



RIVISTA

DI VITICOLTURA
E DI ENOLOGIA

4

2003

RIVISTA

DI VITICOLTURA E DI ENOLOGIA

Trimestrale Scientifico a cura dell'Istituto
Sperimentale per la Viticoltura e
dell'Istituto Sperimentale per l'Enologia

Direzione scientifica

A. Calò
R. Di Stefano

Comitato scientifico

A. Amati
M. Bertuccioli
R. Bessis
M. Borgo
A. Carbonneau
M. Castino
A. Costacurta
V. Cotea
E. Egger
M. Feuillat
M. Fregoni
A. Gandini
A. Garcia De Lujan
F. Iacono
C. Intrieri
C.S. Liuni
C. Lorenzoni
F. Mattivi
C.P. Meredith
C. Miconi
A. Quacquarelli
E. Refatti
K. Schaller
A. Scienza
M. Ubigli
G. Versini
C. Zambonelli

Direzione Editoriale

G. Cappelleri

Direzione e Amministrazione

Via XXVIII Aprile, 26

31015 CONEGLIANO (TV)

Redazione: F. Giacomazzi

Tel. 0438.456711 - Fax 0438.64779

Caratterizzazione della composizione di base e del contenuto di elementi in micro-quantità ed in tracce in spumanti italiani elaborati con il metodo classico.

Characterization of the basic composition and the content of micro- and trace-elements in "classic methods" Italian sparkling wines.

G. Nicolini, R. Larcher, L. Bontempo

Istituto Agrario di San Michele all'Adige, UO Enologia e Chimica Agraria,
Via Mach 1, 38010 S. Michele all'Adige (TN) – Italia
tel. ++39-0461-615258; fax ++39-0461-615288; E-mail: Giorgio.Nicolini@ismaa.it
(ricevuto il 16.09.03, accettato il 20.10.03)

Riassunto

Vengono riportate la composizione di base e il contenuto – misurato per ICP-OES ed ICP-MS – di 59 singoli elementi minerali presenti in 58 vini spumanti metodo classico commerciali delle più rinomate zone classiche italiane: Trentino, Franciacorta ed Oltrepò Pavese. Significative differenze tra le zone sono state osservate sia nella composizione di base che nei contenuti di singoli elementi. Vengono riportate anche le differenze compositive tra vini spumanti e vini tranquilli di una stessa regione e le possibili interferenze dovute alle bentoniti.

Summary

The basic composition and the content of 59 micro- and trace-elements in 58 marketed sparkling wines of the most renowned sparkling-producer areas in Italy (Trentino, Franciacorta and Oltrepò Pavese) are investigated. The Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry and ICP-Mass Spectrometry techniques are applied. Significant differences among zones were ascertained for B, Ca, Cr, Ni, Rb, Na, Sn, Sr, Li, Ti, Zr, Nb, Mo, Te and W, the wines from Oltrepò being the richest in most elements. By the discriminant analysis based on 21 mineral elements, all the wines were correctly ascribed to the right production area. Differences in the profile of the mineral elements between white still wines of several varieties and sparkling wines from the same region are presented. Changes due to the bentonite fining are also shown.

Parole chiave: micro-elementi, elementi in tracce, vini spumanti, origine geografica
Key words : micro-elements, trace-elements, sparkling wines, geographic origin

Introduzione

La composizione in elementi minerali dei vini è indagata con una certa frequenza in considerazione di diversi aspetti, sia di natura tecnologica - principalmente legata ai fenomeni di stabilità rispetto alle precipitazioni ed all'accelerazione di reazioni ossidative con incidenza su colore ed aroma dei vini - che tossicologica o salutistica, anche in relazione al ruolo di alcuni elementi nella dieta ed alla loro biodisponibilità (Cerutti et al., 1981, 1984, 1990; Interesse et al., 1984, 1985; Elinder et al., 1988; Lemperle e Lay, 1989; Marini e Gallese, 1991; Sudraud et al., 1994; Teissèdre et al., 1996a, 1996b; Pellerin et al., 1997; Seruga et al., 1998; Šebecić et al., 1998). Alcuni cationi sono monitorati routinariamente nelle procedure di controllo di qualità ed in relazione all'HACCP. Diversi fattori - sia legati alle attività umane in genere (ad es. inquinamento, Angelova et al., 1999) che connessi con i materiali, i prodotti e le tecniche agronomiche (Pinamonti et al., 1999) ed enologiche (Seppi e Sperandio, 1978; Medina e Sudraud, 1980; Pertoldi Marletta et al., 1986, 1989; Mc Kinnon et al., 1992; Ough, 1993; Eschnauer e Scollary, 1995) - determinano contaminazioni secondarie che accrescono i contenuti primari dei singoli elementi. Viceversa, tra i fattori che riducono i contenuti di alcuni elementi si possono ricordare gli interventi tecnologici di demetallizzazione, sia tradizionali che innovativi (Mattivi et al., 1994, 2000; Nicolini et al., 2001), o quelli legati a fenomeni di bioadsorbimento sulla biomassa di lieviti presente in vinificazione (Volesky e May-Phillips, 1995), questi ultimi per altro non approfonditamente studiati almeno rispetto alla gran parte dei microelementi.

