dei concimi determinati corrispondono a quanto riportato nelle loro schede tecniche, riportate in Allegato 1. Infatti, i concimi Fertiblbu S ed Entec 26 sono concimi sintetici, con valori rispettivamente di 1.23‰ e di 0.99‰, mentre il concime Starlaete è un concime utilizzato in agricoltura biologica e il suo valore ricade nel range dei concimi organici sopra riportato. Il concime Superalba Max è un concime organo-minerale il cui valore (1.73‰) ricade nel range dei concimi minerale; questo può essere giustificato dal fatto che solo 1% di N totale (8%) presente nel concime è di origine organica. Il diserbante ha un valore pari a -6.7‰, dovuto probabilmente a fenomeni di frazionamento, che hanno portato alla perdita dell'isotopo pesante (^{15}N), avvenuti durante la sua produzione. Il valore di $\delta^{13}\text{C}$ dipende dal tipo di CO_2 utilizzata e i valori negativi possono essere spiegati dall'utilizzo di CO_2 di origine organica. Tutti i valori ricadono nel range riportato da VITORIA (2004) che corrisponde a materiale sedimentario organico, petrolio e carbone. Anche se l'origine della CO_2 è la stessa, i valori dei singoli concimi sono differenti fra loro:

- Stomp aqua= 30.80‰;
- Superalba Max= -19.73‰;

- Fertiblu S= -25.23‰;
- Starlaete= -20.47‰;
- Supèrbe= -28.44‰;
- Kalisop= -28.63‰.

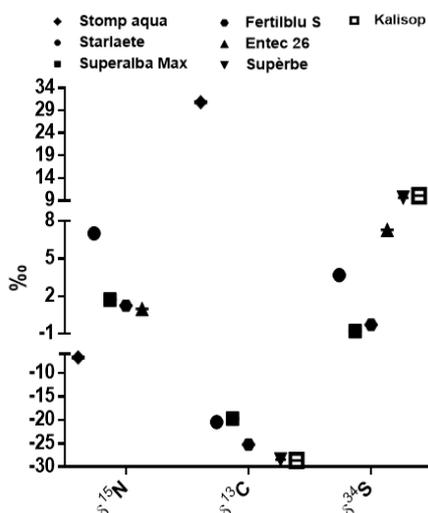


Figura 5.14 – Valori dei rapporti tra isotopi stabili leggeri (N, S e C) determinati nei concimi e diserbante impiegati dalle due aziende

I Superalba Max e Starlaete, rispettivamente concimi organo-minerale e organico, hanno valori più positivi che si differenziano da quelli dei concimi organici e del diserbante. Probabilmente ciò è causato da differenti fenomeni di frazionamento avvenuti.

Per quanto riguarda il valore $\delta^{34}\text{S}$ nei concimi, questo dipende dalla provenienza dei solfati adoperati per la loro produzione. Nei fertilizzanti chimici le principali fonti adoperate sono l'acido solforico e le evaporiti marine. Le materie prime adoperate per la produzione dell'acido solforico sono i solfuri metallici (es. pirite), solfati, zolfo nativo e gas come H_2S (VITORIA, 2004). Anche se i dati mostrano una eterogeneità nei concimi adoperati, questi possono essere suddivisi in 2 gruppi:

- i valori determinati per Superalba Max (-0.8‰), Starlaete (3.69‰) e Fertiblu S (-0.29‰) corrispondono al range di valori della “cintura di pirite iberica” (iberian pyrite belt);
- i valori per Entec 26 (7.31‰), Supèrbe (9.64‰) e Kalisop (10.09‰) rientrano nel range dei depositi di solfuro sfruttati dall'industria di fertilizzanti.

Suolo

Nei campioni di suolo sono stati determinati i rapporti isotopici di N e C. In Figura 5.15 sono riportati i valori medi ($\pm\sigma$) per ogni sito investigato. Per quanto riguarda il valore $\delta^{15}\text{N}$, questo dovrebbe in parte riflettere la composizione isotopica dei concimi utilizzati. I valori di GP ($5.40\pm 0.36\text{‰}$), 2GP ($6.81\pm 0.21\text{‰}$) e 2GPc ($6.53\pm 0.20\text{‰}$) riflettono la composizione isotopica del concime Starlaete, mentre i valori di RP ($6.23\pm 0.55\text{‰}$), 2RP ($6.61\pm 0.28\text{‰}$) e 2RPC ($7.00\pm 0.30\text{‰}$) sono più elevati rispetto ai concimi impiegati in questi siti. Questi valori

potrebbero essere causati dall'impiego del letame come concime, il quale ha un valore pari a circa 5‰ (STURM, 2011).

Le stesse considerazioni fatte per i campi coltivati con la varietà precoce di radicchio rosso possono essere ampliate ai campi coltivati con la varietà tardivo, in quanto i campi dell'azienda IGP (GT= 6.76 ± 0.23 ‰, 2GT= 6.39 ± 0.25 ‰ e 2GTc= 6.30 ± 0.17 ‰) riflettono la composizione dei concimi impiegati, mentre 2RT (6.94 ± 0.33 ‰) e 2RTc (7.25 ± 0.83 ‰) hanno valori maggiori rispetto ai concimi impiegati.

In conclusione, non è possibile distinguere i campi dell'azienda IGP da quelli non IGP tramite l'utilizzo del rapporto $\delta^{15}\text{N}$, poiché hanno valori pressoché uguali.

I rapporti isotopici di ^{13}C sono dovuti alla CO_2 nel suolo e possono essere influenzati da diversi fattori, come ad esempio i carbonati disciolti in acqua e la vegetazione presente (C_3 o C_4). I campi dell'azienda IGP, coltivati con entrambe le varietà di radicchio rosso, e di quelli non IGP, coltivati con la varietà precoce, riflettono il tipo di vegetazione coltivata, poiché i valori di $\delta^{13}\text{C}$ ricadono nel range delle piante C_3 (da -35‰ a -20‰ (DAWSON *et alii*, 2002)) ma, non è lo stesso per i campi non IGP coltivati a radicchio rosso tardivo i cui valori risultano arricchiti dell'isotopo pesante ^{13}C (2RT= -15.05 ± 4.00 ‰ e 2RTc= -17.22 ± 3.77 ‰). Questo può essere dovuto ad un diverso contenuto di carbonati nei campioni analizzati.

Questi differenti dati permettono una chiara distinzione tra i campi dell'azienda IGP da quelli non IGP, tramite l'utilizzo del rapporto isotopico di C.

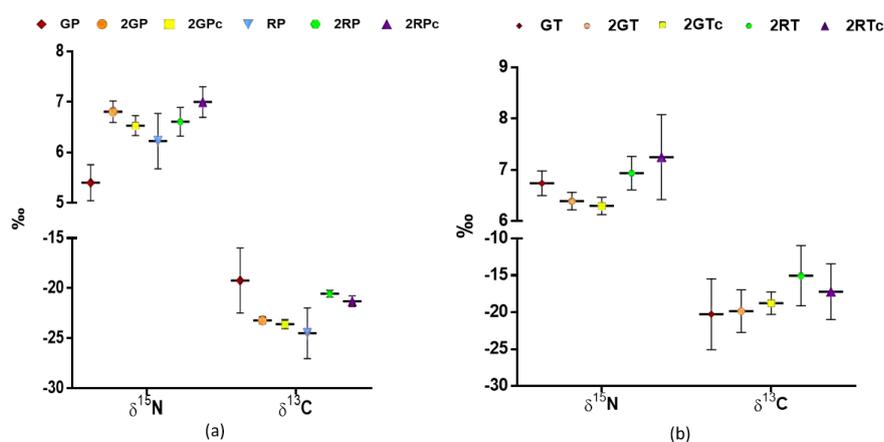


Figura 5.15 – Valori dei rapporti tra isotopi stabili leggeri (N e C) determinati nei campioni di suolo delle due aziende. (a)= campi coltivati con radicchio rosso precoce; (b)= campi coltivati con radicchio rosso tardivo; G= azienda IGP; R= azienda non IGP; 2= anno 2016/2017; c= suolo concimato

Radicchio rosso

Nei campioni di radicchio rosso sono stati determinati i rapporti isotopici di N, C, S, O e H. In Figura 5.16 sono riportati i valori medi ($\pm\sigma$) per ogni sito investigato. I valori di ^{15}N dovrebbero riflettere i valori determinati nel suolo e quindi dei concimi impiegati; questo avviene solo per i campioni RP (9.72 ± 1.61 ‰) e 2RP (3.40 ± 2.68 ‰). I valori di GP (2.42 ± 1.39 ‰) e di 2GP (1.93 ± 1.88 ‰) ricadono nel range dei concimi sintetici; questa sovrapposizione di range è stato riscontrato in altri studi (STURM (2011), LABORATORIES & GROUP (2010) e BATEMAN

et alii (2007)). Questi valori possono derivare dalle differenti pratiche agricole utilizzate dall'azienda IGP, in quanto adopera il sistema di rotazione delle colture con leguminose (soia), che sequestrano azoto dal suolo (STURM, 2011).

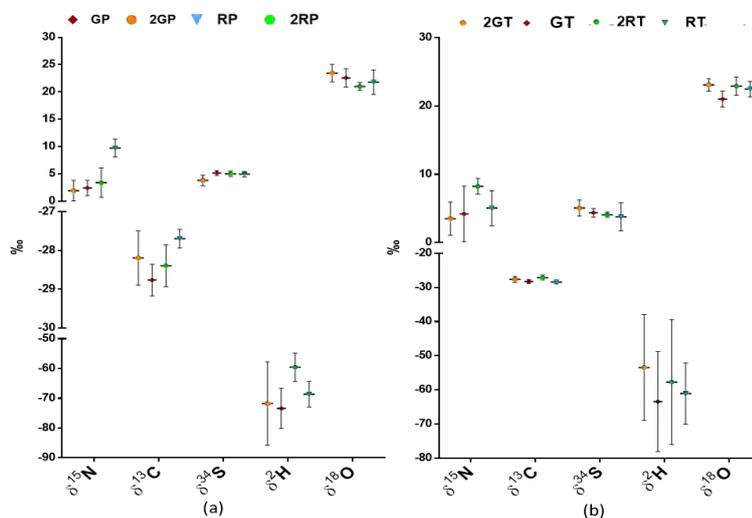


Figura 5.16 – Valori dei rapporti isotopici degli elementi leggeri stabili (N, C, S, H e O) determinati nei campioni di radicchio rosso delle due aziende. (a)= campioni di radicchio rosso precoce; (b)= campioni di radicchio rosso tardivo; G= azienda IGP; R= azienda non IGP; 2= anno 2016/2017

Non tutti i campioni di radicchio rosso tardivo riflettono la composizione dei suoli dove vengono prodotti e, quindi, dei concimi impiegati, in quanto i campioni hanno valori pari a:

- GT ($4.20 \pm 4.08\text{‰}$) e 2RT ($8.24 \pm 1.15\text{‰}$) riflettono la composizione dei rispettivi siti di provenienza;
- 2GT ($3.51 \pm 2.43\text{‰}$) ha valori più bassi rispetto al suolo di origine e ai concimi impiegati;
- RT ($5.06 \pm 2.57\text{‰}$) può essere paragonato solo ai valori dei concimi. In questo caso il valore è influenzato dall'impiego del letame.

I differenti valori di $\delta^{15}\text{N}$ nei singoli campi potrebbero essere un fattore discriminante ai fini della tracciabilità alimentare. Inoltre, non vi è alcuna differenza tra i valori dei campioni prima dell'imbianchimento e pronti.

Riguardo $\delta^{13}\text{C}$, i valori di tutti i campioni analizzati ricadono nello stesso range, il quale corrisponde alle piante di tipo C_3 che hanno un range che varia da circa -35‰ a -20‰ (DAWSON *et alii*, 2002).

Il rapporto $\delta^{34}\text{S}$, per i campioni di radicchio rosso precoce, sembra essere maggiormente influenzato dalla geologia locale e dalle caratteristiche del suolo. Infatti, i campioni di radicchio rosso precoce non presentano rilevanti differenze tra le due aziende, tranne per il campione 2GP ($3.81 \pm 0.97\text{‰}$) che presenta il valore più basso. Probabilmente questo è dovuto alle caratteristiche del suolo in cui è coltivato, il quale possiede un contenuto di S inferiore rispetto agli altri campi. Per quanto riguarda i campioni di radicchio rosso tardivo, i valori sono influenzati dal processo di imbianchimento. Infatti, condizioni ambientali di umidità e temperatura sembrano abbiano fatto variare i valori di ^{34}S . I valori dei campioni di radicchio rosso tardivo che non hanno subito il processo di imbianchimento riflettono le diverse pratiche agricole eseguite dalle

2 aziende (Tabella 5.1). Infatti, i campi dell'azienda IGP hanno valori differenti da quelli dell'azienda non IGP. Nei campioni di radicchio rosso tardivo pronto non è possibile distinguere le diverse pratiche agricole.

Tabella 5.1 – Differenza dei valori di ^{34}S tra il radicchio rosso tardivo prima dell'imbianchimento e pronto. G= azienda IGP; R= azienda non IGP; 2= anno 2016/2017

	metà sviluppo	pronto
GT	$6.23 \pm 0.61\%$	$4.38 \pm 0.64\%$
2GT	$5.58 \pm 0.67\%$	$5.06 \pm 1.19\%$
RT	$4.23 \pm 0.88\%$	$3.78 \pm 1.06\%$
2RT	$4.89 \pm 0.84\%$	$4.09 \pm 0.37\%$

I valori di ^{18}O permettono di distinguere i campioni del radicchio rosso precoce delle 2 aziende (2GP= $23.45 \pm 1.61\%$, GP= $22.58 \pm 1.67\%$, 2RP= $21.02 \pm 0.70\%$ e RP= $21.80 \pm 2.23\%$), mentre nel radicchio rosso tardivo pronto i valori ricadono in range molto simili (Tabella 5.2). Confrontando i valori del radicchio rosso tardivo prima del processo dell'imbianchimento (Tabella 5.2), si nota che questi hanno valori superiori rispetto al corrispettivo pronto.

Tabella 5.2 – Differenza dei valori di ^{18}O tra il radicchio rosso tardivo prima dell'imbianchimento e pronto. G= azienda IGP; R= azienda non IGP; 2= anno 2016/2017

	metà sviluppo	pronto
GT	$22.85 \pm 1.36\%$	$21.03 \pm 1.15\%$
2GT	$23.44 \pm 2.80\%$	$23.10 \pm 0.91\%$
RT	$23.36 \pm 1.57\%$	$22.49 \pm 1.12\%$
2RT	$21.63 \pm 2.27\%$	$22.92 \pm 1.36\%$

Questo può esser stato causato dal contatto della pianta con l'acqua di imbianchimento. Inoltre, i valori di entrambe le varietà del radicchio rosso sono vicini al valore dell'ossigeno atmosferico (23.5-23.8%). Da quanto detto, il rapporto isotopico di O potrebbe essere considerato un fattore discriminante.

Per quanto riguarda i rapporti isotopici di H, è possibile distinguere i campioni del radicchio rosso precoce IGP da quelli non IGP, mentre per la varietà tardivo tutti i campi, sia dell'azienda IGP che di quelli non IGP, hanno valori differenti tra loro (Tabella 5.3). Confrontando i valori del radicchio rosso tardivo pronto con quelli dello stesso radicchio rosso campionato prima di aver subito il processo dell'imbianchimento (Tabella 5.3), si nota che questi hanno valori superiori rispetto al corrispettivo pronto. Come per il caso dell'isotopo ^{18}O , i valori inerenti il radicchio rosso tardivo pronto possono esser stati influenzati dal contatto di questo con l'acqua di imbianchimento.

Tabella 5.3 – Differenza dei valori di ^2H tra il radicchio rosso tardivo prima dell'imbianchimento e pronto. G= azienda IGP; R= azienda non IGP; 2= anno 2016/2017

	metà sviluppo	pronto
GT	$-72.88 \pm 10.18\%$	$-63.43 \pm 14.64\%$
2GT	$-92.41 \pm 5.72\%$	$-53.45 \pm 15.47\%$
RT	$-65.59 \pm 11.24\%$	$-61.06 \pm 8.99\%$
2RT	$-90.98 \pm 3.72\%$	$-57.71 \pm 18.28\%$

Acque campionate

Nelle acque campionate sono stati determinati i valori di ^{18}O e ^2H . I risultati sono riportati in Figura 5.17.

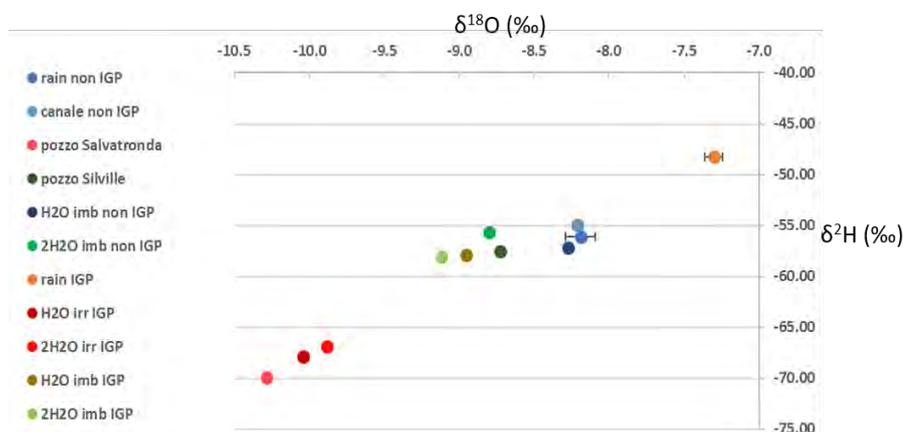


Figura 5.17 – Composizione isotopica ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$) delle acque campionate. imb= imbianchimento, irr= irrigazione

Dai risultati ottenuto è possibile suddividere le acque nei seguenti gruppi:

- rain IGP;
- canale non IGP, rain non IGP e H_2O imbianchimento non IGP;
- $2\text{H}_2\text{O}$ imbianchimento non IGP, pozzo Silville (non IGP), H_2O imbianchimento IGP e $2\text{H}_2\text{O}$ imbianchimento IGP;
- H_2O irrigazione IGP, $2\text{H}_2\text{O}$ irrigazione IGP e pozzo Salvatronda (non IGP).