Benché il ruolo tecnologico di diversi degli elementi minerali possa essere considerato trascurabile, i contenuti di alcuni microelementi ed elementi in tracce e dei loro isotopi vengono investigati con frequenza, oltre che rispetto agli aspetti pocanzi citati, anche in relazione a possibilità di discriminazione dell'origine territoriale e difesa del prodotto vino da indebiti utilizzi di marchi o denominazioni (Scarponi et al., 1982; Etievant et al., 1988; Herrero-Latorre e Medina, 1990; Latorre et al., 1994; Horn et al., 1993; Day et al., 1994; Greenough et al., 1997; Baxter et al., 1997; Depentori et al., 1998; Larcher et al., 2003). Al di là delle verifiche della corrispondenza a limiti di legge da parte di organismi di controllo, analisi sulle componenti minerali vengono realizzate anche come lungimirante scelta di autocontrollo all'interno di Consorzi rispetto all'operato dei propri iscritti, di solito realizzando le determinazioni dei metalli congiuntamente ad altre determinazioni analitiche avanzate quali quelle isotopiche su bioelementi leggeri (H, C, N, O).

Il presente lavoro intende fare un quadro dettagliato dei contenuti di circa 60 tra microelementi ed elementi in tracce presenti in altrettanti vini spumanti metodo classico commerciali delle più rinomate zone spumantistiche classiche italiane: il Trentino, la Franciacorta e l'Oltrepò Pavese.

Materiali e metodi

Sono stati prelevati dal commercio 58 campioni di vini spumanti ottenuti con il metodo classico in Trentino (n= 21), Franciacorta (n=19) ed Oltrepò Pavese (n=18).

I vini sono stati analizzati per Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) ed ICP-Mass Spectrometry (ICP-MS).

L'analisi ICP-OES è stata realizzata con un Optima 3300 Dual View dotato di camera spray ciclonica e autocampionatore AS90 (Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA) controllato dal software ICP WinLab 1.42 Perkin Elmer. Le condizioni operative sono dettagliatamente riportate in Larcher e Nicolini [2001]. Sono stati usati standards per Al, B, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Sr, V e Zn (Merck; Darmstadt, Germany, cod. n° 10580 e n° 11355), per Ca (n° 19778), K (n° 19505), Mg (n° 19788) e Na (n° 19507), sempre dal catalogo Merck, e per Sn (n° 5786; Baker, Deventer, Holland). La correzione degli effetti di matrice e del drift è stata effettuata mediante l'aggiunta automatica di Ittrio (100 µg/L; Merck, cod. n° 19809) come standard interno.

La preparazione del campione e l'analisi per ICP-MS sono state realizzate come segue: 10 mL di spumante, normalmente limpidi, sono stati prelevati dopo decarbonicazione, addizionati di 0.2 mL di HNO₃ (68%) "Superpure" (Carlo Erba Reagenti n. 408114) e portati ad un volume finale di 20 mL. Eventuali derive strumentali e possibili effetti matrice sono stati corretti applicando la tecnica della standardizzazione interna realizzata on-line. La soluzione di Sc, Rh e Tb (Aristar BDH rispettivamente n. 45596 2S, 45588 2T e 45614 2R) in concentrazione rispettivamente di 1, 0.5 e 0.25 mg/L, veniva aspirata direttamente dalla pompa peristaltica di aspirazione dei campioni e miscelata automaticamente con essi tramite una giunzione a "Y". I campioni - posti in vial di polipropilene su autocampionatore ASX-500 (CETAC Technologies Inc., Omaha, USA) -, venivano analizzati sequenzialmente con un ICP-MS HP 4500 series (Hewlett-Packard Co, Corvallis, USA), dotato di torcia Fassel, nebulizzatore Babington, camera spray tipo Scott e gestito da software HP-4500 Chemstation (Hewlett-Packard Co, Corvallis, USA). Per la calibrazione esterna sono state utilizzate 4 diverse soluzioni di standard a varie concentrazioni: Multi-Element Calibration Standard-1 (Agilent n. 8500-6944), Multi-Element Calibration Standard-2A (Agilent n. 8500-6940) Multi-Element Calibration Standard-3 (Agilent n. 8500-6948) e ICP-MS Calibration Standard 4 (Aristar BDH n. 456522C). Sono stati quantificati i contenuti di Li, Be, Ti, Ga, Ge, As, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Pd, Ag, Cd, Sb, Te, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Ir, Pt, Au, Tl, Th e U. Per ogni isotopo sono state analizzate 3 righe spettrali ad intervalli di 0.05 unità di m/z. Condizioni operative e settaggio strumentale sono riportate in *Tab. 1*. Sono invece riportati in *Tab. 2* i limiti di rilevabilità (DL), calcolati secondo il metodo Hubaux e Vos [1970] che si basa sulla realizzazione della retta di calibrazione con standard aventi una concentrazione molto prossima a quella del bianco [Vanatta e Coleman, 1997], ed i valori della ripetibilità, calcolata come $s \cdot 2 \cdot \sqrt{2}$ (con s = dev.st.) dell'analisi ripetuta 12 volte dello stesso vino bianco diluito 1:2.

L'elaborazione statistica dei dati è stata effettuata con le procedure del pacchetto software STATISTICA™ per Windows v. 5.1, 1997 (StatSoft Italia S.r.l., Padova, Italy).

Tab. 1: Parametri strumentali e condizioni operative utilizzate per l'analisi in ICP-MS

Tab. 1: Instrumental parameters and setting conditions for the ICP-MS analysis.

Parametro strumentale / instrumental parameter	"Condizioni operative / setting conditions"
RF Power	1380 W
Smpl Depth	6,00 mm
Auxiliary Gas	0,6 L/min
Plasma Gas	1,5 L/min
Peri Pump	0,10 rps
Before Acquisition: Uptake Speed	0,30 rps
Uptake Time	70 s
Stabilization Time	40 s
Acquisition Time	4,5 s/elemento
Carrier Gas	1,02 L/min
Ion Lens Setting	prima di ciascuna sequenza di analisi mediante soluzione di tuning per ottimizzare il segnale / before each series of samples, with tuning solution to signal optimization

Tab. 2: Limite di rilevabilità (DL, µg/L) e ripetibilità (µg/L) dell'analisi in ICP-MS.