Risulta importante sottolineare che, dai risultati ottenuti si può affermare che le acque di imbianchimento provengono da due differenti falde e queste, come precedentemente affermato, hanno influenzato la composizione isotopica ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$) del radicchio rosso tardivo pronto.

5.3.2 Rapporto isotopico dello Sr

Il rapporto isotopico dello Sr è stato determinato nei campioni di foglie del radicchio, nel suolo superficiale (0-20 cm), nelle acque di imbianchimento e nei concimi.

Analizzando i risultati delle diverse acque di imbianchimento (Figura 5.18) si può dedurre che le acque di imbianchimento dell'azienda IGP, campionate nei 2 anni, hanno lo stesso valore (H_2O imb= H_2O = imb $0.70808 \pm 0.00031\text{‰}$), così come succede per le acque dell'azienda non IGP (H_2O imb= 0.70897 ± 0.00031 e H_2O imb= $0.70899 \pm 0.00031\text{‰}$). Inoltre, i diversi valori delle 2 aziende sottolineano il fatto che le acque utilizzate durante il processo di imbianchimento provengono da 2 tipi differenti di falda.

Lo Sr nei fertilizzanti può essere associato ai solfati, fosfati, carbonati o potassio usati per produrli. Normalmente, questi depositi ereditano la composizione di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dell'acqua marina, che ha un range che va da 0.7066‰ a 0.7092‰ (CLARK & FRITZ, 1997). I dati ottenuti rientrano in questo range, ad eccezione di Kalisop e Supèrbe che risultano i più radiogenici; questi hanno valori rispettivamente pari a $0.71779 \pm 0.00031\text{‰}$ e $0.71938 \pm 0.00031\text{‰}$. Si presuppone

che questi siano stati prodotti con un materiale della stessa origine poiché hanno valori simili di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{34}\text{S}$. Supérbe è un concime NPK e Kalisop contiene il 50% di K sotto forma di solfato di potassio. Il K è un elemento che viene sostituito facilmente con il Rb, avendo i raggi ionici simili; quest'ultimo decadendo in ^{87}Sr porta ad un aumento del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Inoltre, tale rapporto isotopico può essere spiegato supponendo l'origine evaporitica del K (VITORIA, 2004). I concimi Entec 26 e Fertiblu S hanno lo stesso valore ($0.70849 \pm 0.00031\%$) simile a quello di Superala Max ($0.70830 \pm 0.00031\%$); questo suggerisce la stessa origine del materiale utilizzato per produrli che potrebbero essere le evaporiti di origine marina.

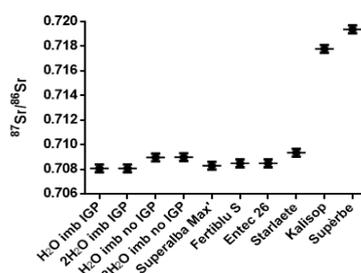


Figura 5.18 – Rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ delle acque di imbianchimento e dei concimi delle due aziende. imb= imbianchimento

Anche il materiale utilizzato per produrre il concime Starlaete ha origine da evaporiti marini, ma probabilmente di diversa natura poiché, il suo valore ($0.70935 \pm 0.00031\%$) è diverso da quello degli altri concimi.

Per quanto riguarda i campioni di radicchio rosso pronto, la Figura 5.19(a) mostra che il radicchio dell'azienda non IGP è più radiogenico di quello IGP, probabilmente perché i campioni non IGP sono stati influenzati dai concimi utilizzati (Kalisop e Supérbe) e dall'acqua di imbianchimento (per la varietà tardivo), i quali risultano essere i più radiogenici tra i concimi analizzati e rispetto l'acqua di imbianchimento IGP. Inoltre, tutti i suoli risultano avere valori differenti del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

Riguardo al rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nel suolo riportato in Figura 5.19(b), si può affermare che i suoli dell'azienda non IGP sono più radiogenici di quelli IGP e questo concorda con le concentrazioni di K, le quali sono più elevate nei campi non IGP. Non è così evidente la differenza tra i suoli concimati e i rispettivi non concimati, probabilmente perché i suoli concimati sono stati campionati quando i concimi non si erano del tutto disciolti.

Le relazioni tra radicchio rosso pronto e suolo (concimato e a riposo) sono mostrate in Tabella 5.4. I dati mostrano che vi è concordanza tra i valori del radicchio rosso, suoli a riposo e suoli concimati.

In conclusione, dato la variabilità di tale rapporto, questo potrebbe essere un fattore discriminante per le due aziende.

5.4 Analisi statistica

Dopo aver trasformato i dati tramite il processo di “rankizzazione” (par. 4.4), si è eseguita l'analisi dell'*Anova* seguita dalla *LDA*. Di seguito sono riportati i risultati suddivisi per le

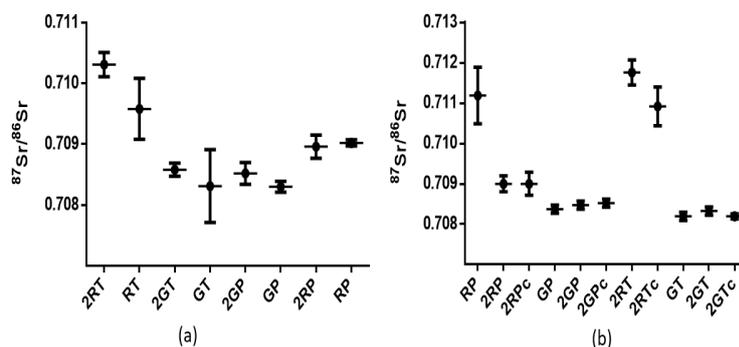


Figura 5.19 – Rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dei suoli e del radicchio rosso pronto delle due aziende. (a)= radicchio; (b)= suolo; R= azienda IGP; G= azienda non IGP; 2= anno 2016/2017; T= varietà tardivo; P= varietà precoce; c= suolo concimato

Tabella 5.4 – Relazione del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tra i suoli e il radicchio rosso. n.d.= non disponibile. R= azienda IGP; G= azienda non IGP; 2= anno 2016/2017; T= varietà tardivo; P= varietà precoce

Sample	Radicchio rosso	Suolo concimato	Suolo a riposo
2RT	0.71031±0.00021	0.71092±0.00048	0.71176±0.00031
2GT	0.70858±0.00011	0.70819±0.00006	0.70832±0.00011
GT	0.70831±0.00063	n.d.	0.70819±0.00011
2GP	0.70852±0.00018	0.70852±0.00011	0.70847±0.00011
GP	0.70831±0.00009	n.d.	0.70837±0.00011
2RP	0.70896±0.00019	0.70900±0.00029	0.70900±0.00021
RP	0.70902±0.00005	n.d.	0.71119±0.00072

diverse matrici ambientali investigate.

5.4.1 Suolo

Per le analisi statistiche sono stati considerati contemporaneamente i suoli a riposo e concimati. Per la determinazione della LDA, considerando le concentrazioni chimiche elementari insieme agli isotopi degli elementi leggeri, sono stati utilizzati i dati inerenti entrambe le profondità investigate (0-20 e 20-40 cm), mentre, per la LDA determinata considerando anche il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, sono stati considerati solo i campioni corrispondenti alla profondità 0-20 cm.

Coltivazione a radicchio rosso tardivo

Per i campioni di suolo coltivati a radicchio rosso tardivo, i risultati dell'Anova (elementi chimici e isotopi leggeri) sono riportati in Tabella 5.5. Vengono ritenute significative solo quelle variabili il cui livello di significatività risulti < 0.05 ; per tale motivo è possibile suddividere i dati in 3 gruppi:

- variabili altamente significative (sig.= 0): Na, K, S, Fe, Pb, Ba, Mn, Ti, Sr, Cd e $\delta^{15}\text{N}$;
- variabili mediamente significative (sig.< 0.05): P, As, Zn e $\delta^{13}\text{C}$;
- variabili non significative (sig.> 0.05): Ca, Mg, Al, Si, Cu, Co e Ni.

La somma dei quadrati in tabella rappresenta la somma dei quadrati per ciascuna delle stime della varianza e corrisponde al numeratore del rapporto di varianza. La media dei quadrati da informazioni riguardo la stima della varianza, calcolata dividendo la somma dei quadrati con i rispettivi gradi di libertà.

Variabile	Somma dei quadrati	df	Media dei quadrati	F	Sig.
Ca	1360.69	4	340.17	1.86	.134
Na	6455.69	4	1613.92	25.18	.000
K	6730.92	4	1682.73	29.16	.000
S	7799.40	4	1949.85	59.35	.000
Mg	1511.90	4	377.98	2.11	.096
P	3243.58	4	810.89	5.84	.001
Fe	4375.79	4	1093.95	9.73	.000
Al	1762.09	4	440.52	2.54	.053
Si	1228.19	4	307.05	1.65	.178
As	3292.47	4	823.12	5.98	.001
Pb	4538.67	4	1134.67	10.44	.000
Cu	1309.23	4	327.31	1.78	.150
Co	1357.87	4	339.47	1.86	.135
Ni	1439.89	4	359.97	1.99	.113
Ba	5808.43	4	1452.11	18.35	.000
Mn	6348.12	4	1587.03	23.83	.000
Zn	2672.19	4	668.05	4.39	.005
Ti	5416.27	4	1354.07	15.34	.000
Sr	3742.33	4	935.58	7.35	.000
Cd	8030.25	4	2007.56	73.23	.000
$\delta^{15}\text{N}$	3916.63	4	979.16	7.97	.000
$\delta^{13}\text{C}$	2082.25	4	520.56	3.14	.024

Tabella 5.5 – Risultati dell’ANOVA per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso tardivo. I risultati sono riferiti all’ANOVA determinati fra i gruppi di variabili. F= coefficiente di Fisher; df= grado di libertà associato a F; Sig.= livello di significatività

Le variabili considerate per l’analisi della discriminata sono quelle risultate significative (altamente e mediamente) per l’ANOVA. In Tabella 5.7 è riportata la matrice di struttura in cui vengono individuate le variabili più significative, con il simbolo *, per ogni funzione. In questo caso le funzioni individuate sono 4, poiché queste vengono calcolate come (5.1):

$$f = n - 1 \quad (5.1)$$

dove f è il numero delle funzioni e n è il numero dei gruppi considerati.

In questo caso, sono stati considerati 5 gruppi: GT, 2RT, 2GT, 2RTc e 2GTc.

In Tabella 5.6 sono riportate le % di varianza associate ad ogni funzione, mentre in Figura 5.20 è rappresentato il risultato spaziale della LDA. Considerando quanto riportato dalle tabelle sopra citate (Tabella 5.7, Tabella 5.6 e Figura 5.20) si può affermare che:

- la funzione 1 (F1) spiega il 49.3% di varianza e le variabili discriminanti sono K, Mn, Ti

- e $\delta^{13}\text{C}$, dove K è caratteristico dei concimi impiegati e il Mn delle precipitazioni;
- la funzione 2 (F2) spiega il 33.4% di varianza e le variabili discriminanti sono: Cd, Pb, Fe e Sr, caratteristici dei concimi utilizzati;
 - la varianza totale spiegata con le prime due funzioni è del 82.7%;
 - i campi 2GTc, 2GT e GT appaiono ben separati dai campi 2RT e 2RTc;
 - i campi concimati sono spazialmente separati dai rispettivi a riposo, dovuto probabilmente al contributo dei concimi impiegati in tale sito.

Tabella 5.6 – Tabella degli autovalori per i suoli coltivati a radicchio rosso tardivo

Funzione	Autovalore	% di varianza	% cumulata
1	33.15	49.3	49.3
2	22.44	33.4	82.7
3	9.05	13.5	96.1
4	2.59	3.9	100.0

Variabile	Funzione			
	1	2	3	4
K	.252*	.163	.040	.030
Mn	-.209*	-.174	-.082	.103
Ti	.162*	.147	.081	-.068
$\delta^{13}\text{C}$.088*	.025	.038	.061
Cd	.216	-.463*	-.219	.065
Pb	.018	-.186*	.137	-.080
Fe	.064	-.164*	.132	.039
Sr	-.048	.156*	.008	.152
As	.009	.121	-.144*	-.122
Zn	-.086	-.059	.098*	-.003
S	.166	.370	-.315	.497*
Na	-.039	.167	-.369	-.409*
Ba	.198	.027	.134	-.293*
$\delta^{15}\text{N}$.060	.009	.211	-.290*
P	-.113	-.031	.047	.173*

Tabella 5.7 – Matrice di struttura per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso tardivo. *= variabile significativa

Inoltre, i risultati della classificazione originale e della cross-validation mostrano il 100% dei casi classificati correttamente nei gruppi considerati. La cross-validation viene eseguita per stimare la probabilità di attribuzione errata. Per ogni singolo gruppo considerato viene eliminato un caso e cerca di attribuirlo ad uno dei gruppi sulla base delle probabilità calcolate per i restanti casi dello stesso gruppo considerato. La % di probabilità errata corrisponde alla media delle probabilità errate ponderate con le probabilità associate a ciascun gruppo.

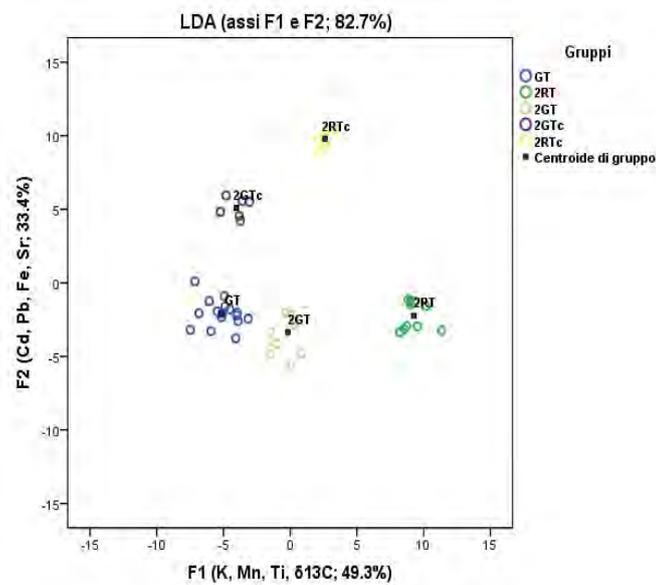


Figura 5.20 – Risultato della LDA per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso tardivo. F1= funzione 1; F2= funzione 2; G= azienda IGP; R= azienda non IGP; 2= anno 2016/2017; c= suolo concimato

Dai risultati dell'Anova (Tabella 5.8), considerando anche il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, è possibile ottenere 3 gruppi di variabili:

- variabili altamente significative (sig.= 0): K, P, S, Fe, Pb, Ba, Mn, Zn, Cd e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$;
- variabili mediamente significative (sig.< 0.05): Na, As, Ni, Ti, Sr e $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$;
- variabili non significative (sig.> 0.05): Ca, Mg, Al, Si, Cu e Co.

Le variabili considerate per la funzione discriminante sono quelle considerate significative (altamente e mediamente) secondo l'ANOVA. Considerando contemporaneamente i risultati presenti Tabella 5.28, Tabella 5.9 e Figura 5.21 si può affermare che:

- la funzione 1 (F1) spiega il 80.3% di varianza e le variabili discriminanti sono K e Cd, probabilmente collegati ai concimi;
- la funzione 2 (F2) spiega il 16.1% di varianza e le variabili discriminanti sono: As e Fe;
- la varianza totale spiegata con le prime due funzioni è del 96.4%;
- i campi appaiono ben separati tra loro;
- i campi concimati sono spazialmente separati dai rispettivi campi a riposo, dovuto probabilmente al contributo dei concimi impiegati in tale sito.

Riguardo i risultati della classificazione, quella originale mostra il 100% dei casi classificati correttamente, mentre per la cross-validation 87.5% dei casi sono classificati correttamente.

In definitiva, il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ migliora la % di varianza spiegata ma diminuisce la % di classificazione della cross-validation. Questo suggerisce che tale rapporto isotopico “peggiora” i risultati dell'analisi discriminante anche se, paragonando le Figura 5.20 e Figura 5.21, i dati risultano meno dispersi e quindi meglio discriminati nella LDA con il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

Variabile	Somma dei quadrati	df	Media dei quadrati	F	Sig.
Ca	312.292	4	78.073	.449	.772
Na	2449.192	4	612.298	8.010	.001
K	3419.592	4	854.898	18.471	.000
S	2791.733	4	697.933	18.901	.000
Mg	1379.433	4	344.858	2.128	.117
P	3011.392	4	752.848	11.402	.000
Fe	2119.025	4	529.756	9.559	.000
Al	849.350	4	212.338	1.078	.395
Si	1071.225	4	267.806	2.473	.079
As	2476.406	4	619.102	5.339	.005
Pb	2593.125	4	648.281	8.243	.000
Cu	989.167	4	247.292	1.531	.233
Co	1739.392	4	434.848	2.536	.074
Ni	1354.750	4	338.688	2.999	.045
Ba	3482.417	4	870.604	10.532	.000
Mn	3762.792	4	940.698	19.298	.000
Zn	3470.125	4	867.531	12.095	.000
Ti	2571.817	4	642.954	8.220	.001
Sr	2086.658	4	521.665	4.008	.016
Cd	3373.406	4	843.352	31.615	.000
$\delta^{15}\text{N}$	1951.521	4	487.880	3.844	.019
$\delta^{13}\text{C}$	2435.138	4	608.784	5.522	.004
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	935.192	4	233.798	20.680	.000

Tabella 5.8 – Risultati dell'ANOVA per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso tardivo, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. I risultati sono riferiti all'ANOVA determinati fra i gruppi di variabili. F= coefficiente di Fisher; df= grado di libertà associato a F; Sig.= livello di significatività

Tabella 5.9 – Tabella degli autovalori per i suoli coltivati a radicchio rosso tardivo, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Funzione	Autovalore	% di varianza	% cumulata
1	782.99	80.3	80.3
2	156.57	16.1	96.4
3	25.86	2.7	99.0
4	9.53	1	100.0

Variabile	Funzione			
	1	2	3	4
K	.027*	-.110	.233	-.004
Cd	.080*	.040	-.220	-.137
As	-.017	-.074*	-.025	.048
Fe	.039	.069*	.042	.031
Mn	-.025	.102	-.263*	.133
Ti	.012	-.050	.216*	-.040
P	-.031	.089	-.124*	.054
Zn	-.022	.107	-.109*	-.070
$\delta^{13}\text{C}$.024	-.052	.099*	.058
S	-.007	-.135	.112	.282*
Ba	.026	-.037	.184	-.251*
Ni	.007	-.001	.030	.244*
$\delta^{15}\text{N}$.009	.010	.109	-.212*
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.048	-.097	.170	-.190*
Pb	.017	.091	-.007	-.146*
Na	-.022	-.080	-.081	-.118*
Sr	-.023	-.043	.040	.106*

Tabella 5.10 – Matrice di struttura per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso tardivo, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *= variabile significativa

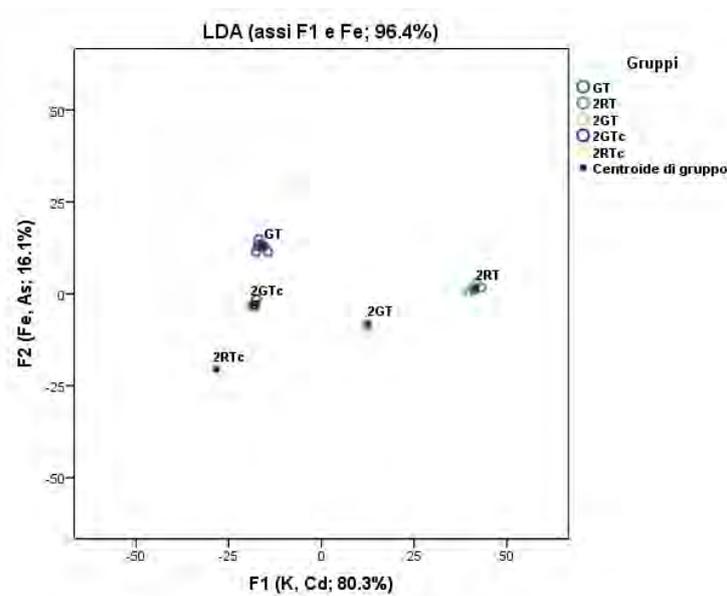


Figura 5.21 – Risultato della LDA per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso tardivo, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. F1= funzione 1; F2= funzione 2; G= azienda IGP; R= azienda non IGP; 2= anno 2016/2017; c= suolo concimato

Coltivazione a radicchio rosso precoce

Per quanto riguarda i risultati inerenti i suoli coltivati a radicchio rosso precoce, i risultati sono discussi di seguito. Secondo quanto riportato in Tabella 5.11, le variabili possono essere suddivise nei seguenti gruppi:

- variabili altamente significative (sig.= 0): Na, K, S, P, Al, Pb, Co, Mn, Ti, Sr, Cd, $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$;
- variabili mediamente significative (sig.< 0.05): As, Cu, Ni, Zn e Ba;
- variabili non significative (sig.> 0.05): Ca, Mg, Fe e Si.

In Tabella 5.13 le funzioni sono 5, poiché i gruppi, in questo caso, sono 6: RP, GP, 2RP, 2GP, 2RPc e 2GPc. Considerando i risultati riportati in Tabella 5.13, in Tabella 5.12 e in Figura 5.22, si può affermare che:

- la funzione 1 (F1) spiega il 56.2% di varianza e le variabili discriminanti sono Na e As;
- la funzione 2 (F2) spiega il 27% di varianza e la variabile discriminanti è Mn, caratteristico delle piogge analizzate;
- la varianza totale spiegata con le prime due funzioni è del 83.2%;
- i campi delle aziende sono ben separati;
- i campi concimati sono spazialmente separati dai rispettivi campi a riposo, dovuto probabilmente al contributo dei concimi impiegati in questi siti.

Inoltre, i risultati della classificazione mostrano il 100% dei casi originali classificati correttamente nei gruppi considerati, mentre per la cross-validation il 97.7% sono correttamente classificati.

Variabile	Somma dei quadrati	df	Media dei quadrati	F	Sig.
Ca	678.958	5	135.792	.804	.554
Na	5484.042	5	1096.808	25.872	.000
k	4070.492	5	814.098	10.228	.000
S	4697.340	5	939.468	14.905	.000
Mg	1649.240	5	329.848	2.303	.064
P	3598.917	5	719.783	7.824	.000
Fe	1515.083	5	303.017	2.064	.092
Al	4250.167	5	850.033	11.354	.000
Si	257.167	5	51.433	.286	.918
As	2710.933	5	542.187	4.700	.002
Pb	5168.067	5	1033.613	20.383	.000
Cu	2654.283	5	530.857	4.543	.002
Co	3245.406	5	649.081	6.408	.000
Ni	2339.117	5	467.823	3.738	.008
Ba	2677.817	5	535.563	4.607	.002
Mn	5187.783	5	1037.557	20.673	.000
Zn	1815.417	5	363.083	2.613	.040
Ti	3837.883	5	767.577	8.955	.000
Sr	5634.292	5	1126.858	29.315	.000
Cd	5968.958	5	1193.792	40.322	.000
$\delta^{15}\text{N}$	3633.127	5	726.625	8.150	.000
$\delta^{13}\text{C}$	4765.342	5	953.068	15.613	.000

Tabella 5.11 – Risultati dell'ANOVA per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso precoce, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. I risultati sono riferiti all'ANOVA determinati fra i gruppi di variabili. F= coefficiente di Fisher; df= grado di libertà associato a F; Sig.= livello di significatività

Tabella 5.12 – Tabella degli autovalori per i suoli coltivati a radicchio rosso precoce

Funzione	Autovalore	% di varianza	% cumulata
1	62.38	56.2	56.2
2	29.94	27.0	83.2
3	11.15	10.0	93.2
4	4.55	4.1	97.3
5	2.99	2.7	100.0

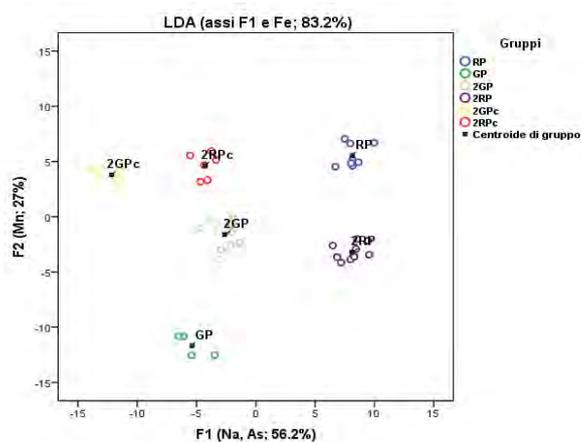


Figura 5.22 – Risultato della LDA per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso precoce. F1= funzione 1; F2= funzione 2; G= azienda IGP; R= azienda non IGP; 2= anno 2016/2017; c= suolo concimato

Variabile	Funzione				
	1	2	3	4	5
Na	.207*	.142	.045	.154	-.013
As	.089*	-.046	-.006	.089	-.084
Mn	-.140	-.204*	-.133	-.003	.126
$\delta^{13}\text{C}$.045	-.173	.302*	-.050	.007
Pb	.178	-.031	-.227*	.140	-.048
Al	-.064	.163	.191*	-.006	.103
$\delta^{15}\text{N}$	-.016	.063	.075	-.400*	.220
S	.112	-.107	-.060	.398*	-.161
Pb	.027	.060	.169	-.327*	.154
K	.077	.150	.094	-.199*	-.093
Ba	.082	.064	-.005	-.118*	-.002
Cd	.174	-.244	-.189	-.273	.550*
Ti	-.041	.079	.137	-.074	.467*
Sr	-.204	-.100	-.156	-.136	-.445*
Co	.039	.043	.087	.098	.434*
Ni	-.025	.022	.075	.073	.342*
Cu	.027	.050	.024	.220	.289*
Zn	-.018	.037	-.137	-.017	.154*

Tabella 5.13 – Matrice di struttura per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso precoce. *= variabile significativa

I risultati dell'Anova considerando il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, insieme agli elementi chimici e agli isotopi leggeri, sono presentati in 5.14. Secondo quanto riportato, le variabili possono essere suddivise nei seguenti gruppi:

- variabili altamente significative (sig.= 0): Na, Pb, Mn, Sr, Cd, $\delta^{13}\text{C}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$;
- variabili mediamente significative (sig.< 0.05): K, S, P, Al, Ni, Ti, $\delta^{15}\text{N}$;
- variabili non significative (sig.> 0.05): Ca, Mg, Fe, As, Si, Cu, Co, Zn e Ba.

Dato i risultati riportati in Tabella 5.16, in Tabella 5.15 e in Figura 5.23, si può affermare che:

- la funzione 1 (F1) spiega il 53.5% di varianza e la variabile discriminante è Al, dovuta probabilmente al differente contenuto in argilla nei campi considerati;
- la funzione 2 (F2) spiega il 36.2% di varianza e la variabile discriminante è Mn, caratteristico delle precipitazioni campionate;
- la varianza totale spiegata con le prime due funzioni è 89.7%;
- i campi delle aziende sono ben separati;
- i campi concimati sono spazialmente separati dai rispettivi campi a riposo, dovuto probabilmente al contributo dei concimi impiegati in questi siti.

Inoltre, i risultati della classificazione mostrano il 100% dei casi originali classificati correttamente nei gruppi considerati, mentre per la cross-validation il 59.1% sono correttamente classificati. In conclusione, le stesse considerazioni fatte per i suoli coltivati a radicchio rosso tardivo possono essere fatte per quelli coltivati a radicchio rosso precoce in quanto, l'inserimento del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ come variabile porta ad una diminuzione della % di classificazione della cross-validation, anche se si ha un aumento nella % di varianza totale spiegata e i dati appaiono meno dispersi (Figura 5.23).

Variabile	Somma dei quadrati	df	Media dei quadrati	F	Sig.
Ca	604.856	5	120.971	.569	.723
Na	2843.902	5	568.780	10.516	.000
K	1943.739	5	388.748	4.100	.014
S	1970.652	5	394.130	3.971	.016
Mg	528.845	5	105.769	.531	.750
P	1946.306	5	389.261	4.446	.010
Fe	1056.706	5	211.341	1.268	.325
Al	2493.155	5	498.631	5.056	.006
Si	528.880	5	105.776	.523	.755
As	1267.067	5	253.413	1.935	.144
Pb	2461.758	5	492.352	8.588	.000
Cu	1293.189	5	258.638	1.456	.258
Co	1659.108	5	331.822	2.336	.090
Ni	2298.856	5	459.771	4.343	.011
Ba	937.264	5	187.453	1.379	.284
Mn	2546.391	5	509.278	5.784	.003
Zn	1047.421	5	209.484	1.499	.245
Ti	2313.502	5	462.700	7.401	.001
Sr	2613.780	5	522.756	10.777	.000
Cd	3367.572	5	673.514	21.481	.000
$\delta^{15}\text{N}$	1652.997	5	330.599	2.884	.048
$\delta^{13}\text{C}$	2681.163	5	536.233	14.343	.000
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	767.833	5	153.567	20.882	.000

Tabella 5.14 – Risultati dell'ANOVA per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso precoce, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. I risultati sono riferiti all'ANOVA determinati fra i gruppi di variabili. F= coefficiente di Fisher; df= grado di libertà associato a F; Sig.= livello di significatività

Tabella 5.15 – Tabella degli autovalori per i suoli coltivati a radicchio rosso precoce, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Funzione	Autovalore	% di varianza	% cumulata
1	131.04	53.5	53.5
2	88.78	36.2	89.7
3	14.55	5.9	95.6
4	7.07	2.9	98.5
5	3.67	1.5	100.0

Variabile	Funzione				
	1	2	3	4	5
Al	.094*	-.062	.048	.076	.076
Mn	-.076	-.103*	-.061	.080	.013
$\delta^{13}\text{C}$	-.007	.016	-.440*	.404	-.359
Cd	-.146	.158	-.065	.484*	-.006
Ti	.063	-.053	.108	.430*	.124
Ni	.007	-.026	.020	.405*	.184
P	.065	.031	.061	.263*	-.239
Sr	-.067	-.155	-.003	-.226	-.278*
Na	.041	.177	.006	-.007	.272*
$\delta^{15}\text{N}$.021	.003	.142	.216	-.244*
S	-.050	.062	-.142	-.099	.237*
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.142	.195	-.049	-.201	.220*
Pb	-.057	.153	.010	-.026	.217*
K	.062	.075	.100	.003	-.188*

Tabella 5.16 – Matrice di struttura per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso precoce. *= variabile significativa

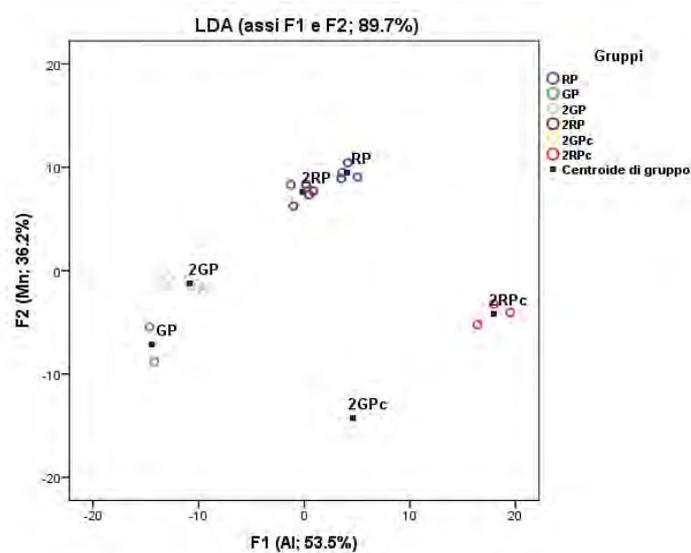


Figura 5.23 – Risultato della LDA per i campioni di suolo coltivato a radicchio rosso precoce, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. F1= funzione 1; F2= funzione 2; G= azienda IGP; R= azienda non IGP; 2= anno 2016/2017; c= suolo concimato

5.4.2 Radicchio rosso pronto

Per la determinazione della LDA, considerando le concentrazioni degli elementi chimici insieme agli isotopi degli elementi leggeri, sono stati utilizzati i dati inerenti sia le radici che le foglie. Invece, per la determinazione della LDA, considerando anche il rapporto isotopico dello Sr, sono stati utilizzati i dati inerenti solamente i campioni delle foglie.

Tipologia precoce

Per la determinazione della LDA i gruppi di campioni considerati sono: 2RP, 2GP, RP e GP. I risultati dell'ANOVA, in Tabella 5.17, permettono di distinguere 3 gruppi di dati:

- variabili altamente significative (sig.= 0): Ca, K, S, P e $\delta^{15}\text{N}$;
- variabili mediamente significative (sig.< 0.05): K, Mg, Fe, Cu, Rb, Ba, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^2\text{H}$;
- variabili non significative (sig.> 0.05): Al, Si, Sr, Co, Mn, Zn, Ti, $\delta^{34}\text{S}$ e $\delta^{18}\text{O}$.

Dai risultati della LDA, riportati in Tabella 5.25, in Tabella 5.18 e in Figura 5.24 si può sostenere che:

- la funzione 1 (F1) spiega il 75.5% di varianza e le variabili discriminanti sono P, $\delta^{15}\text{N}$, Ca e K, dove P e K sono caratteristici dei concimi impiegati e il Ca delle acque di irrigazione e delle proprietà chimiche dei suoli;
- la funzione 2 (F2) spiega il 13.7% di varianza e le variabili discriminanti sono Rb, Na, $\delta^{13}\text{C}$ e Mg;
- la varianza totale spiegata con le prime due funzioni è 89.2%;
- i campi delle aziende sono ben separati.