Tab. 2: Detection Limit (DL, µg/L) and repeatability (µg/L) of the ICP-MS analysis.

Elemento / element	Ripetibilità / repeatability	DL	Elemento / element	Ripetibilità / repeatability	DL
Li	1,3	0,370	Nd	0,01	0,235
Be	0,08	0,380	Sm	0,01	0,025
Ti	0,6	0,550	Eu	0,01	0,065
Ga	0,3	0,580	Gd	0,01	0,065
As	0,6	0,360	Dy	0,01	0,025
Y	0,03	0,045	Ho	0,01	0,050
Zr	1,3	0,250	Er	0,01	0,070
Nb	0,04	0,100	Tm	0,01	0,040
Mo	0,2	0,160	Yb	0,01	0,080
Ru	0,01	0,270	Lu	0,01	0,100
Pd	0,4	0,460	Hf	0,01	0,965
Ag	0,01	0,915	Ta	0,02	0,230
Cd	0,02	0,100	W	0,6	0,155
Sb	0,03	0,115	Ir	0,01	0,190
Te	0,02	0,090	Pt	0,01	0,825
Cs	0,1	0,605	Au	1,8	0,350
La	0,01	0,120	Tl	0,01	0,315
Ce	0,02	0,080	Th	0,01	0,420
Pr	0,01	1,50	U	0,01	0,130

Risultati e discussione

Composizione di base

Nella Tab. 3 sono riportati, misurati sulla totalità degli spumanti, alcuni parametri di distribuzione dei valori relativi alla composizione di base (pH; acidità totale, g/L come acido tartarico; titolo alcolometrico volumico effettivo, % vol; zuccheri riduttori, g/L, dopo inversione). In particolare, si osservano ampi intervalli di composizione sia per il pH, con due campioni prossimi o superiori al 3.40, che per il grado alcolico, con ben 11 campioni superiori ai 13 % vol. Un solo campione supera i 14 g/L di zuccheri, collocandosi ben al di sopra anche del limite superiore (15 g/L) della definizione di "brut" ed appartenendo quindi alla categoria legale degli "extra-dry" o dei "secchi". L'acidità varia nell'intervallo tra 5.10 e 7.30. Il fatto che un 25 % dei campioni analizzati si collochi al di sopra dei 12.9 % vol e un 25 % sia al di sotto dei 5.60 g/L di acidità titolabile sembra essere indice non di casualità bensì di una precisa volontà di diversi produttori di perseguire tipologie di prodotto leggermente diverse da quelle più tradizionali, con spumanti più strutturati e "vinosi", meno "freschi", destinati ad un consumo da "tutto pasto".

In Tab. 4 sono invece riportati i valori medi distinti per zona di produzione. Le differenze significative riguardano il contenuto zuccherino, decisamente più elevato nei campioni dell'Oltrepò, ed il pH, più alto nei campioni del Trentino.

Tab. 3: Statistiche descrittive della composizione di base degli spumanti classici italiani analizzati.

Tab. 3: *Basic composition of Italian sparkling wines produced according to the classic method.*

	pH	Titolo alcolometrico volumico effettivo / alcohol strength (% vol)	Zuccheri riduttori / reducing sugars (g/L)	Acidità totale / total acidity (g/L)
Media / mean (n=58)	3,15	12,66	7,82	6,01
Dev.Std. / SD	0,11	0,41	3,48	0,52
Min.	2,97	11,88	1,00	5,10
25° percentile	3,08	12,44	5,60	5,60
Mediana / median	3,14	12,66	7,85	6,00
75° percentile	3,20	12,90	10,30	6,30
Max.	3,55	13,89	17,70	7,30

Tab. 4: Composizione di base degli spumanti classici italiani distinti per zona di origine. Zone contraddistinte dalla stessa lettera non sono tra loro significativamente differenti al test di Tukey per campioni di differente numerosità (FR= Franciacorta; TN= Trentino; OP = Oltrepò Pavese; * = $p < 0.05$; ** = $p < 0.01$).

Tab. 4: *Basic composition of the "classic method" Italian sparkling wines displayed per production area. Areas with the same letter do not differ significantly (Tukey's test for samples of unequal number; FR= Franciacorta; TN= Trentino; OP = Oltrepò Pavese; * = $p < 0.05$; ** = $p < 0.01$).*

Zona (n° campioni) / zone (n° of samples)	pH	Titolo alcolometrico volumico effettivo / alcohol strength (% vol)	Zuccheri riduttori / reducing sugars (g/L)	Acidità totale / total acidity (g/L)
	Media Dev.Std. sign.	Media Dev.Std. sign.	Media Dev.Std. sign.	Media Dev.Std. sign.
FR (19)	3,12 0,07 b*	12,72 0,26 n.s.	6,42 3,77 b**	5,92 0,44 n.s.
OP (18)	3,10 0,10 b**	12,63 0,64 n.s.	10,28 3,11 a	6,07 0,60 n.s.
TN (21)	3,21 0,12 a	12,63 0,27 n.s.	6,97 2,31 b**	6,05 0,53 n.s.

Microelementi ed elementi in tracce

Nelle *Tabb. 5a-5b* sono riportate alcune statistiche di distribuzione dei contenuti minerali valutati sulla totalità dei campioni e singolarmente per le tre zone d'origine, nonché la distribuzione dei campioni per i quali i contenuti dei singoli elementi minerali sono al di sopra del relativo DL, distintamente per metodica analitica utilizzata.