Variabile	Somma dei quadrati	df	Media dei quadrati	F	Sig.
Ca	767.08	3	255.69	13.36	.000
Na	799.04	3	266.35	15.18	.000
K	650.63	3	216.88	8.69	.001
S	793.33	3	264.44	14.83	.000
Mg	459.83	3	153.28	4.44	.015
P	909.71	3	303.24	25.24	.000
Fe	470.17	3	156.72	4.61	.013
Al	101.67	3	33.89	0.65	.594
Si	116.96	3	38.99	0.75	.533
Cu	617.71	3	205.90	7.74	.001
Sr	355.33	3	118.44	2.98	.056
Rb	521.29	3	173.76	5.53	.006
Co	200.33	3	66.78	1.41	.270
Ba	568.71	3	189.57	6.52	.003
Mn	65.33	3	21.78	0.40	.753
Zn	261.29	3	87.10	1.96	.153
Ti	92.29	3	30.76	0.58	.634
$\delta^{15}\text{N}$	789.33	3	263.11	14.59	.000
$\delta^{13}\text{C}$	472.82	3	157.61	4.66	.013
$\delta^{34}\text{S}$	310.96	3	103.65	2.47	.091
$\delta^2\text{H}$	420.49	3	140.16	3.85	.025
$\delta^{18}\text{O}$	296.99	3	99.00	2.32	.106

Tabella 5.17 – Risultati dell'ANOVA per i campioni di radicchio rosso precoce. I risultati sono riferiti all'ANOVA determinati fra i gruppi di variabili. F= coefficiente di Fisher; df= grado di libertà associato a F; Sig.= livello di significatività

Inoltre, i risultati della classificazione mostrano il 100% dei casi originali classificati correttamente nei gruppi considerati, mentre per la cross-validation il 66.7% sono correttamente classificati.

Tabella 5.18 – Tabella degli autovalori per il radicchio rosso precoce

Funzione	Autovalore	% di varianza	% cumulata
1	31.65	75.5	75.5
2	5.75	13.7	89.2
3	4.52	10.8	100.0

Variabile	Funzione		
	1	2	3
P	.333*	-.041	-.244
$\delta^{15}\text{N}$.253*	.054	.177
Ca	.250*	.065	.034
K	.195*	-.081	-.112
Rb	-.075	.316*	-.130
Na	-.236	.294*	-.060
$\delta^{13}\text{C}$.111	.211*	.108
Mg	.130	.146*	-.038
$\delta^2\text{H}$.010	.056	-.351*
Ba	.088	-.213	.323*
S	.236	-.105	-.296*
Cu	.166	.040	-.249*
$\delta^{18}\text{O}$	-.064	.072	.205*
Fe	.137	.046	.138*

Tabella 5.19 – Matrice di struttura per i campioni di radicchio rosso precoce. *= variabile significativa

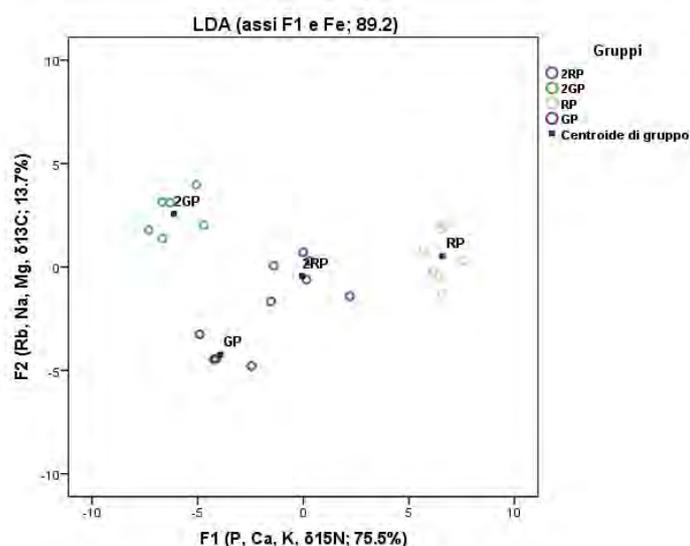


Figura 5.24 – Risultato della LDA per i campioni di radicchio rosso precoce. F1= funzione 1; F2= funzione 2; R= azienda non IGP; G= azienda IGP; 2= anno 2016/2017

I risultati dell'ANOVA, considerando anche il rapporto isotopico dello Sr, sono rappresentati in Tabella 5.26; questi permettono di distinguere 3 gruppi di dati:

- variabili altamente significative (sig.= 0): S e P;
- variabili mediamente significative (sig.< 0.05): Ca, Na, K, Fe, Sr, Ba, Mn, Zn, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$;
- variabili non significative (sig.> 0.05): Mg, Al, Si, Cu, Rb, Co, Ti e $\delta^2\text{H}$.

Dai risultati della LDA mostrati in Tabella 5.22, Tabella 5.21 e Figura 5.25, si evince che:

- la funzione 1 (F1) spiega il 85.3% di varianza e la variabile discriminante è S, caratteristica dei concimi impiegati;
- la funzione 2 (F2) spiega il 12.7% di varianza e la variabile discriminante è Na, caratteristica delle acque di irrigazione utilizzate;
- la varianza totale spiegata con le prime due funzioni è 98.1%;
- i campi delle aziende appaiono ben separati.

Inoltre, i risultati della classificazione mostrano il 100% dei casi originali classificati correttamente nei gruppi considerati, mentre per la cross-validation il 16.7% sono correttamente classificati.

In definitiva, si può affermare che l'inserimento del rapporto isotopico dello Sr come variabile non migliora la classificazione in quanto, la % di cross-validation diminuisce da 66.7% arriva a 16.7%. Dall'altro lato si ha un miglioramento della varianza totale spiegata (aumenta da 89.2% a 98.1%) e non si ha una grande variazione riguardo la dispersione dei dati tra la Figura 5.24 e Figura 5.25.

Variabile	Somma dei quadrati	df	Media dei quadrati	F	Sig.
Ca	326.75	3	108.92	6.80	.014
Na	366.75	3	122.25	10.61	.004
K	355.50	3	118.50	17.18	.001
S	325.42	3	108.47	19.46	.000
Mg	260.58	3	86.86	6.55	.015
P	490.08	3	163.36	27.13	.000
Fe	419.50	3	139.83	8.94	.006
Al	57.42	3	19.14	0.93	.471
Si	88.83	3	29.61	2.04	.187
Cu	69.50	3	23.17	1.66	.251
Sr	266.33	3	88.78	12.12	.002
Rb	287.67	3	95.89	3.97	.053
Co	198.08	3	66.03	2.24	.161
Ba	460.50	3	153.50	4.78	.034
Mn	160.33	3	53.44	7.56	.010
Zn	206.33	3	68.78	4.72	.035
Ti	77.58	3	25.86	2.07	.183
$\delta^{15}\text{N}$	306.17	3	102.06	9.27	.006
$\delta^{13}\text{C}$	270.88	3	90.29	4.73	.035
$\delta^{34}\text{S}$	382.58	3	127.53	5.79	.021
$\delta^2\text{H}$	298.17	3	99.39	3.77	.059
$\delta^{18}\text{O}$	176.08	3	58.69	8.93	.006
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	108.92	3	36.31	8.52	.007

Tabella 5.20 – Risultati dell’ANOVA per i campioni di radicchio rosso precoce, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. I risultati sono riferiti all’ANOVA determinati fra i gruppi di variabili. F= coefficiente di Fisher; df= grado di libert  associato a F; Sig.= livello di significativit 

Tabella 5.21 – Tabella degli autovalori per il radicchio rosso precoce, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Funzione	Autovalore	% di varianza	% cumulata
1	66.1	85.3	85.3
2	9.9	12.7	98.1
3	1.5	1.9	100.0

Variabile	Funzione		
	1	2	3
S	.331*	.064	.046
Na	-.211	.326*	.020
$\delta^{34}\text{S}$	0.693	-.678	-.034
$\delta^{13}\text{C}$	0.643	-.438	-.410
Mn	0.639	.116	.096
Zn	0.585	-.189	-.175
Al	0.49	-.289	.104
$\delta^{15}\text{N}$	0.46	-.230	-.110
Ba	-0.432	-.110	.181
Ti	0.428	-.034	.275
Cu	0.418	.308	-.267
Rb	-0.394	.214	-.188
$\delta^2\text{H}$	-.105	-0.378	-.251
Mg	.037	.396	.737*
Si	-.146	-.093	.702*
P	.380	.070	.621*
Sr	-.150	.511	.568*
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	-.218	.403	-.546*
Ca	.173	.159	.462*
K	.297	-.215	.316*
Fe	.196	.262	.285*

Tabella 5.22 – Matrice di struttura per i campioni di radicchio rosso precoce, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *= variabile significativa

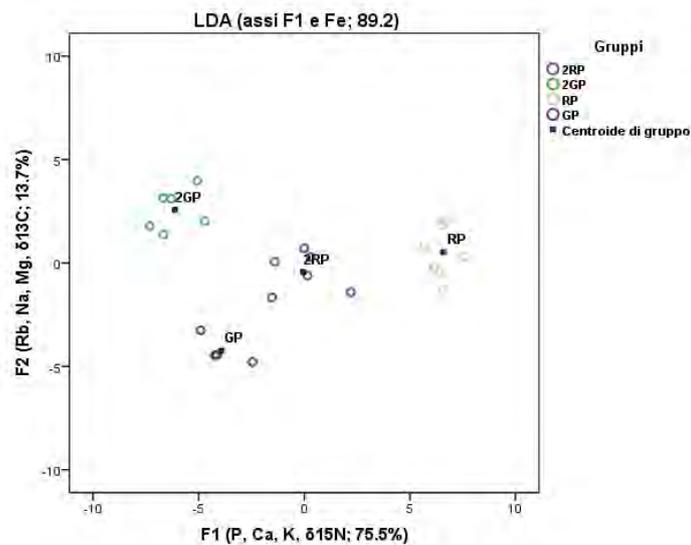


Figura 5.25 – Risultato della LDA per i campioni di radicchio rosso precoce, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. F1= funzione 1; F2= funzione 2; R= azienda non IGP; G= azienda IGP; 2= anno 2016/2017

Tipologia tardivo

Per la determinazione della LDA i gruppi di campioni considerati sono: 2RT, 2GT, RT e GT. I risultati dell'ANOVA, determinati utilizzando elementi chimici e isotopi leggeri, in Tabella 5.23, permettono di suddividere le variabili in 3 gruppi:

- variabili altamente significative (sig.= 0): Na, Mn, Zn, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$;
- variabili mediamente significative (sig.< 0.05): Cu, Rb e Co;
- variabili non significative (sig.> 0.05): Ca, K, S, Mg, P, Fe, Al, Si, Sr, Ba, Ti e $\delta^2\text{H}$.

I risultati della LDA, riportati in Tabella 5.24, Tabella 5.25 e in Figura 5.26, mostrano:

- la funzione 1 (F1) spiega il 58.1% di varianza e le variabili discriminanti sono Zn, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ e Co, dove Zn e Co sono caratteristici dei concimi impiegati;
- la funzione 2 (F2) spiega il 36% di varianza e le variabili discriminanti sono Na e Cu, caratteristici delle acque di imbianchimento e di irrigazione impiegate;
- la varianza totale spiegata con le prime due funzioni è 94.1%;
- i campi delle aziende sono ben separati, con l'unica eccezione per i campi 2GT e 2RT i cui dati sono parzialmente sovrapposti.

Riguardo i risultati della classificazione, quelli inerenti classificazione originale mostrano il 97.7% dei casi classificati in modo corretto, mentre per la cross-validation il 72.7% sono correttamente classificati.

Variabile	Somma dei quadrati	df	Media dei quadrati	F	Sig.
Ca	810.29	3	270.10	1.72	.178
Na	4501.06	3	1500.35	23.14	.000
K	1133.56	3	377.85	2.54	.070
S	1045.15	3	348.38	2.30	.092
Mg	698.58	3	232.86	1.46	.241
P	592.48	3	197.49	1.21	.317
Fe	317.90	3	105.97	0.63	.603
Al	281.79	3	93.93	0.55	.650
Si	171.98	3	57.33	0.33	.803
Cu	1719.29	3	573.10	4.26	.011
Sr	651.31	3	217.10	1.35	.273
Rb	1594.90	3	531.63	3.87	.016
Co	2190.57	3	730.19	5.96	.002
Ba	948.79	3	316.26	2.08	.118
Mn	3800.73	3	1266.91	15.38	.000
Zn	2612.73	3	870.91	7.77	.000
Ti	396.92	3	132.31	0.79	.507
$\delta^{15}\text{N}$	1275.79	3	425.26	2.92	.045
$\delta^{13}\text{C}$	1942.29	3	647.43	5.03	.005
$\delta^{34}\text{S}$	664.79	3	221.60	1.38	.263
$\delta^2\text{H}$	453.66	3	151.22	0.91	.444
$\delta^{18}\text{O}$	2594.70	3	864.90	7.70	.000

Tabella 5.23 – Risultati dell'ANOVA per i campioni di radicchio rosso tardivo. I risultati sono riferiti all'ANOVA determinati fra i gruppi di variabili. F= coefficiente di Fisher; df= grado di libertà associato a F; Sig.= livello di significatività

Tabella 5.24 – Tabella degli autovalori per il radicchio rosso tardivo

Funzione	Autovalore	% di varianza	% cumulata
1	4.43	58.1	58.1
2	2.75	36.0	94.1
3	0.45	5.9	100

Variabile	Funzione		
	1	2	3
Zn	-.333*	.168	-.178
$\delta^{18}\text{O}$	-.302*	.251	-.050
$\delta^{13}\text{C}$	-.259*	-.163	.114
Co	.259*	-.209	.257
Na	.474	.505*	.291
Cu	-.127	.285*	.235
Mn	.349	-.413	-.568*
$\delta^{15}\text{N}$	-.133	.030	.553*
Rb	.163	.216	-.314*

Tabella 5.25 – Matrice di struttura per i campioni di radicchio rosso tardivo. *= variabile significativa

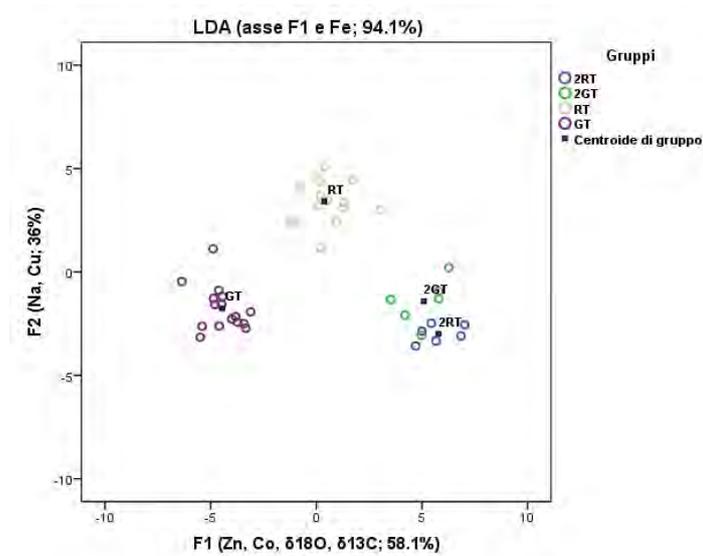


Figura 5.26 – Risultato della LDA per i campioni di radicchio rosso tardivo. F1= funzione 1; F2= funzione 2; R= azienda non IGP; G= azienda IGP; 2= anno 2016/2017

I risultati dell'ANOVA, determinati considerando anche il rapporto isotopico dello Sr, in Tabella 5.26, permettono di distinguere 3 gruppi di variabili:

- variabili altamente significative (sig. =0): $\delta^{18}\text{O}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$;
- variabili mediamente significative (sig. <0.05): Na, K, P, Rb, Co, Mn, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{34}\text{S}$;
- variabili non significative (sig. >0.05): Ca, S, Mg, Fe, Al, Si, Cu, Sr, Ba, Zn, Ti, $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^2\text{H}$.

I risultati della LDA sono riportati in Tabella 5.28, Tabella 5.27 e Figura 5.27; questi mostrano che:

- la funzione 1 (F1) spiega il 79% di varianza e le variabili discriminanti sono Rb, P, K e $\delta^{13}\text{C}$, dove P e K sono caratteristici dei concimi;
- la funzione 2 (F2) spiega il 13.4% di varianza e la variabile discriminanti sono Mn, $\delta^{34}\text{S}$ e $\delta^{18}\text{O}$, dove Mn è caratteristico delle precipitazioni campionate;
- la varianza totale spiegata con le prime due funzioni è 92.4%;
- i campi delle aziende sono ben separati.

Inoltre, i risultati della classificazione originale mostrano il 90.9% dei casi classificati correttamente, mentre il 68.2% sono correttamente classificati per la cross-validation.

In conclusione, la variabile $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ non porta ad alcun miglioramento nella classificazione poiché, i dati in Figura 5.26 sono maggiormente sovrapposti e si ha una diminuzione sia della varianza totale spiegata che della % di classificazione con cross-validation.