Nessun campione presenta contenuti misurabili di Ru, Hf, Pr, Ir e Pt. Inoltre, solo su un numero piuttosto limitato di campioni sono stati osservati livelli quantificabili di Ge, Pd, Ag, Tm, Lu, Ta, Re, Au, Tl e Th, magari, come nel caso di Ta e Tl, appartenenti essenzialmente ad una singola zona.

Per gli elementi per i quali esistono limiti legali o limiti massimi accettabili - come ad esempio per As, 0.2mg/L; Cu, 1mg/L; Zn, 5mg/L; Pb, 0.2mg/L; B, 80mg/L come acido borico; Cd, 0.01mg/L; Na, 60 mg/L eccedenti i Cl^- - i contenuti misurati sono ampiamente entro tali limiti (*Tabb. 5a-5b*); nel caso del Pb, un paio di campioni hanno comunque contenuti superiori ai 150 microgrammi/litro. Relativamente ai limiti "tecnologici" del Cu e del Fe si è osservata qualche situazione non ottimale, rispettivamente con 12 campioni superiori agli 0.2 mg/L e 7 campioni superiori ai 2 mg/L. Analogamente, è stato osservato qualche campione con tenori abbastanza elevati di K.

Tra gli elementi presenti in tracce, si è riscontrata la presenza di un campione "estremo", caratterizzato da un contenuto di Cs, analiticamente riconfermato e meritevole di approfondimento, di ben 105 microgrammi/litro. Relativamente agli altri elementi, questi si collocano all'interno o nell'intorno prossimo dei singoli intervalli riportati da Eschnauer [1986], e considerati tipici di contenuti normali, spesso posizionandosi tendenzialmente al di sotto, come nel caso, ad esempio, del Mn, del Cr, del Ni, del V, del Ti, o, più raramente, al di sopra, come per il W.

Tra i contenuti di diversi degli elementi analizzati sono state osservate correlazioni lineari, principalmente di segno positivo, statisticamente significative. Queste sono riportate in *Tab. 6*, limitatamente alle correlazioni relative ai 32 elementi per i quali i contenuti misurati superavano il DL in almeno 52 dei 58 campioni.

Come già ricordato, è ipotizzabile che sulla composizione in microelementi ed elementi in tracce di un vino spumante possano interferire diversi fattori di natura tecnologica quali, ad esempio, l'uso di coadiuvanti di chiarifica e remuage o quello dei lieviti selezionati in fermentazione e rifermentazione. Questo, non solo in senso generale ma anche rispetto alla origine territoriale dei vini, ad esempio in relazione alla penetrazione di un determinato prodotto o di un dato fornitore in un'area piuttosto che in un'altra. A questo riguardo, variazioni compositive dovute alle bentoniti sono già state osservate da diversi autori (Postel et al., 1986; Enkelmann, 1988; Leske et al., 1995; Bauer et al., 2001; Molina et al., 2001), e riscontrate anche da noi in una specifica sperimentazione in cui 10 diverse bentoniti commerciali disponibili sul mercato italiano sono state utilizzate alla dose di 1 g/L (*Fig. 1*). Analogamente, interferenze possono derivare da trattamenti chiarificanti-demetallizzanti, come ad esempio quelli a base PVI-PVPP [Mattivi et al., 1994; 2000; Nicolini et al., 2001], come già ampiamente verificato, sia su mosto che su vino, per diversi elementi (ed es. Al, Cu, Fe, Cr, Zn) sia in scala di laboratorio che semi-industriale e di cantina, con effetti in relazione al dosaggio nonché alle modalità di utilizzo. Inoltre,

Tab. 5a: Statistiche di distribuzione dei contenuti ($\mu\text{g/L}$) di microelementi ed elementi in tracce degli spumanti metodo classico italiani analizzati (DL = limite di rilevabilità; < = inferiore al DL).

Tab. 5a: Distribution statistics of the content ($\mu\text{g/L}$) of micro- and trace-elements in Italian sparkling wines produced according to the classic method (DL = detection limit; < = above DL).