Variabile	Somma dei quadrati	df	Media dei quadrati	F	Sig.
Ca	381.70	3	127.23	1.60	.224
Na	2484.73	3	828.24	8.66	.001
K	513.59	3	171.20	3.33	.043
S	410.88	3	136.96	2.79	.070
Mg	89.20	3	29.73	0.33	.802
P	431.23	3	143.74	3.19	.048
Fe	338.84	3	112.95	1.31	.303
Al	429.99	3	143.33	1.77	.188
Si	110.06	3	36.69	0.37	.775
Cu	614.02	3	204.67	2.10	.135
Sr	125.06	3	41.69	0.58	.636
Rb	1191.16	3	397.05	8.68	.001
Co	1108.47	3	369.49	3.82	.028
Ba	664.00	3	221.33	1.69	.204
Mn	1626.58	3	542.19	8.66	.001
Zn	658.91	3	219.64	2.64	.081
Ti	285.25	3	95.08	1.07	.387
$\delta^{15}\text{N}$	932.56	3	310.85	2.08	.138
$\delta^{13}\text{C}$	1454.72	3	484.91	5.64	.007
$\delta^{34}\text{S}$	1096.46	3	365.49	4.05	.023
$\delta^2\text{H}$	390.96	3	130.32	2.57	.087
$\delta^{18}\text{O}$	1779.82	3	593.27	12.47	.000
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	602.50	3	200.83	12.77	.000

Tabella 5.26 – Risultati dell'ANOVA per i campioni di radichchio rosso tardivo, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. I risultati sono riferiti all'ANOVA determinati fra i gruppi di variabili. F= coefficiente di Fisher; df= grado di libertà associato a F; Sig.= livello di significatività

Tabella 5.27 – Tabella degli autovalori per il radichchio rosso tardivo, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Funzione	Autovalore	% di varianza	% cumulata
1	11.99	79.0	79.0
2	2.034	13.4	92.4
3	1.16	7.6	100.0

Variabile	Funzione		
	1	2	3
Rb	-.336*	-.206	-.053
$\delta^{13}\text{C}$.279*	.010	.049
K	.212*	-.017	-.114
P	.199*	.155	-.080
$\delta^{34}\text{S}$	-.039	-.532*	-.262
Mn	-.276	.506*	-.082
$\delta^{18}\text{O}$.371	-.449*	-.124
Na	-.239	-.382	.629*
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.330	-.482	.547*
Co	-.152	.316	.368*

Tabella 5.28 – Matrice di struttura per i campioni di radicchio rosso tardivo, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. * = variabile significativa

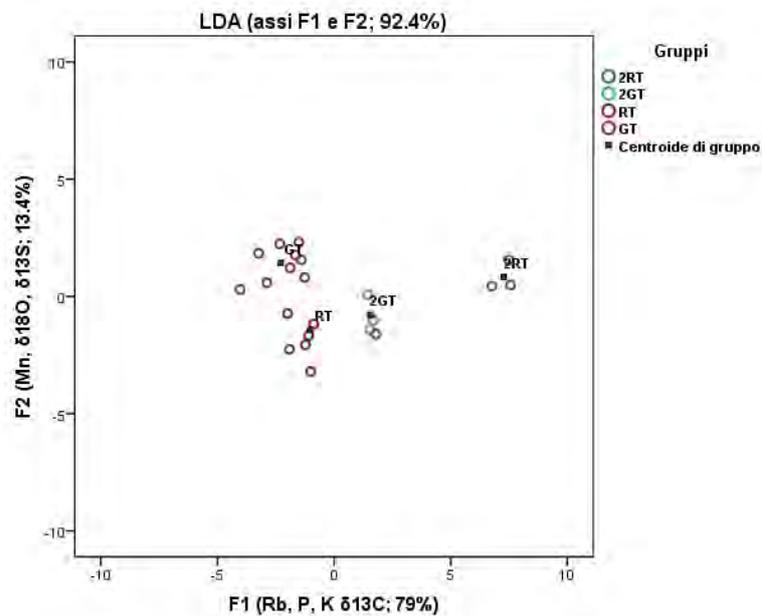


Figura 5.27 – Risultato della LDA per i campioni di radicchio rosso tardivo, considerando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. F1= funzione 1; F2= funzione 2; R= azienda non IGP; G= azienda IGP; 2= anno 2016/2017

Capitolo 6

Conclusioni

Dai risultati inerenti le analisi pedologiche e chimiche sui suoli e sui campioni di radicchio rosso delle due aziende, si può affermare che le due aziende agricole risultano distinguibili. Oltre ad essere state investigate le caratteristiche principali dei campioni analizzati, si sono analizzate altre particolarità, come l'influenza dei concimi e diserbanti sui suoli, del processo di imbianchimento sul radicchio rosso tardivo, delle acque campionate sul radicchio rosso e se esistono differenze tra il radicchio rosso campionato in 2 differenti periodi del suo sviluppo (a metà sviluppo e pronto per la commercializzazione).

Il diserbante sembra non aver influenzato le concentrazioni degli elementi nei suoli coltivati a radicchio rosso tardivo, mentre ha influenzato le concentrazioni di Cr e Cu nel radicchio rosso precoce. Probabilmente, i concimi utilizzati non influenzano le concentrazioni nel radicchio rosso precoce, mentre hanno influenzato le concentrazioni di Cu, Zn, Fe, Al, Co, Cd e Sr nel radicchio rosso tardivo.

Dal confronto tra i campioni di radicchio rosso tardivo campionati a metà del loro sviluppo, quindi prima di aver subito il processo di imbianchimento, e il radicchio rosso tardivo pronto per essere messo in commercio, si evince che questo ultimo ha subito delle variazioni nelle concentrazioni di alcuni elementi. Le concentrazioni che hanno subito forte variazione di concentrazione sono: Ca, P, Fe, As, Sr, V, Mn (nelle radici), P e S (nelle foglie).

Anche nei campioni di radicchio rosso della tipologia precoce, si assiste ad un aumento delle concentrazioni di alcuni elementi nel prodotto pronto rispetto a quello campionato a metà del suo sviluppo. Nelle radici gli elementi che subiscono un maggior aumento sono S e Sr, mentre nelle foglie sono K, P e Zn. Questo è dovuto al normale processo di sviluppo di una pianta, in quando S, K e P sono dei macro-nutrienti.

L'acqua utilizzata per il processo di imbianchimento è differente per le due aziende; ciò è visibile non solo dalle concentrazioni degli elementi chimici, ma anche dai rapporti isotopici di Sr, O e H. Queste influenzano le concentrazioni di alcuni elementi chimici nei campioni di radicchio rosso tardivo per entrambe le aziende. Anche le altre acque analizzate (di precipitazione e usate per l'irrigazione) influenzano alcune concentrazioni degli elementi chimici, soprattutto quelle del Mn, Na, Zn, Fe, Cu e Mg.

Riguardo i risultati delle analisi isotopiche, gli isotopi degli elementi leggeri determinati nei campioni di suolo e di radicchio rosso riflettono le pratiche agricole impiegate dalle 2 aziende e le zone di origine, tranne per il $\delta^{13}\text{C}$ nei campioni di radicchio rosso; infatti, i valori ricadono

nello stesso range poiché si tratta della stessa tipologia di pianta (C_3).

Anche con il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ si riescono a distinguere i campi dell'azienda IGP da quelli non IGP, poiché i campioni di radicchio rosso e di suolo riflettono le caratteristiche dei siti dove sono stati campionati (es. concentrazione del K), delle acque di imbianchimento utilizzate e dei concimi adoperati.

Per quanto riguarda l'analisi della LDA, eseguita considerando gli elementi chimici e gli isotopi stabili degli elementi leggeri, i risultati possono essere così riassunti:

- suolo coltivato con la varietà tardivo di radicchio rosso: gli elementi della prima funzione discriminante (K, Mn e Ti) sono ricollegabili alle diverse concentrazioni nei concimi e nelle precipitazioni, mentre quelli della seconda funzione (Cd, Pb, Fe e Sr) sono relativi alle concentrazioni nei concimi;
- suolo coltivato con la varietà precoce di radicchio rosso: gli elementi della prima funzione discriminante (Na e As) sono ricollegabili alle diverse concentrazioni nei suoli, mentre quello della seconda funzione (Mn) è relativo alle precipitazioni;
- radicchio rosso tardivo: gli elementi della prima funzione discriminante (Zn e Co) sono ricollegabili alle diverse concentrazioni nei concimi e nelle precipitazioni, mentre quelli della seconda funzione (Na e Cu) sono relativi alle concentrazioni nelle acque di irrigazione;
- radicchio rosso precoce: gli elementi della prima funzione discriminante (P, K e Ca) sono ricollegabili alle diverse concentrazioni nei concimi e nel suolo, mentre quelli della seconda funzione (Rb, Na e Mg) sono relativi alle concentrazioni nelle acque di irrigazione e suolo;
- i rapporti isotopici degli elementi leggeri considerati variabili discriminanti sono: $\delta^{13}\text{C}$ per il suolo coltivato con la varietà tardivo di radicchio rosso e per il radicchio rosso di entrambe le tipologie; $\delta^{18}\text{O}$ per il radicchio rosso tardivo; $\delta^{15}\text{N}$ per il radicchio rosso precoce.

Le % di correlazione originale sono tutte pari al 100%, tranne per il radicchio rosso tardivo che è del 97.7%. Per quanto riguarda le % di correlazione con la cross-validation, queste sono tutte maggiori del 50% con valori più elevati per i suoli (100% per quelli coltivati con varietà di tardivo e 97.7% per quelli coltivati con varietà precoce).

L'utilizzo del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per la determinazione della LDA porta ad una variazione nelle variabili discriminanti e nelle % di correlazione sia originale che della cross-validation. La % di correlazione originale varia solo per il radicchio rosso tardivo, passando dal 97.7% al 90.9%, mentre le % di correlazione della cross-validation diminuiscono in tutte le matrici investigate:

- suolo coltivato con radicchio rosso tardivo: da 100% a 87.5%;
- suolo coltivato con radicchio rosso precoce: da 100% a 59.1%;
- radicchio rosso tardivo: da 72.7% a 68.2%;
- radicchio rosso precoce: da 66.7% a 16.7%.

Per il suolo coltivato con entrambe le tipologie di radicchio rosso, le variabili delle funzione F1 (K, Cd= varietà tardivo; Al= varietà precoce) e F2 (Fe, As= varietà tardivo; Mn= varietà precoce) sono rispettivamente corrispondenti alle loro concentrazioni nei concimi, nei suoli, nelle acque di irrigazione e precipitazioni. Anche per il radicchio rosso tardivo e precoce, le variabili discriminanti sono caratteristiche dei concimi, dei suoli (F1: Rb, P, K, $\delta^{13}\text{C}$ (varietà

tardivo) e S (varietà precoce)), delle acque di irrigazione e delle precipitazioni (F2: Mn, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ (varietà tardivo) e Na (varietà precoce)).

In conclusione, si possono considerare valide solo quelle analisi discriminanti con % di correlazioni maggiori del 50% e, quindi, bisogna escludere la LDA del radicchio rosso precoce determinato con l'impiego del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ come variabile. Inoltre, le matrici considerate che hanno maggiormente influenzato le caratteristiche dei suoli e del radicchio rosso di entrambe le varietà sono i concimi, le precipitazioni e le acque di irrigazione.

Le variabili discriminanti non solo hanno permesso di distinguere i campi IGP da quelli non IGP ma, anche di separare i diversi campi oggetto di studio. Questo perché tali variabili sono strettamente connesse alle diverse zone di provenienza.

Anche se il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ non è risultato una variabile discriminante secondo le prime due funzioni della LDA, può essere ugualmente considerato tale poiché i suoi valori, considerati separatamente dagli elementi chimici e dagli isotopi degli elementi leggeri, riescono a diversificare i campi considerati.

Tale ricerca ha portato a nuove conoscenze nel campo della tracciabilità per il radicchio rosso di Treviso IGP, una campo che ancora non era stato oggetto di studio. Si ritiene che i dati ricavati potranno essere utilizzati sia dagli organismi di controllo che dai produttori, per dare maggiori garanzie ai consumatori riguardo il prodotto che arriva sulle loro tavole e, in aggiunta, smascherare un "falso prodotto" con la denominazione IGP. Infatti, i prodotti con denominazione IGP sono strettamente correlati all'ambiente dove vengono prodotti e, per tale motivo, l'uso di tecniche di analisi specifiche per la contraffazione, utilizzate anche in questa ricerca sia per il prodotto oggetto di studio che per il suolo in cui è stato coltivato, possono dare utili informazioni riguardo i falsi IGP. Inoltre, possono confermare ciò che è indicato nelle etichette presenti nelle confezioni di un prodotto come, oltre l'origine geografica, i metodi di produzione (organica, tradizionale, convenzionale, ecc.), tecniche e metodi utilizzati per preparare, sterilizzare e conservare il cibo (es. irradiazione, congelamento e riscaldamento in microonde), ecc. Infatti, le differenti pratiche agricole impiegate dalle due aziende considerate, sono state rilevate nei diversi campioni analizzati tramite le tecniche analitiche impiegate.

Maggiori e più dettagliate informazioni potrebbero essere ottenute aumentando il numero delle aziende, sia IGP che non IGP, e quindi dei campi investigati. Sarebbe auspicabile poter estendere tale ricerca su tutti gli altri prodotti di radicchio rosso IGP presenti in Veneto. Infatti, non solo il radicchio rosso di Treviso gode di tale certificazione ma, anche il radicchio rosso di Chioggia, di Verona e il variegato di Castelfranco.

Potrebbe essere sperimentato l'utilizzo di sensori, per i rilievi a distanza, e campionatori montati su aeromobili a pilotaggio remoto (APR), più comunemente noti come droni, per l'acquisizione dei dati chimico-fisici dei suoli investigati. Tali droni sono già applicati nel campo dell'agricoltura di precisione e, in questo studio, il loro utilizzo potrebbe portare a diversi vantaggi, poiché il drone può arrivare dove l'uomo non riesce (per esempio a causa della presenza della coltura già sviluppata) e si assisterebbe ad una diminuzione dei tempi di acquisizione dei dati.

Ampliare tale studio, vuol dire creare una banca dati usufruibile dalle strutture predisposte ai controlli per le produzioni regolamentate e dare la notorietà che meritano i prodotti veneti nei mercati Europei ed extra UE.

Allegati

Allegato 1

Schede delle proprietà dei concimi

Azienda IGP

STARLAETE

CONCIME ORGANO NP CONSENTITO IN AGRICOLTURA BIOLOGICA

COMPOSIZIONE:

AZOTO (N) Totale	3 %
ANIDRIDE FOSFORICA (P ₂ O ₅) totale	3 %
sul tal quale	
CARBONIO (C) organico di origine biologica	22 %
ACIDI UMICI	12 %
ACIDI FULVICI	10 %

MATERIE PRIME: letame bovino essiccato e pollina essiccata non proveniente da allevamenti industriali.
Prodotto ottenuto unicamente a partire da concimi organici "consentiti in agricoltura biologica".

FORMULAZIONE:

Pellet.

CARATTERISTICHE:

Il formulato è ottenuto mediante miscelazione di matrici biologicamente attive dopo un lungo processo di umificazione, al termine del quale si ottiene un prodotto che si caratterizza per avere una forte carica biologica grazie alla presenza di vari micro organismi utili naturalmente presenti come trichoderma, batteri della rizosfera e funghi saprofiti.

Il formulato nelle sue componenti nutrizionali e biologiche favorisce l'insediamento e lo sviluppo nella rizosfera di micro organismi utili, che contribuiscono a creare un ambiente idoneo ad un sano sviluppo dell'apparato radicale ed all'assorbimento degli elementi nutritivi.

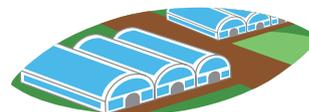
DOSAGGIO:

le suddette dosi hanno valore indicativo e possono variare a seconda delle caratteristiche pedoclimatiche della zona di utilizzo e della fertilità del terreno.

COLTURA	EPOCA	DOSE kg/ha
orticole	presemina - pretrapianto	1000-1500
fragole	copertura	1000-1500
nocciolo	copertura	1000-1500
frutteti	piante giovani dopo 1 anno	kg 0,5 a pianta
vigneti	piante giovani dopo 1 anno	kg 0,5 a pianta
terreno	concimazione di fondo	2000-2500

CONFEZIONI:

sacconi da kg 500
sacchi da kg 25



FABBRICANTE:

AGRILAETE srl

Via G.G. Marinoni 2 - 33057 Palmanova (UD) ITALIA

Tel. + 39 0421.301192

Fax +39 0421.300035

e-mail: agrilaete@agrilaete.it

DISTRIBUTORE:

Gruppo Cerchier

www.gruppocerchier.com

Agricola Cerchier

L'agraria di S. Donà e Monastier

Agrochimica Friulana

ENTEC® 26

26 (+32)



Concime azotato N 26 + 32 SO₂ con azoto ammoniacale (18,5%) stabilizzato dall'inibitore della nitrificazione 3,4 DMPP per una migliore efficienza fertilizzante ed elevato contenuto in zolfo

Tipologia coltura	Modalità d'impiego	Dose g/l/ha	Tipologia coltura	Modalità d'impiego	Dose g/l/ha
Grano tenero o Grano duro	Nord e Centro Italia in copertura con inizio levata con 1-2 applicazioni	4-7	Colza	in copertura	3-5
Grano tenero biscottiero	Sud Italia alla terza foglia o inizio accrescimento in accrescimento - 1-2 applicazioni	4-5	Girasole	alla semina	3-5
Orzo, avena, segale	Nord e Centro Italia in accrescimento	3-6	Patata	in copertura	3-5
Mais	Sud Italia alla terza foglia o inizio accrescimento	3-4 3-5	Brassicacee	dopo la rincalzatura	4-5
Riso	in pre-semina in copertura	4-5 5-6	Culture orticole di pieno campo	post-trapianto	4-5
Sorgo	in copertura	2-4	Agrumi	a fine inverno	5-6
			Noceolo		3-5
			Olivo		4-6



Composizione
 26% Azoto (N) totale:
 7,5% Azoto (N) nitrico
 18,5% Azoto (N) ammoniacale,
 32% Anidride solforica (SO₂) solubile in acqua

Inibitore della nitrificazione:
 3,4-Dimetilpirazolidossilato (3,4-DMPP)

Formulazione: granulare
Peso specifico: 0,85 g/cm³
Granulometria: 2 - 5 mm
Certificazione: sacco da kg 25
 sacco da kg 50
 big bag da kg 600



Entec® 26 (+32) contiene azoto nitrico e ammoniacale stabilizzato con l'inibitore della nitrificazione 3,4 DMPP e zolfo. Il 3,4 DMPP rallenta la trasformazione dell'azoto ammoniacale in azoto nitrico riducendo le perdite per dilavamento e volatilizzazione, nel rispetto dell'ambiente. La maggiore efficienza dell'azoto distribuito permette di applicare dosi non superiori ai reali fabbisogni e favorisce una nutrizione più equilibrata delle colture, mantenendo elevate rese quali-quantitative. Lo zolfo, costituente degli aminoacidi solforati, aumenta significativamente le qualità del contenuto proteico delle produzioni.

Entec® 26 (+32), alta tecnologia per tecniche colturali innovative.

Azienda non IGP

condimi granulari



KALISOP®
CONCIME CE
SOLFATO DI POTASSIO 50



PRODOTTO CON METODI IN AGRICOLTURA BIOLOGICA AI SENSI DEI REGOLAMENTI COMUNITARI EUROPEI E NAZIONALI



Fonte: indotter.kali-kali.com

Composizione

50% K₂O

Ossido di Potassio solubile in acqua

45% SO₃

Anidride Solforica solubile in acqua

Confezioni

Sacchi da 50 Kg

Disponibile in formulazione granulare e polvere.

Applicazione



Applicazione al terreno

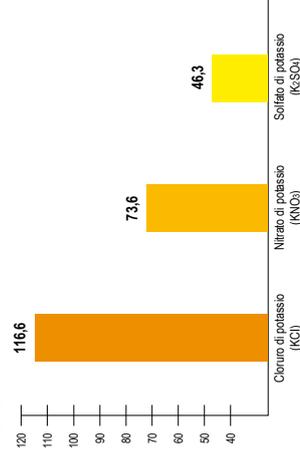
Modalità di impiego del KALISOP®

- KALISOP® è disponibile sia nella sua forma cristallina (polvere) che in quella granulare. Quest'ultima permette un esatto ed economico spargimento con lo spreader. Inoltre è adatta anche per essere utilizzata come materia prima nella miscela (bulk blending).
- KALISOP® viene somministrato sia nella concimazione di fondo che in quella di copertura. In particolare nei terreni leggeri a rischio di dilavamento il Solfato di Potassio deve essere impiegato in primavera per evitare perdite per lisciviazione.
- L'apporto quantitativo ottimale dipende dalla dotazione di potassio del terreno, dall'intensità della coltivazione e dalle aspettative del raccolto. Le dosi di seguito consigliate servono da indicazione generale per terreni con una buona dotazione di potassio e aspettative medio-alte della resa. In ogni caso si dovrebbero tenere in considerazione le singole realtà regionali nella valutazione del piano di concimazione da seguire.

Apporti di Potassio raccomandati per le diverse colture

COLTURA	KALISOP® KG/HA
Tabacco	600/700 Kg/ha
Vite	200 - 300
Ortaggi	300 - 400
Patala	500 - 600
Pomodoro	400 - 600
Frutta	300 - 400
Frangola	600
Grano/cotica	200 - 300
Cerale	300
Cipolla	300
Peperone	600
Celtidolmezone	400

Indice salino



- ✓ È UN CONCIME BINARIO CON UNA ALTA CONCENTRAZIONE DI DUE NUTRITIVI: 50% POTASSIO E 18% ZOLFO IN FORMA SOLFATICA
- ✓ È UN CONCIME COMPLETAMENTE SOLUBILE IN ACQUA, PER CUI LE SOSTANZE NUTRITIVE POTASSIO E ZOLFO SONO DIRETTAMENTE ASSIMILABILI DALLE PIANTE
- ✓ È PRATICAMENTE SENZA CLORO (MAX 1% CL) E PERCIÒ UNA FONTE POTASSICA IDEALE PER LE COLTURE SENSIBILI AL CLORO
- ✓ HA UN INDICE SALINO MOLTO BASSO ED È QUINDI PARTICOLARMENTE ADATTO PER COLTURE INTENSIVE AD ALTO REDDITO
- ✓ È IL CONCIME IDEALE PER LE COLTURE AD ALTO FABBISOGNO DI ZOLFO. LO ZOLFO PERMUTUA IL RACCOLTO INFLUENDO QUINDI POSITIVAMENTE SULLA RESA QUANTITATIVA DEL RACCOLTO

Per la corretta applicazione nelle specifiche condizioni pedoclimatiche e culturali, si consiglia di consultare il Servizio Tecnico

KALISOP® è un marchio registrato da K+S KALI GmbH

Superalba Max

CONCIME ORGANO-MINERALE NPK (SO₃)
CON ZINCO (Zn)

CARATTERISTICHE

SUPERALBA MAX si caratterizza per un'elevata concentrazione in acidi umici e zolfo che permettono agli elementi nutritivi di essere maggiormente utilizzati dalle colture.

L'azoto organo-minerale contenuto in **SUPERALBA MAX** è presente in due forme, organica e ammoniacale, che permettono un rilascio scalare nel tempo. Il fosforo minerale, intimamente legato con la sostanza organica, forma i "**fosfoumati**", composti fertilizzanti di nuova concezione dove il fosforo è stato unito a molecole umiche già nel processo industriale. In questi "**fosfoumati**", il fosforo, opportunamente legato con la matrice organica, è reso disponibile soltanto dalle sostanze chelanti, secrete dalle radici delle piante. Ne consegue che la disponibilità di P₂O₅ è così strettamente legata alle necessità delle piante. Il potassio, protetto dalla componente organica, condiziona il risultato qualitativo dei raccolti, favorendo la produzione e l'accumulo degli zuccheri e inducendo resistenza alle malattie ed alla siccità. Il mirato contenuto in **Zinco (metallo-umati)**, intimamente combinati con le matrici organiche del concime organo-minerale e, quindi, altamente assimilabili dalle piante, previene i potenziali stati di carenza, creando tutti i presupposti per un ottimale sviluppo fogliare e per la migliore attività fotosintetica. L'alta percentuale di **Zolfo organicato** consente, tra le altre cose, una rimobilizzazione dei microelementi insolubilizzati nel terreno grazie ad una micro acidificazione, oltre a permettere un'ottimale produzione di aminoacidi e proteine nei vegetali. Quindi, **SUPERALBA MAX** è particolarmente studiato per la concimazione di presemina o pretrapianto per un naturale accrescimento delle colture ed un perfetto equilibrio vegeto-produttivo. **SUPERALBA MAX** è specifico per le colture potassofile e per i terreni poveri in potassio.

La dose d'impiego media è di 4 ÷ 8 q/Ha.



COMPOSIZIONE

AZOTO (N) Totale	8,0%	ZINCO (Zn) Totale	0,01%
di cui: organico 1,0% - ammoniacale 7,0%		CARBONIO ORGANICO (C) di origine biologica (TOC)	7,5%
ANIDRIDE FOSFORICA (P ₂ O ₅) Totale	9,0%	CARBONIO ORGANICO (C) UMICO E FULVICO (HA+FA)	3,0%
OSSIDO DI POTASSIO (K ₂ O) Solubile in acqua	18,0%	TASSO DI UMIFICAZIONE (HR)	40,0%
ANIDRIDE SOLFORICA (SO ₃) Totale	12,0%		

COMPONENTI ORGANICHE

Torba umificata, miscela di concimi organici azotati.

COMPONENTI MINERALI

Sali misti azotati, sali misti fosfatici, concime minerale composto NP, solfato potassico, cloruro potassico.

FORMULAZIONE

Granulare

CONFEZIONI

Kg 25 - Kg 600

COLTURE	EPOCA	DOSI
SOIA, GIRASOLE	Fine inverno o presemina	3-5 q/Ha
BARBABIETOLA DA ZUCCHERO	Presemina	4-8 q/Ha
COLTURE INDUSTRIALI	Presemina o pretrapianto	4-8 q/Ha
COLTURE DA SEME	Presemina o pretrapianto	6-10 q/Ha
INSALATA, LATTUGA, RADICCHIO	Presemina o pretrapianto	5-8 q/Ha
POMODORO, PEPERONE	Presemina o pretrapianto	6-10 q/Ha
MELANZANA, ZUCCHINO	Presemina	6-10 q/Ha
PATATA	Presemina o pretrapianto	5-10 q/Ha
ORTIVE IN GENERE	Autunno, presemina	5-8 q/Ha
MEDICA E FORAGGERE	Fine inverno o dopo il primo taglio	4-8 q/Ha
PIANTE DA FRUTTO	Fine raccolta o autunno	3-6 q/Ha
GRANO TENERO E DURO	Presemina	2-4 q/Ha
MAIS	Presemina	4-8 q/Ha
RISO	Presemina	4-6 q/Ha

FERTILBLU S

ALTA QUALITÀ
PER ORTO
FRUTTA E
GIARDINO

- Ideale per ortaggi, frutteti e giardino
- Con azoto, fosforo, potassio e zolfo
- Ricco di microelementi



Concime minerale di altissima qualità, indicato per le principali colture grazie all'ottimale rapporto dei macroelementi presenti (azoto, fosforo, potassio). Il prodotto è utilizzabile nei vigneti, in arboricoltura, orticoltura, floricoltura e vivaismo.

CONCIME CE Concime NPK (SO₂) 11.13.18 (13) con Zinco (Zn)

Azoto totale	11%
di cui: Azoto (N) nitrico	3%
Azoto (N) ammoniacale	8%
Anidride fosforica (P ₂ O ₅) solubile in citrato ammonico neutro e in acqua	13%
di cui: Anidride fosforica (P ₂ O ₅) solubile in acqua	11,5%
Ossido di potassio (K ₂ O) solubile in acqua	18%
Anidride solforica (SO ₂) totale	18%
di cui: Anidride solforica (SO ₂) solubile in acqua	11%
Zinco (Zn)	0,01%

5 Kg

10 Kg

25 Kg



TIPOLOGIA DI IMBALLI

CONFEZIONE	5 Kg	10 Kg	25 Kg
PZ. per PALLET	-	-	40 pz
PZ. per PALLBOX	80 pz	40 pz	-
PZ. per MINIBOX	40 pz	20 pz	-
PZ. per SCATOLA	4 pz	-	-

CONSIGLI: Distribuire il prodotto durante la lavorazione del terreno

FORMULAZIONE: Granulare

	I	G	F	M	I	A	M	I	G	L	I	A	S	I	O	N	I	D
ORTO	5-10 kg/100 m ² oppure 100-150 g/pianta																	
GIARDINO	4-6 kg/100 m ² ogni 40 giorni									4-6 kg/100 m ²								

CONCIMI SPECIALI

D-CODER



Superbe

CONCIME CE
Concime NPK (CaO-MgO-SO₃) e con Boro (B)
6-8-18 (5-2-15)

Composizione

Azoto (N) totale	6%
Azoto (N) ammoniacale	3%
Azoto (N) ureico	3%
Anidride fosforica (P ₂ O ₅) sol. nel citrato amm. neutro e nell'acqua	8%
Anidride fosforica (P ₂ O ₅) solubile in acqua	3%
Ossido di potassio (K ₂ O) solubile in acqua	18%
Ossido di calcio (CaO) solubile in acqua	5%
Ossido di magnesio (MgO) totale	2%
Anidride solforica (SO ₃) solubile in acqua	15%
Boro (B) totale	0,1%



*Fosforo a disponibilità controllata e
protezione degli elementi nutritivi da fenomeni di insolubilizzazione
(contiene la specificità D-Coder - brevetto europeo EP1612200,
brevetto spagnolo ES2245605)*

Scheda delle proprietà del diserbante



STOMP AQUA

General

Nome	STOMP AQUA
Formulazione	SOSPENSIONE ACQUOSA CONCENTRATA DI CAPSULE (CS)
Principio Attivo	; 455 ; g/l Pendimethalin

Modalità di azione

<p>Per permettere a STOMP AQUA di esplicare al meglio la sua attività diserbante e la sua selettività verso le colture, attenersi alle seguenti modalità operative: <p><ul style="list-style-type: none;">Preparare bene il letto di semina in modo da operare su terreno ben livellato e privo di zolle, tale da formare una massa uniforme e compatta;se non piove entro 7-10 giorni dal trattamento, irrigare in modo da favorire la penetrazione del prodotto nello strato superficiale del terreno;seminare in maniera uniforme e regolare ad una profondità di almeno 3 cm per carota, cipolla e riso e di 4 cm per le altre colture, avendo cura di evitare che alcuni semi rimangano scoperti o a pelo di terra;nel caso di colture trapiantate (carciofo, cavoli, finocchio, melanzana, peperone, pomodoro, tabacco), trattare su terreno ben preparato, eseguire subito dopo una leggera irrigazione ed attendere almeno 7-8 giorni prima di procedere al trapianto, dopo il quale è necessario eseguire un'altra leggera irrigazione: in nessun caso si debbono rincalzare le piantine prima che siano passati almeno 30 giorni dal trattamento;nel caso di impianto di pioppi, trattare dopo la crisi di trapianto e dopo aver verificato che la corteccia degli astoni, nella zona del colletto, sia integra e ben suberificata;stemperare in poca acqua la necessaria dose di prodotto e, continuando ad agitare la miscela, aggiungere quindi il quantitativo d'acqua (da 200 a 400 L/ha, a seconda del tipo di pompa usata) sufficiente ad assicurare una completa bagnatura del terreno;distribuire la miscela senza incorporarla (ad eccezione della soia in pre-semine) e uniformemente, in modo da evitare lacune e sovrapposizioni;dopo la distribuzione, lavare accuratamente con acqua e sapone attrezzature, utensili e recipienti, adoperati per la diluizione e l'impiego del prodotto.</p>

Caratteristiche

<p>STOMP AQUA è un diserbante da distribuire sul terreno ove svolge la sua azione inibendo la germinazione dei semi e lo sviluppo dei germellini delle più importanti infestanti annuali sia graminacee sia dicotiledoni. Le infestanti sono controllate anche nello stadio di plantula, purché le graminacee non abbiano superato lo stadio di 1-1,5 foglie e le dicotiledoni lo stadio di 2-3 foglie vere.</p>

Avvertenze

<p>ATTENZIONE! DA IMPIEGARSI ESCLUSIVAMENTE IN AGRICOLTURA. OGNI ALTRO USO È PERICOLOSO.</p><p>Dal trattamento erbicida far trascorrere almeno 6 mesi prima di seminare nuove colture. Nessun rischio esiste invece per le successive colture da trapianto. In caso di forzate risemine su terreni già trattati con STOMP AQUA, evitare il contatto dei nuovi semi con il diserbante, riseminando alle profondità suggerite, senza rimuovere il terreno oppure dopo un'aratura profonda almeno 20 cm. L'aratura è necessaria se si preferisce seminare barbabietola da zucchero, anziché riseminare la coltura trattata.</p><p>FITOTOSSICITÀ - Il prodotto agisce sui semi e sui germellini localizzati nello strato superficiale del terreno. Pertanto, per la selettività verso le suggerite colture da seme è indispensabile attenersi alle consigliate modalità e profondità di semina. Con semine superficiali ed irregolari la selettività può essere ridotta, specialmente se piove molto dopo il trattamento. I trattamenti in pre-trapianto devono essere effettuati 7-8 giorni prima di smuovere il terreno per mettere a dimora le piantine, che non potranno essere rincalzate per almeno tutto il mese successivo. Nei trattamenti su carciofo, pioppo, fruttiferi, vite o piante ornamentali assicurarsi che, direttamente o per deriva, il prodotto non giunga a contatto di foglie e di parti verdi o in accrescimento, soprattutto se formate da tessuti molto teneri. Il prodotto può essere fitotossico verso le colture non indicate in questa etichetta.</p><p>Sospendere i trattamenti 90 GIORNI prima della raccolta per frumento, orzo, segale, riso e mais; 75 GIORNI per aglio, cipolla, finocchio, melanzana peperone e pomodoro; 100 GIORNI per cavoli; 60 GIORNI per asparago, carciofo, carota, fagiolo e fagiolino.</p>

Allegato 2

Schede degli standard internazionali

Soil-5



INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
AGENCE INTERNATIONALE DE L'ENERGIE ATOMIQUE
МЕЖДУНАРОДНОЕ АГЕНТСТВО ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ
ORGANISMO INTERNACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

TELEPHONE 314111
314116

TELEX 12641

CABLE IAEA VIENNA

LABENTHEE RING 11, P.O. BOX 300, A-1000 VIENNA, AUSTRIA

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
TELEPHONE 314111/314116

LAE/243

5 October 1978

INFORMATION SHEET

CERTIFIED REFERENCE MATERIAL, SOIL-5
(Trace and some other elements in soil)

Intended use

The preparation of this certified reference material was undertaken by IAEA in order to provide the laboratories in its Member States with the possibility to evaluate the accuracy of their analytical procedures used for the determination of selected elements in geochemical, environmental, and similar materials. The sample can be useful when verifying various analytical techniques, preparing secondary reference materials of similar composition and for educational purposes.

Description of the material

The soil collected at the Agricultural Experimental Stations La Molina, Lima, Peru (20 cm topsoil depth) was ground and sieved to pass a 0.16 mm sieve. This fraction was thoroughly blended in a rotating plastic drum and distributed into plastic bottles. The air-dried material has only a moderate content of hygroscopic moisture (weight loss of 1.7% on drying at 105°C).