Tecnica analitica / Elementi / analytical elements / technique		TOTALE (n=58)						FRANCIACORTA (n=19)					
		Min	25° perc.	Mediana median	75° perc.	Max	n° camp. samples >DL	Min	25° perc.	Mediana median	75° perc.	Max	n° camp. samples >DL
ICP-OES	Al (mg/L)	0,21	0,60	0,82	1,10	1,70	58	0,36	0,60	0,77	1,08	1,48	19
	B (mg/L)	1,93	2,72	3,36	4,24	7,43	58	1,93	2,31	2,59	3,19	4,18	19
	Ba	26,0	44,0	51,5	65,0	115	58	34,0	43,0	47,0	57,0	76,0	19
	Ca (mg/L)	40,4	65,2	76,0	92,2	117	58	41,7	66,5	77,4	84,6	91,1	19
	Co	<	4,00	4,50	5,00	19,0	48	<	<	4,00	5,00	19,0	11
	Cr	9,0	16,0	20,0	26,0	67,0	58	14,0	17,0	20,0	27,0	67,0	19
	Cu (mg/L)	0,01	0,05	0,08	0,12	0,79	58	0,03	0,05	0,08	0,25	0,79	19
	Fe (mg/L)	0,30	0,80	1,00	1,50	5,20	58	0,30	0,70	0,90	1,80	5,20	19
	K (mg/L)	300	446	508	572	984	58	400	440	479	565	689	19
	Mg (mg/L)	45,3	64,9	70,6	75,2	85,9	58	51,4	62,4	68,2	74,4	80,4	19
	Mn (mg/L)	0,38	0,82	0,93	1,16	1,69	58	0,60	0,85	1,02	1,19	1,36	19
	Na (mg/L)	3,6	10,3	14,4	21,0	43,4	58	4,2	9,7	10,6	16,4	28,9	19
	Ni	10,0	19,0	25,5	33,0	59,0	58	10,0	19,0	24,0	28,0	59,0	19
	Pb	6,0	15,0	24,9	50,0	172	58	6,0	14,0	32,0	52,0	158	19
	Rb (mg/L)	0,72	1,58	2,02	2,67	7,68	58	1,24	1,62	1,81	2,72	7,68	19
	Sn	81,0	97,0	102,5	111	149	58	81,0	92,0	98,0	104	149	19
	Sr	91	149	214	581	1870	58	138	149	209	239	559	19
	V	<	11,0	26,5	66,3	307	54	<	5,0	19,0	28,0	109	18
	Zn (mg/L)	0,05	0,46	0,56	0,71	1,20	58	0,29	0,38	0,54	0,60	1,20	19
ICP-MS	Ag	<	<	<	<	1,57	1	<	<	<	<	<	0
	As	1,90	5,02	7,85	12,4	31,0	58	1,90	3,65	7,42	10,5	18,7	19
	Au	<	<	<	<	1,68	4	<	<	<	<	1,68	2
	Be	<	0,46	1,01	1,68	6,62	49	<	<	0,79	1,56	2,58	13
	Cd	<	0,29	0,41	0,54	2,09	57	0,12	0,29	0,53	0,70	1,64	19
	Ce	<	0,13	0,52	1,49	6,45	52	<	0,28	0,52	0,85	6,45	16
	Cs	<	3,36	4,26	6,29	105	55	2,27	3,61	5,51	7,23	105	19
	Dy	<	0,04	0,09	0,23	0,94	46	<	0,03	0,09	0,22	0,94	15
	Er	<	<	0,04	0,19	0,69	29	<	<	0,09	0,20	0,66	10
	Eu	<	<	<	<	0,27	11	<	<	<	<	0,26	3
	Ga	1,44	2,11	2,53	3,29	6,13	58	1,54	1,94	2,22	2,97	4,29	19
	Gd	<	<	0,08	0,22	0,99	30	<	<	0,09	0,17	0,99	10
	Ge	<	<	<	<	0,27	6	<	<	<	<	<	0
	Ho	<	<	<	0,06	0,22	17	<	<	<	<	0,22	4
	La	<	<	0,23	0,72	3,16	41	<	0,15	0,24	0,43	3,16	16
	Li	2,2	5,1	11,0	27,4	77,2	58	2,2	3,2	4,2	6,0	33,1	19
	Lu	<	<	<	<	0,21	2	<	<	<	<	0,16	1
	Mo	0,68	2,28	3,61	10,1	28,9	58	0,68	1,61	2,38	3,27	10,28	19
	Nb	0,12	0,18	0,25	0,43	3,30	58	0,13	0,16	0,17	0,25	0,33	19
	Nd	<	<	0,16	0,77	3,83	29	<	<	0,33	0,53	3,59	10
	Pd	<	<	<	<	0,63	6	<	<	<	<	0,50	1
	Re	<	<	<	<	0,20	1	<	<	<	<	<	0
	Sb	0,56	1,31	1,89	2,77	9,07	58	0,81	1,32	2,16	3,58	9,07	19
	Sm	<	0,03	0,06	0,17	0,83	44	<	0,04	0,06	0,11	0,78	15
	Ta	<	<	<	<	1,99	8	<	<	<	<	<	0
	Te	<	0,28	0,37	0,46	1,15	57	<	0,23	0,29	0,36	1,15	18
	Th	<	<	<	<	0,46	1	<	<	<	<	<	0
	Ti	2,71	5,72	11,8	23,5	53,4	58	2,71	5,10	7,07	9,72	39,9	19
	Tl	<	<	<	<	0,81	9	<	<	<	0,39	0,81	8
	Tm	<	<	<	<	0,13	7	<	<	<	<	0,11	1
	U	<	<	0,17	0,26	5,18	33	<	<	0,18	0,33	0,71	11
	W	0,72	3,45	5,75	9,91	46,3	58	0,72	1,64	3,47	6,22	19,4	19
	Y	0,05	0,20	0,37	0,70	2,52	58	0,08	0,17	0,30	0,66	2,52	19
	Yb	<	<	0,16	0,27	1,03	40	<	0,09	0,16	0,31	0,81	16
	Zr	1,59	4,20	6,19	8,15	19,4	58	2,79	4,17	5,95	8,42	14,4	19

Tab. 5b: Statistiche di distribuzione dei contenuti ($\mu\text{g/L}$) di microelementi ed elementi in tracce degli spumanti metodo classico italiani analizzati (DL = limite di rilevabilità; < = inferiore al DL).

Tab. 5b: Distribution statistics of the content ($\mu\text{g/L}$) of micro- and trace-elements in Italian sparkling wines produced according to the classic method (DL = detection limit; < = above DL).

Tecnica analitica / analytical technique	Elementi / elements	TRENTINO (n=21)						OLTREPO' PAVESE (n=18)					
		Min	25° perc.	Mediana median	75° perc.	Max	n° camp. samples >DL	Min	25° perc.	Mediana median	75° perc.	Max	n° camp. samples >DL
ICP-OES	Al (mg/L)	0,21	0,58	0,76	1,08	1,70	21	0,21	0,62	1,02	1,28	1,59	18
	B (mg/L)	2,32	3,04	3,33	3,69	4,31	21	2,37	4,15	4,74	5,53	7,43	18
	Ba	26,0	44,0	50,0	65,0	115	21	28,0	48,0	56,8	67,0	80,9	18
	Ca (mg/L)	40,4	49,2	72,3	78,5	103	21	40,8	75,6	97,7	110	117	18
	Co	<	4,00	4,00	5,00	6,00	20	<	5,00	5,09	7,19	9,13	17
	Cr	9,0	13,0	17,0	21,0	34,0	21	16,0	20,0	25,5	31,7	37,8	18
	Cu (mg/L)	0,01	0,06	0,08	0,12	0,42	21	0,01	0,03	0,09	0,16	0,39	18
	Fe (mg/L)	0,30	0,70	1,10	1,40	4,00	21	0,53	0,90	1,00	1,40	4,70	18
	K (mg/L)	354	450	560	576	984	21	300	439	493	590	711	18
	Mg (mg/L)	54,6	67,6	69,4	71,3	85,9	21	45,3	70,5	74,0	76,4	84,4	18
	Mn (mg/L)	0,44	0,85	0,89	1,06	1,28	21	0,38	0,67	0,97	1,16	1,69	18
	Na (mg/L)	3,6	9,7	12,2	15,5	22,1	21	12,0	19,1	23,3	38,4	43,4	18
	Ni	13,0	17,0	19,0	25,0	39,0	21	18,0	29,0	34,0	42,8	47,4	18
	Pb	7,0	14,0	16,0	31,0	73,0	21	12,0	19,0	26,9	42,9	172	18
	Rb (mg/L)	0,72	1,04	1,41	1,89	2,50	21	1,78	2,48	2,71	2,93	4,40	18
	Sn	90,0	98,0	101	103	115	21	83,0	105	108	123	135	18
	Sr	91	123	149	186	291	21	275	689	844	966	1870	18
	V	<	12,0	27,0	70,0	307	18	9,0	21,5	35,4	72,0	128	18
	Zn (mg/L)	0,22	0,46	0,50	0,58	0,79	21	0,05	0,53	0,72	0,93	1,10	18
ICP-MS	Ag	<	<	<	<	1,57	1	<	<	<	<	<	0
	As	4,01	5,08	8,02	22,2	31,0	21	3,82	5,68	8,15	10,3	21,0	18
	Au	<	<	<	<	<	0	<	<	<	<	0,84	2
	Be	<	0,64	1,37	1,83	6,62	19	<	0,49	0,80	1,39	1,86	17
	Cd	0,23	0,31	0,40	0,45	1,20	21	<	0,23	0,42	0,46	2,09	17
	Ce	<	0,13	0,88	1,33	5,32	19	<	0,12	0,35	1,52	6,13	17
	Cs	0,71	3,23	4,13	5,92	10,12	21	<	1,70	3,60	5,19	8,76	15
	Dy	<	0,06	0,16	0,27	0,88	19	<	<	0,07	0,17	0,84	12
	Er	<	<	0,13	0,20	0,69	13	<	<	<	0,14	0,50	6
	Eu	<	<	<	<	0,24	5	<	<	<	<	0,27	3
	Ga	1,60	2,11	2,56	3,37	6,13	21	1,44	2,52	2,93	3,52	4,28	18
	Gd	<	<	0,13	0,25	0,86	12	<	<	<	0,18	0,97	8
	Ge	<	<	<	<	0,10	3	<	<	<	<	0,27	3
	Ho	<	<	<	0,07	0,22	10	<	<	<	<	0,17	3
	La	<	<	0,36	0,73	2,38	13	<	<	0,19	0,76	3,16	12
	Li	3,5	7,3	8,4	13,0	24,8	21	12,5	25,3	35,4	43,5	77,2	18
	Lu	<	<	<	<	0,21	1	<	<	<	<	<	0
	Mo	1,48	2,13	4,02	13,6	28,9	21	2,40	3,71	4,92	10,7	13,1	18
	Nb	0,12	0,18	0,19	0,44	3,30	21	0,18	0,31	0,40	0,66	1,35	18
	Nd	<	<	0,51	0,83	3,10	11	<	<	<	0,77	3,83	8
	Pd	<	<	<	<	<	0	<	<	<	0,49	0,63	5
	Re	<	<	<	<	<	0	<	<	<	<	0,20	1
	Sb	0,95	1,16	1,80	2,54	6,68	21	0,56	1,37	1,72	2,23	6,34	18
	Sm	<	0,03	0,08	0,19	0,72	16	<	<	0,05	0,15	0,83	13
	Ta	<	<	<	<	<	0	<	<	<	0,33	1,99	8
	Te	0,15	0,28	0,32	0,44	0,64	21	0,29	0,37	0,44	0,62	0,84	18
	Th	<	<	<	<	0,46	1	<	<	<	<	<	0
	Ti	3,50	5,72	7,81	24,8	38,7	21	3,33	16,4	22,2	30,7	53,4	18
	Tl	<	<	<	<	0,38	1	<	<	<	<	<	0
	Tm	<	<	<	<	0,13	4	<	<	<	<	0,07	2
	U	<	<	0,19	0,26	5,18	15	<	<	<	0,19	0,37	7
	W	1,85	4,10	8,07	25,5	46,3	21	2,54	4,13	7,96	11,7	20,2	18
	Y	0,05	0,21	0,41	0,73	2,20	21	0,08	0,23	0,42	0,67	2,24	18
	Yb	<	0,14	0,21	0,27	1,03	17	<	<	<	0,22	0,54	7
	Zr	4,44	6,20	7,52	15,0	19,4	21	1,59	2,78	4,06	6,63	8,15	18

Tab. 6: Segno (+, -) e significatività (1, 2, 3 = $p < 0.05$, 0.01, 0.001, rispettivamente) delle correlazioni tra i contenuti di elementi minerali in spumanti italiani.