Homogeneity

The homogeneity was tested by determining the content of some elements (Cu, Co and Fe) by instrumental neutron activation analysis in several samples taken from one bottle and comparing the results with analogous data obtained by analysing several samples taken from various bottles chosen at random. By applying \bar{x} and s tests it was found that the results do not differ significantly and the material can be considered homogeneous (at least for sample weight ≥ 100 mg).

TABLE 1

Concentrations of elements in IAEA's Soil-5 which can be recommended with a relatively high degree of confidence ^{a)}

Major and Minor Constituents

<u>Element</u>	<u>Content</u> <u>Wt. %</u>
Aluminium	5.19 ± 0.28
Potassium	1.65 ± 0.15
Sodium	1.92 ± 0.11

Trace Constituents

<u>Element</u>	<u>Content</u> <u>μg/g</u>
Arsenic	91.9 ± 7.9
Barium	562 ± 51
Cerium	59.7 ± 3.0
Cobalt	14.6 ± 0.75
Copper	77.1 ± 4.7
Gallium	18.4 ± 1.6
Lanthanum	28.1 ± 1.5
Rubidium	158 ± 7.4
Thorium	11.3 ± 0.73
<u>Zinc</u>	<u>968 ± 6.2</u>

^{a)} The reported uncertainties show confidence limits of the mean for a significance level of $\alpha = 0.05$.

TABLE 2

Concentrations of elements in IAEA's Soil-5 which can be recommended with a reasonable degree of confidence *)

Major and Minor Constituents

<u>Element</u>	<u>Content</u> <u>Wt. %</u>
Iron	4.45 ± 0.19

Trace Constituents

<u>Element</u>	<u>Content</u> <u>µg/g</u>
Antimony	14.3 ± 2.7
Bromine	5.4 ± 1.0
Cesium	36.7 ± 3.3
Chromium	28.9 ± 2.0
Dysprosium	4.0 ± 1.0
Europium	1.18 ± 0.08
Hafnium	6.30 ± 0.30
Lead	129 ± 26
Lutetium	0.136 ± 0.044
Manganese	852 ± 37
Neodymium	29.9 ± 1.6
Samarium	5.42 ± 0.39
Scandium	14.8 ± 0.66
Tantalum	0.764 ± 0.056
Terbium	0.665 ± 0.075
Uranium	3.25 ± 0.45
Ytterbium	2.24 ± 0.20

*) The reported uncertainties show confidence limits of the mean for a significance level of $\alpha = 0.05$.

TABLE 3

Non-certified values for concentrations of certain elements in IAEA's
Soil-5 (Information values only)

Major and Minor Constituents

<u>Element</u>	<u>Content</u> <u>wt. %</u>
Calcium	(2.2)
Magnesium	(1.5)
Phosphorus	(0.11)
Silicon	(33)
Titanium	(0.47)

Trace Constituents

<u>Element</u>	<u>Content</u> <u>ug/g</u>
Beryllium	(1.8)
Bismuth	(12)
Boron	(63)*
Cadmium	(1.5)
Fluorine	(625)*
Gadolinium	(35)
Germanium	(2.3)*
Helium	(0.82)
Iodine	(35)*
Lithium	(52.1)
Mercury	(0.79)
Molybdenum	(1.7)
Niobium	(9)
Nickel	(13)
Praseodymium	(5.0)
Selenium	(1.3)
Silver	(1.9)
Strontium	(130)
Thallium	(0.42)
Tin	(4.2)*
Tungsten	(5.1)
Vanadium	(151)
Yttrium	(21)
Zirconium	(221)

* Data from one laboratory only

Tomato leaves



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 1573a

Tomato Leaves

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in evaluating the reliability of analytical methods for the determination of major, minor, and trace elements in botanical materials, agricultural food products, and materials of similar matrix. A unit of SRM 1573a consists of 50 g of dried tomato leaves.

Certified and Noncertified Values of Constituent Elements: The certified values of the constituent elements are given in Table 1. These values are based on the agreement of results from at least two independent analytical methods or the mean of results from a method of known accuracy. Noncertified values of constituent elements are provided for information only in Table 2. All values are reported as mass fractions [1].

NOTICE AND WARNINGS TO USERS

Expiration of Certification: This certification is valid for five years from the date of shipment. Should any of the certified values change before the expiration of the certification, purchasers will be notified by NIST. Return of the attached registration card will facilitate notification.

Stability: This material was radiation sterilized at an estimated minimum dose of 25 kGy (2.5 Mrads) for microbiological control. However, its stability has not been rigorously assessed. NIST will monitor this material and will report any substantive changes to the purchaser.

Storage: The material should be kept tightly closed in its original bottle and stored in the dark at a temperature between 10 °C and 30 °C. It should not be exposed to intense sources of radiation. Ideally, the bottle should be kept in a desiccator under the conditions indicated above.

Use: The bottle contents should be thoroughly mixed by rotating and/or rolling the bottle before each use. Allow the contents to settle for one minute prior to opening. A minimum sample of 150 mg of (dry mass - see "Instructions for Drying"), should be used to relate analytical determinations to the certified values in this certificate. Volatile elements (e.g., arsenic, mercury, and selenium) should be determined on samples as received; separate samples from the same bottle should be dried according to these instructions to obtain a correction factor for moisture. This factor is then to be used to correct the analytical results to a dry mass basis.

Dissolution: Digestion procedures should be designed to avoid loss of volatile elements. Digestion of the SRM in nitric and perchloric acids was found to be incomplete with a small residue of siliceous material remaining. This residue must be considered an integral part of the SRM and should be treated with a small amount of hydrofluoric acid to obtain total dissolution.

Coordination of all analytical measurements used in the characterization of this SRM was performed by D.A. Becker of the NIST Analytical Chemistry Division formerly the Inorganic Analytical Research Division.

Statistical analysis of the experimental data was performed by W.F. Guthrie of the NIST Statistical Engineering Division.

The technical and support aspects involved in the certification and issuance of this SRM were coordinated through the Standard Reference Materials Program by R.A. Alvarez and T.E. Gills.

Gaithersburg, MD 20899
November 22, 1995
(Revision of certificate dated 10-19-93)

Thomas E. Gills, Chief
Standard Reference Materials Program

Instructions for Drying: Samples of this SRM must be dried only by one of the following two procedures.

1. Drying in a desiccator at room temperature (approximately 22 °C) for 120 h over fresh anhydrous magnesium perchlorate. The sample depth should not exceed 1 cm.
2. Freeze drying for 24 h at a pressure of 13.3 Pa or lower and a shelf temperature of -5 °C or lower after having frozen the sample (not to exceed 1 cm in depth) at -40 °C or lower for at least 1 h. At the end of the 24 h period, samples are placed immediately in a desiccator with fresh anhydrous magnesium perchlorate. Samples are weighed after allowing a minimum of 4 h to establish temperature equilibrium.

Note: Vacuum drying at room temperature and oven drying at elevated temperatures have resulted in excessive mass losses and therefore are not recommended.

Homogeneity Assessment: Homogeneity was assessed by careful evaluation of the analytical data used for certification. No evidence of chemically or statistically significant inhomogeneity was observed.

Table 1. Certified Mass Fractions (w_B)

Element	w_B (in %)		
Calcium	5.05	±	0.09
Nitrogen (Total)	3.03	±	0.15
Phosphorus	0.216	±	0.004
Potassium	2.70	±	0.05

Element	w_B (in mg/kg)			Element	w_B (in mg/kg)		
Aluminum	598	±	12	Mercury	0.034	±	0.004
Antimony	0.063	±	0.006	Nickel	1.59	±	0.07
Arsenic	0.112	±	0.004	Rubidium	14.89	±	0.27
Boron	33.3	±	0.7	Selenium	0.054	±	0.003
Cadmium	1.52	±	0.04	Sodium	136	±	4
Chromium	1.99	±	0.06	Vanadium	0.835	±	0.010
Cobalt	0.57	±	0.02	Zinc	30.9	±	0.7
Copper	4.70	±	0.14				
Iron	368	±	7				
Manganese	246	±	8				

Certified Values and Uncertainties: The certified values are equally weighted means of results from two or more different analytical methods or the mean of results from a method of known accuracy. In the case of two or more methods, each uncertainty is the sum of a 95 % confidence limit and an allowance for systematic error between the methods used. In the case of a method of known accuracy, each uncertainty is the sum of a 95 % confidence limit and the known systematic error of the method.

Table 2. Noncertified Mass Fractions (w_B)

Elements other than those certified are present in this material. Those that were determined but not certified are provided as additional information on the composition. Although total nitrogen is certified, nitrogen determined by the Kjeldahl procedure is not.

Element	w_B (in %)
Hydrogen	5.2
Magnesium	1.2
*Nitrogen (Kjeldahl)	2.92
Sulfur	0.96

Element	w_B (in mg/kg)	Element	w_B (in mg/kg)
Barium	63	Lanthanum	2.3
Bromine	1300	Molybdenum	0.46
Cerium	2	Samarium	0.19
Cesium	0.053	Scandium	0.1
Chlorine	6600	Silver	0.017
Gadolinium	0.17	Strontium	85
Hafnium	0.14	Thorium	0.12
Iodine	0.85	Uranium	0.035

*Method Reference: Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, 14th Ed., 1984, p.16, Nitrogen (Total) in Fertilizers, Kjeldahl Method (Final Action): Method 2.057, Improved Method for Nitrate Free Samples. Samples were dried as described in procedure 1 under "Instructions for Drying".

Source and Preparation of Material: The plant material for this SRM was collected and prepared under the direction of C.B. Smith, Plant Analysis Laboratory, The Pennsylvania State University, University Park, PA. The tomato leaves were selected from "Count II" tomato plants grown in three lime and fertilizer experiments covering about three acres at the Horticultural Research Farm at Rock Springs, PA. Mature leaves were selected primarily from guard plants which had not received any treatment in order to obtain as uniform material as possible. Twenty four batches of leaves were collected in paper or plastic containers. Since the leaves averaged only about 11 % dry mass, about three tons of leaves had to be collected. Fungicide sprays containing manganese, zinc, and copper were avoided in order to prevent trace element contamination of the leaves.

After each collection, the leaves were transported to the Plant Analysis Laboratory and washed as soon as possible (usually the same day). Most of the soil contamination was removed in a water spray and then the leaves were dipped in a detergent solution, and rinsed in tap water and three successive rinses of distilled water.

The washed leaves were drained and then placed in large pasteboard trays for drying in ovens at 60 °C to 70 °C. Drying had to be done quickly to avoid decomposition. The leaves were then ground to pass a 40-mesh screen in a Wiley Mill. A representative sample was taken from each batch for analysis using an autoanalyzer with manual digestion for nitrogen and an ICP emission spectrometer for twelve other elements. These analyses allowed for a check on each batch before it was mixed with others.

The leaves were placed in six 55-gallon drums with plastic liners for shipment to NIST. Each drum contained an equal portion from each of the 24 batches.

At NIST, the ground leaves were jet milled and air classified to a particle size of approximately 75 μm (200 mesh). After mixing in a large blender, the leaves in bulk were sent to a private company to be irradiated with cobalt-60 radiation to a minimum absorbed dose of 25 kGy for microbiological control then returned to NIST and bottled.

Table 3. Methods and Analysts for Certified Elemental Determinations

Element	Method Code	Element	Method Code
Aluminum	ICP-AES INAA	Mercury	CVAAS RNAA
Antimony	INAA RNAA	Nickel	ID-ICPMS RNAA
Arsenic	FIA-HAAS RNAA	Nitrogen	KJEL PGAA
Boron	ID-ICPMS PGAA	Phosphorus	COLOR ICP-AES
Cadmium	ID-ICPMS PGAA RNAA	Potassium	INAA PGAA
Calcium	ID-TIMS INAA	Rubidium	ID-TIMS INAA
Chromium	INAA RNAA	Selenium	FIA-HAAS INAA RNAA
Cobalt	INAA RNAA	Sodium	FAES INAA
Copper	ICP-AES RNAA	Vanadium	ID-TIMS INAA
Iron	ICP-AES INAA	Zinc	ICP-AES INAA
Manganese	LEAFS INAA		

Methods:

COLOR	Colorimetry
CVAAS	Cold-vapor atomic absorption spectrometry
FAES	Flame atomic emission spectrometry
FIA-HAAS	Flow injection-hydride generation atomic absorption spectrometry
ICP-AES	Inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry
ID-ICPMS	Isotope dilution, inductively coupled plasma mass spectrometry
ID-TIMS	Isotope dilution, thermal ionization mass spectrometry
INAA	Instrumental neutron activation analysis
KJEL	Kjeldahl nitrogen determination
LEAFS	Laser-excited atomic fluorescence spectrometry
PGAA	Prompt gamma activation analysis
RNAA	Radiochemical neutron activation analysis

NIST Analysts

E.S. Beary	K.E. Murphy
C.M. Beck II	P.J. Paulsen
D.A. Becker	T.A. Rush
D.S. Braverman	R. Saraswati
M.S. Epstein	J.M. Smeller
J.D. Fassett	G.C. Turk
K.M. Garrity	T.W. Vetter
R.R. Greenberg	R.D. Vocke
R.M. Lindstrom	R.L. Watter, Jr.
E. Mackey	L.J. Wood
J.R. Moody	

Cooperating Analysts

D.L. Anderson, Center for Food Safety and Applied Nutrition, U.S. FDA, Washington, DC
A.R. Byrne, Jozef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia
J. Kucera, Nuclear Research Institute, Rez, Czech Republic
B. Smodis, Jozef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia

REFERENCE

- [1] Taylor, B.N., Guide for the use of the International System of Units (SI), NIST Special Publication 811, 1995 Ed., (April 1995).

Strontium Carbonate Isotope Standard



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material[®] 987

Strontium Carbonate (Isotopic Standard)

This Standard Reference Material (SRM) is certified for use as an isotopic reference material for the calibration of mass spectrometers. The material consists of highly purified strontium carbonate of high homogeneity. A unit of SRM 987 consists of 1 g of powder.

Certified Values: The certified values for the absolute strontium isotopic abundance ratios and the atom fractions of ⁸⁸Sr, ⁸⁷Sr, ⁸⁶Sr and ⁸⁴Sr are listed in Table 1. A NIST-certified value is a value for which NIST has the highest confidence in its accuracy, in that all known or suspected sources of bias have been investigated or accounted for by NIST. A certified value is the present best estimate of the true value based on the results of analyses performed at NIST and cooperating laboratories. Value assignment categories are based on the definition of terms and modes used at NIST for chemical reference materials [1]. The uncertainties listed with the values are expanded uncertainties (95 % confidence interval) and are calculated according to the methods in the ISO and NIST Guides [2].

Table 1. Certified Values for SRM 987 Strontium Carbonate

Absolute Abundance Ratios	$^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.378\ 61 \pm 0.003\ 25$
	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710\ 34 \pm 0.000\ 26$
	$^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.056\ 55 \pm 0.000\ 14$
that yield atom percents of:	$^{88}\text{Sr} = 82.584\ 5 \pm 0.006\ 6$
	$^{87}\text{Sr} = 7.001\ 5 \pm 0.002\ 6$
	$^{86}\text{Sr} = 9.856\ 6 \pm 0.003\ 4$
	$^{84}\text{Sr} = 0.557\ 4 \pm 0.001\ 5$

This material was used as the reference sample in a determination of the absolute abundance ratios and atomic weight of strontium [3]. The atomic weight of strontium calculated from the absolute abundance ratios is $87.616\ 81 \pm 0.000\ 12$.

Expiration of Certification: The certification of this SRM is deemed to be indefinite within the stated uncertainties. However, certification is nullified if the SRM is contaminated or otherwise altered.

Maintenance of Certified Values: NIST will monitor this SRM and, if substantive changes occur in the certified values, NIST will notify the purchaser. Registration (see attached sheet) will facilitate notification.

Stephen A. Wise, Chief
Analytical Chemistry Division

Robert L. Watters, Jr., Chief
Measurement Services Division

Gaithersburg, MD 20899
Certificate Issue Date: 19 June 2007
See Certificate Revision History on Last Page

The overall direction and coordination of the technical measurements leading to the certification of this SRM were performed under the chairmanship of I.L. Barnes and W.R. Shields of the NIST Analytical Chemistry Division.

The characterization of this SRM was performed by G. Marinenko, E.E. Etz, D.G. Friend, I.L. Barnes, L.J. Moore, T.C. Rains, T.A. Rush, L.A. Machlan, T.J. Murphy, and P.J. Paulsen, all of the NIST Analytical Chemistry Division.

The support aspects involved in the preparation of this SRM were coordinated through the NIST Measurement Services Division. The current revised certificate was coordinated by Robert D. Vocke, Jr. of the Analytical Chemistry Division.

Storage and Handling: There are no special storage or handling instructions. While strontium carbonate is slightly hygroscopic (absorbing approximately 0.02 % moisture at 90 % humidity), this has no effect on the isotopic abundances.

The strontium carbonate used for this SRM was obtained from Spex Industries, Inc¹. of Metuchen, NJ. The material, when received, was of high purity in relation to cationic impurities but assayed only 99.0 % due to moisture and other volatile impurities. The impurities reported in the strontium carbonate material are lithium, 4 mg/kg; sodium, 6 mg/kg; potassium, < 1 mg/kg; magnesium, < 2 mg/kg; calcium, 5 mg/kg; barium, < 15 mg/kg; copper, < 3 mg/kg; iron, < 3 mg/kg; aluminum, < 1 mg/kg; and silicon, < 1 mg/kg.