Tab. 6: Sign (+, -) and significance (1, 2, 3 = $p < 0.05$, 0.01, 0.001, respectively) of the correlations between the contents of mineral elements in Italian sparkling wines.

		ICP-OES																			ICP-MS													
		Al	Ba	B	Ca	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	K	Cu	Rb	Na	Sn	Sr	V	Zn	Li	Ti	Ga	As	Y	Zr	Nb	Mo	Cd	Sb	Te	Cs	Ce	W	
ICP-OES	Al																																	
	Ba																																	
	B																																	
	Ca	3+		2+																														
	Cr	3+			1+																													
	Fe	1+																																
	Mg		3+		3+	1+																												
	Mn			1+						1+																								
	Ni				1+		2+	2+																										
	Pb	1+					1+					2+																						
ICP-MS	K																																	
	Cu																																	
	Rb																																	
	Na	2+			3+	3+	1+	1+	2+		3+				2+																			
	Sn	1+			3+	2+	3+								1+	3+																		
	Sr	2+			3+	3+	2+				3+				3+	3+	2+																	
	V																																	
	Zn							1+		3+	3+	3+					1+																	
	Li	2+	1+		3+	3+	1+				1+				1+	2+	1+	3+			2+													
	Ti				3+	1+			2+		3+						3+	3+	3+	2+		2+												
Ga			3+	1+				2+				1+								1+														
As																																		
Y	2+				3+		1+				1+									3+														
Zr				2-	2-					1-					1-	1-	1-	2-	2+		1-		1+	1+										
Nb																																		
Mo																																		
Cd																																		
Sb	1+						2+		2+	1+						1+																		
Te		1+	2+								3+																							
Cs															3+	2+	1+	1+		1+		2+												
Ce																																		
W	1+				3+					1-	1+															3+								

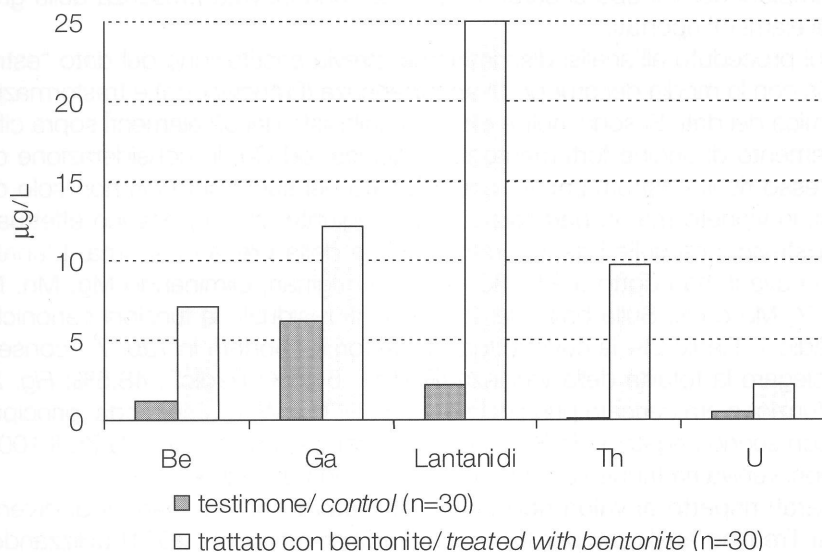


Fig. 1: Contenuto (µg/L) di elementi in tracce misurati per ICP-MS in relazione al trattamento di un vino con 10 diverse bentonite (1 g/L). Le differenze tra le medie (n=30) sono tutte altamente significative ($p < 0.0001$).

Fig. 1: Contents (µg/L) of trace elements measured by ICP-MS due to the fining of a wine with 10 different bentonites (1 g/L). All the reported differences between the mean values of the treated wines (right; n=30) and controls (left; n=30) are highly significant ($p < 0.0001$).

interferenze sulla composizione sono state osservate anche rispetto al ceppo di lievito utilizzato nelle normali condizioni di vinificazione in scala semi-industriale, nonché rispetto all'uso o meno di coadiuvanti di fermentazione quali le scorze di lievito, con abbattimenti significativi, ad esempio, del contenuto di U (Nicolini e Larcher, dati non pubblicati).

Benché tali interferenze di origine tecnologica sulla composizione minerale siano possibili, l'ampia base campionaria degli spumanti utilizzati ed analizzati nel presente lavoro per ciascuna delle tre zone italiane dovrebbe consentire di minimizzare il problema determinato dagli interferenti, permettendo l'approccio ad una differenziazione territoriale. La tendenza allo scodamento verso i tenori più elevati per alcuni elementi, con la presenza di alcuni outliers, ha motivato l'uso di elaborazioni statistiche basate su tecniche non parametriche (test di Kolmogorov-Smirnov, test della mediana, test di Kruskal-Wallis) nella verifica dell'esistenza di differenze tra zone.

Discutendo in funzione della zona di origine, e limitatamente ai 32 elementi per i quali la concentrazione misurata era al di sopra del DL in almeno 52 dei 58 campioni analizzati (Al, Ba, B, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, K, Cu, Rb, Na, Sn, Sr, V, Zn, Li, Ti, Ga, As, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, Te, Cs, Ce, W), sono emerse differenze significative tra le zone per 15 elementi (B, Ca, Cr, Ni, Rb, Na, Sn, Sr, Li, Ti, Zr, Nb, Mo, Te e W). Questo, in ciascuno dei 3 test non-parametrici utilizzati ed alla MANOVA applicata dopo trasformazione logaritmica, valutando in questo caso le differenze con il test di Tukey per campioni di differente numerosità. In *Tab. 7* vengono presentate le differenze tra le zone, dalla quale si evidenzia in particolar modo come i campioni dell'Oltrepò si caratterizzino per una elevata presenza della gran parte degli elementi riportati.