REFERENCES

- [1] May, W.E.; Parris, R.M.; Beck II, C.M.; Fassett, J.D.; Greenberg, R.R.; Guenther, F.R.; Kramer, G.W.; Wise, S.A.; Gills, T.E.; Colbert, J.C.; Gettings, R.J.; MacDonald, B.S.; *Definitions of Terms and Modes Used at NIST for Value-Assignment of Reference Materials for Chemical Measurements*; NIST Spec. Pub. 260-136, U.S. Government Printing Office: Washington, DC (2000).
- [2] ISO; *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*; ISBN 92-67-10188-9, 1st ed., International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland (1993); see also Taylor, B.N.; Kuyatt, C.E.; *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*; NIST Technical Note 1297, U.S. Government Printing Office: Washington, DC (1994); available at <http://physics.nist.gov/Pubs/>.
- [3] Moore, L.J.; Murphy, T.J.; Barnes, I.L.; Paulsen, P.J.; *Absolute Isotopic Abundance Ratios and Atomic Weight of a Reference Sample of Strontium*, J. of Res. (NBS) Vol. 87, No. 1, pp. 1–8 (1982).

Certificate Revision History: 19 June 2007 (Editorial change); 14 June 2007 (Editorial changes and revised as isotopic standard only); 01 May 2000 (Editorial changes); 01 October 1982 (Revision of certified values); 06 March 1972 (Editorial changes); 08 November 1971 (Original certificate date).

Users of this SRM should ensure that the certificate in their possession is current. This can be accomplished by contacting the SRM Program at: telephone (301) 975-6776; fax (301) 926-4751; e-mail srminfo@nist.gov; or via the Internet at <http://www.nist.gov/srm>.

¹Certain commercial equipment, instrumentation, or materials are identified in this certificate to specify adequately the experimental procedure. Such identification does not imply recommendation or endorsement by the NIST, nor does it imply that the materials or equipment identified are necessarily the best available for the purpose.

Bibliografia

- ACETO M., ROBOTTI E., ODDONE M., BALDIZZONE M., BONIFACINO G., BEZZO G., DI STEFANO R., GOSETTI F., MAZZUCCO E., MANFREDI M. & MARENGO E. (2013) - *A traceability study on the Moscato wine chain*. Food Chemistry, **138**, 1914–1922.
- ALFONZO A., GAGLIO R., MICELI A., FRANCESCA N., DI GERLANDO R., MOSCHETTI G. & SETTANNI L. (2018) - *Shelf life evaluation of fresh-cut red chicory subjected to different minimal processes*. Food Microbiology, **73**, 198–304.
- AMENTA M., FABRONI S., COSTA C. & RAPISARDA P. (2016) - *Traceability of Limone di Siracusa PGI by a multidisciplinary analytical and chemometric approach*. Food Chemistry.
- ARANA A., SORET B., LASA I. & ALFONSO L. (2002) - *Meat traceability using DNA markers: application to the beef industry*. Meat science.
- BANDONIENE D., ZETTL D., MEISEL T. & MANEIKO M. (2013) - *Suitability of elemental fingerprinting for assessing the geographic origin of pumpkin (Cucurbita pepo var. styriaca) seed oil*. Food Chemistry, **136**, 1533–1542.
- BARBOUR M. (2007) - *Stable oxygen isotope composition of plant tissue: a review*. Funct. Plant Biol., **34**, 83.
- BAT K., ELER K., MAZEJ D., VODOPIVEC B., MULIC I., KUMP P. & OGRINC N. (2016) - *Isotopic and elemental characterisation of Slovenian apple juice according to geographical origin: Preliminary results*. Food Chemistry, **203**, 86–94.
- BATEMAN A., KELLY S. & WOOLFE M. (2007) - *Nitrogen isotope composition of organically and conventional grown crops*. Agricultuar Food Science, **55** (2664).
- BERGANTIN C., MAIETTI A., CAVAZZINI A., PASTI L., TEDESCHI P., BRANDOLINI V. & MARCHETTI N. (2017) - *Bioaccessibility and HPLC-MS/MS chemical characterization of phenolic antioxidants in Red Chicory (Cichorium intybus)*. Journal of Functional Foods, **33**, 94–102.
- BONTEMPO L., LARCHER R., CAMIN F., HOLZL S., ROSSMANN A., HORN P. & NICOLINI G. (2011) - *Elemental and isotopic characterisation of typical Italian alpine cheeses*. International Dairy Journal, **21**, 441–446.
- BRAND W., COPLEN T., VOGL J., ROSNER M. & T. P. (2014) - *Assessment of international reference materials for isotope-ratio analysis (IUPAC Technical Report)*. Pure Appl. Chem., **86** (3), 425–467.
- BRUNNER M., KATONA R., STEFANKA Z. & T. P. (2010) - *Determination of the geographical origin of processed spice using multielement and isotopic pattern on the example of Szegedi paprika*. Eur Food Res Technol, **231**, 623–634.

- CAMIN F., BONER M., BONTEMPO L., FAUHL-HASSEK C., KELLY S., RIEDL J. & ROSSMANN A. (2017) - *Stable isotope techniques for verifying the declared geographical origin of food in legal cases*. Trends in Food Science & Technology, **61**, 176–187.
- CAMIN F., DORDEVIC N., WEHRENS R., NETELER M., DELUCCHI L., POSTMA G. & BUYDENS L. (2015) - *Climatic and geographical dependence of the H, C and O stable isotope ratios of Italian wine*. Analytica Chimica Acta, **853** (1), 384–390.
- CAMIN F., PERINI M., COLOMARI G., BONTEMPO L. & VERSINI G. (2008) - *Influence of dietary composition on the carbon, nitrogen, oxygen and hydrogen stable isotope ratios of milk*. In: *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, vol. 22, pp. 1690–1696. Wiley InterScience.
- CARAZZONE C., MASCHERPA D., GAZZANI G. & PAPETTI A. (2013) - *Identification of phenolic constituents in red chicory salads (*Cichorium intybus*) by high-performance liquid chromatography with diode array detection and electrospray ionisation tandem mass spectrometry*. Food Chemistry, **138** (2), 1032–1071.
- CHUNG I., KIM J., JIN Y., OH Y., PRABAKARAN M., YOUN K. & KIM S. (2016) - *Discriminative study of a potato (*Solanum tuberosum* L.) cultivation region by measuring the stable isotope ratios of bio-elements*. Food Chemistry, **212**, 48–57.
- CLARK I. & FRITZ P. (1997) - *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, vol. 328. Lewis, New York.
- COSTANTINI E.A.C. (2006) - *Appendice: specifiche delle proprietà e qualità dei suoli*. In: *Metodi di valutazione dei suoli e delle terre*. Cantagalli.
- CUBERO-LEON E., PENALVER R. & MAQUET A. (2014) - *Review on metalobmetal for food authentication*. Food Res. Int., **60**, 95–107.
- DANEZIS G., TSAGKARIS A., CAMIN F., BRUSIC V. & GEORGIU C. (2016) - *Food authentication: Techniques, trends & emerging approaches*. Trends Anal. Chem., **85**, 123–132.
- D'ARCHIVIO A., GIANNITTO A., INCANI A. & NISI S. (2014) - *Analysis of the mineral composition of Italian saffron by ICP-MS and classification of geographical origin*. Food Chemistry, **157**, 485–489.
- DAWSON T., MAMBELLI S., PLAMBOECK A., TEMPLER P. & KEVIN P. (2002) - *STABLE ISOTOPES IN PLANT ECOLOGY*. Ecology System, **33**, 507–559.
- DEL SIGNORE A., DI GIACOMO F. & GIACCIO M. (2004) - *Determinating the regional origin of cheeses with trace metal analysis using statistical classifiers*. Commod Sci, **43**, 133–144.
- DONINI P., KOEBNER R.M.D., ELIAS M.L. & BOUGOURD S.M. (1997) - *AFLP fingerprinting reveals pattern differences between template DNA extracted from different plant organs*. Genome, **40** (4), 521–526.
- DRIVELOS S. & GEORGIU C. (2012) - *Multi-element and multi-isotope-ratio analysis to determine the geographical origin of foods in the European Union*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, **40**, 38–51.
- FIELD P. (2015) - *prepFAST-MC automating sample purification MC-ICP MS*. Omaha: Elemental Scientific.
- FLOCKHART D., KYSER T., CHIPLEY D., MILLER N. & NORRIS D. (2015) - *Experimental evidence shows no fractionation of strontium isotopes ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) among soil, plants, and herbivores: implications for tracking wildlife and forensic science*. Isotopes in Environmental and Health Studies.

- GALLARDO J., ORTEA I. & CARRERA M. (2013) - *Proteomics and its application for food authentication and food-technology research*. Trends Anal. Chem., **52**, 135–141.
- GALLO A., ZANNONI D., VALOTTO G., NADIMI-GOKI M. & BINI C. (2018) - *Concentrations of potentially toxic elements and soil environmental quality evaluation of a typical Prosecco vineyard of the Veneto region (NE Italy)*. Journal of Soils and Sediments.
- GONZALVEZ A., ARMENTA S. & DE LA GUARDIA M. (2009) - *Trace-element composition and stable-isotope ratio for discrimination of foods with Protected Designation of Origin*. Trends in Analytical Chemistry, **28**, 11.
- HOBBIE E. & WERNER R. (2004) - *Intramolecular, compound specific, and bulk carbon isotope patterns in C3 and C4 plants: a review and synthesis*. New Phytologist, **161** (2), 371–385.
- HOEFS J. (2009) - *Stable isotope geochemistry (sixth edition)*. Springer.
- HOHMANN M., MONAKHOVA S., ERICH S., CHRISTOPH N., WACHTER H. & HOLZGRABE U. (2015) - *Differentiation of Organically and Conventionally Grown Tomatoes by Chemometric Analysis of Combined Data from Proton Nuclear Magnetic Resonance and Mid-infrared Spectroscopy and Stable Isotope Analysis*. J. Agric. Food Chem., **63** (43), 9666–9675.
- HOLMES J. (2007) - *Stable isotopes in ecology and environmental science (second edition)*. Wiley-Blackwell.
- HORSKY M., IRRGEHER J. & PROHASKA T. (2015) - *Evaluation strategies and uncertainty calculation of isotope amount ratios measured by MC ICP MS on the example of Sr*. Anal Bioanal Chem.
- HORWITZ E., MC ALISTER D., BOND A. & BARRANS R. (2005) - *Novel extraction chromatographic resins based on tetraalkyldiglycolamides: characterization and potential applications*. Solvent Extr Ion Exch, **23**, 319.
- ISO (2008) - *Soil quality: Extraction of trace elements from soil using ammonium nitrate solution*.
- JOEBSTL D., BANDONIENE D. & MEISEL T. AND CHATZISTATHIS S. (2010) - *Identification of the geographical origin of pumpkin seed oil by the use of rare earth elements and discriminant analysis*. Food Chemistry, **123**, 1303–1309.
- KALOGIANNI D. (2018) - *DNA-based analytical methods for milk authentication*. European Food Research and Technology, **244** (5), 775–793.
- KELLY S., HEATON K. & HOOGWERFF J. (2005) - *Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis*. Trends in Food Science & Technology, **16**, 555–567.
- KIM K. & THORNTON I. (1993) - *Influence of Ordovician uraniferous black shales on the trace element composition of soils and food crops, Korea*. Applied Geochemistry, **2**, 249.
- LABORATORIES I. & GROUP C. (2010) - *Nitrogen Stable Isotope Signature and C:N Content in Authentication of Organic Food and Fertilizers*. Lake Forest Park, Washington.
- LI L., WEN B., ZHANG X., ZHAO Y., DUAN Y., SONG X., REN S., WANG J., FANG W. & ZHU X. (2018) - *Geographical origin traceability of tea based on multi-element spatial distribution and the relationship with soil in district scale*. Food Control, **90**, 18–28.

- ODDONE M., ACETO M., BALDIZZONE M., MUSSO D. & OSELLA D. (2009) - *Authentication and Traceability Study of Hazelnuts from Piedmont, Italy*. *Agricultural and Food Chemistry*, **57**, 3404–3408.
- OPATIC A., NECEMER M., BUDIC B. & LOJEN S. (2018) - *Stable isotope analysis of major bioelements, multi-element profiling, and discriminant analysis for geographical origins of organically grown potato*. *Journal of Food Composition and Analysis*, **71**, 17–24.
- PAPETTI A., DAGLIA M. & GAZZANI G. (2002) - *Anti- and pro-oxidant activity of water soluble compounds in Cichorium intybus var. silvestre (Treviso red chicory)*. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **30** (4), 939–945.
- PAPETTI A., MAIETTI A., CORONA F., MARRUBINI G. & GAZZANI G. (2017) - *Polyphenolic profile of green/red spotted Italian Cichorium intybus salads by RP-HPLC-PDA-ESI-MS*. *Journal of Food Composition and Analysis*, **63**, 189–197.
- PASQUALI F., STRATAKOS A., KOIDIS A., BERARDINELLI A., CEVOLI C., RAGNI L., MANCUSI R., MANFREDA G. & TREVISANI M. (2016) - *Atmospheric cold plasma process for vegetable leaf decontamination: A feasibility study on radicchio (red chicory, Cichorium intybus L.)*. *Food Control*, **60**, 552–559.
- RAIME K. & REMM M. (2018) - *Method for the Identification of Taxon-Specific k-mers from Chloroplast Genome: A Case Study on Tomato Plant (Solanum lycopersicum)*. *Front. Plant Sci*, **17**.
- RETMANN A., ZIMMERMANN T., PROFROCK D., PROHASKA T. & IRRGEHER J. (2017) - *A fully automated simultaneous single-stage separation of Sr, Pb and Nd using DGA Resin for the isotopic analysis of marine sediments*. *Anal Bioanal Chem*.
- ROMANIELLO S., FIELD M., SMITH H., GORDON G., KIM M. & ANBAR A. (2015) - *Fully automated chromatographic purification of Sr and Ca for isotopic analysis*. *J. Anal At Spectrom*, **30** (9), 1960–12.
- RUMMEL S., HOELZL S., HOR P., ROSSMANN A. & SCHLICHT C. (2010) - *The combination of stable isotope abundance ratios of H, C, N and S with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ for geographical origin assignment of orange juices*. *Food Chemistry*, **118**, 890–900.
- SAYAGO A., GONZALEZ DOMINGUEZ R., BELTRAN R. & FERNANDEZ RECAMALES A. (2018) - *Combination of complementary data mining methods for geographical characterization of extra virgin olive oils based on mineral composition*. *Food Chemistry*, **261**, 42–50.
- SCHMIDT H., WERNER R. & ROSSMANN A. (2001) - *^{18}O pattern and biosynthesis of natural plant products*. *Phytochemistry*, **58**, 9.
- SPALLA S., BAFFI C., BARBANTE C., TURRETTA C., COZZI G., BEONE G.M. & BETTINELLI M. (2010) - *Determination of rare earth elements in tomato plants by inductively coupled plasma mass spectrometry techniques*. In: *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol. 23, pp. 3285–3292.
- STURM M. & LOJEN S. (2011) - *Nitrogen isotopic signature of vegetables from the Slovenian market and its suitability as an indicator of organic production*. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, **47** (2), 214–220.
- SWOBODA S., BRUNNER M., BOULYGA S., GALLER P., HORACEK M. & T. P. (2008) - *Identification of Marchfeld asparagus using Sr isotope ratio measurements by MC-ICP-MS*. *Anal Bioanal Chem*, **390**, 487–494.

TECHNOLOGIES E. (2016) - *DGA Resin technical info*.

URL http://www.eichrom.com/products/info/dga_resin.aspx.

TINACCI L., GUIDI A., TOTO A., GUARDONE L., GIUSTI A., D'AMICO P. & ARMANI A. (2018) - *DNA barcoding for the verification of supplier's compliance in the seafood chain: How the lab can support companies in ensuring traceability*. Italian Journal of Food Safety, **7** (2), 6894.

TREVISANI M., BERARDINELLI A., CEVOLI C., CECCHINI M., RAGNI L. & PASQUALI F. (2017) - *Effects of sanitizing treatments with atmospheric cold plasma, SDS and lactic acid on verotoxin-producing Escherichia coli and Listeria monocytogenes in red chicory (radicchio)*. Food Control, **78**, 138–143.

U.S.EPA (1994) - *Method 200.8: Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*. Cincinnati, OH, 5.4 edition.

U.S.EPA (2004) - *Method 3052: Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices*,. Washington, DC, 3 edition.

VERDONE M., RAO R., COPPOLA M. & CORRADO G. (2018) - *Identification of zucchini varieties in commercial food products by DNA typing*. Food control, **84**, 197–204.

VITORIA L., OTERO N., SOLER A. & CANALS A. (2004) - *Fertilizer characterization: isotopic data (N, S, O, C, and Sr)*. Environ. Sci. Technol., **38**, 3254–3262.

ZHAO T. & NAKANO A. (2018) - *Agricultural Product Authenticity and Geographical Origin Traceability*. Japan Agricultural Research Quarterly.

ZHAO Y., ZHANG B., CHEN G., CHEN A., YANG S. & YE Z. (2014) - *Recent developments in application of stable isotope analysis on agro-product authenticity and traceability*. Food Chemistry.

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare tutte quelle persone che hanno contribuito in modo diretto o indiretto alla realizzazione di questa ricerca: i miei correlatori (prof. Rampazzo e prof.ssa Stenni, università Ca' Foscari), il prof. Prohaska e il gruppo Viris (Boku, università di Vienna) e la dott.ssa Camin e il suo gruppo di lavoro (Fondazione E. Mach).

Un particolare ringraziamento va ad i miei colleghi e miei amici che mi hanno supportato in questi 3 anni di ricerca.