Si è poi proceduto all'analisi discriminante, previa sostituzione del dato "estremo" del Cs con la media del gruppo di appartenenza (Franciacorta) e trasformazione logaritmica dei dati. Si sono inoltre eliminati dalla lista dei 32 elementi sopra citati il Fe, elemento di origine fortemente tecnogenica, ed Cu, in considerazione del fatto che esso risulta estremamente condizionato nei suoi contenuti non solo dai trattamenti in vigneto ma, in particolare, dalle aggiunte che si possono effettuare sia nei mosti-vini che nelle basi spumante prima della presa di spuma. L'analisi stepwise in avanti ha ridotto a 21 i 30 elementi originari, eliminando Mg, Mn, Ni, Na, V, Ti, Y, Mo e Cs. Sulla base dei 21 elementi residuali, le funzioni canoniche create (Radic 1, Radic 2) - la cui struttura dei fattori è riportata in *Tab. 7* - consentono di spiegare la totalità della varianza (Radic1, 51.5%; Radic2, 48.5%; *Fig. 2*). La prima funzione era caricata principalmente da Li, B e W, e la seconda, principalmente e con segno negativo, da Sr, Li, B, Rb e, con segno positivo, da Zr. Il 100% dei campioni veniva riattribuito correttamente alla zona di origine.

Comparati rispetto ai valori riportati in letteratura per vini bianchi di diverse varietà del Trentino analizzati per ICP-OES [Larcher e Nicolini, 2001] utilizzando i tre test non parametrici citati e la MANOVA, i vini spumanti del Trentino hanno presentato contenuti significativamente più bassi di Ba, B, Ca, Cr, K, Cu e Sr (*Fig. 3*). La probabile assenza di fasi macerative e le maggiori attenzioni poste alle modalità ed alle rese in pressatura nella produzione dei vini base-spumante costituiscono una ragionevole spiegazione per tutti gli elementi. Inoltre, le differenze per Ca e K

Tab. 7: Differenze statisticamente significative ($p < 0.05$) nella composizione minerale di vini spumanti di diversa origine (FR= Franciacorta; TN= Trentino; OP = Oltrepò Pavese). Vengono riportati i valori delle mediane. Zone di produzione contraddistinte, per lo stesso elemento, da lettere uguali non sono tra loro differenti ($p < 0.05$; test non parametrici e Manova).

Tab. 7: Statistically significant differences of the mineral content (median) in sparkling wines from different grape-growing areas (FR= Franciacorta; TN= Trentino; OP = Oltrepò Pavese). Only the elements with concentration values higher the DL in at least 52 samples were taken into account. Zones with the same letter per element do not differ significantly ($p < 0.05$; non parametric tests and Manova).

Elementi / elements ($\mu\text{g/L}$)	Tecnica analitica analytical technique	FR	OP	TN
B (mg/L)	ICP-OES	2.59 c	4.74 a	3.33 b
Ca (mg/L)		77.4 b	97.7 a	72.3 b
Cr		20.0 ab	25.5 a	17.0 b
Ni		24.0 b	34.0 a	19.0 b
Rb (mg/L)		1.81 b	2.71 a	1.41 c
Na (mg/L)		10.6 b	23.3 a	12.2 b
Sn		98 b	108 a	101 b
Sr		209 b	844 a	149 c
Li	ICP-MS	4.2 c	35.4 a	8.4 b
Ti		7.07 b	22.2 a	7.81 b
Zr		5.95 ab	4.06 b	7.52 a
Nb		0.17 b	0.40 a	0.19 a
Mo		2.38 b	4.92 a	4.02 ab
Te		0.29 b	0.44 a	0.32 b
W		3.47 b	7.96 a	8.07 a

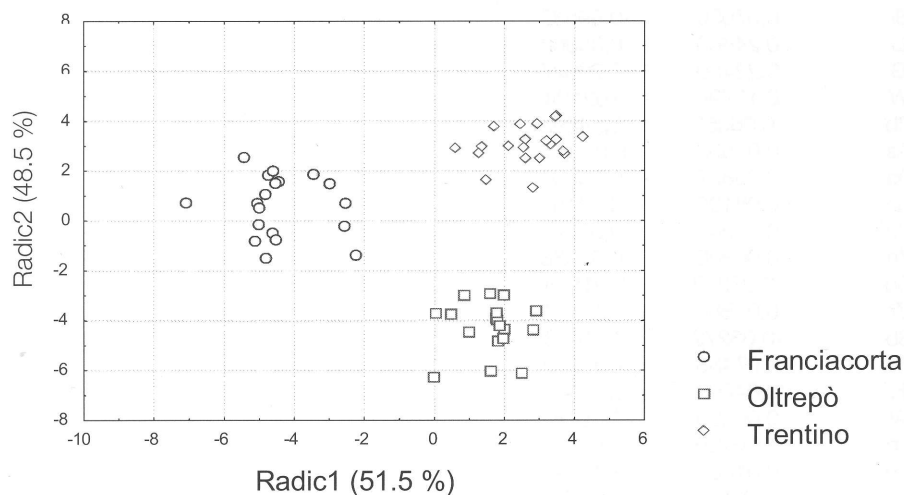


Fig. 2: Distribuzione dei campioni sul piano delle 2 funzioni canoniche.

Fig. 2: Samples' distribution according to the 2 canonical functions.

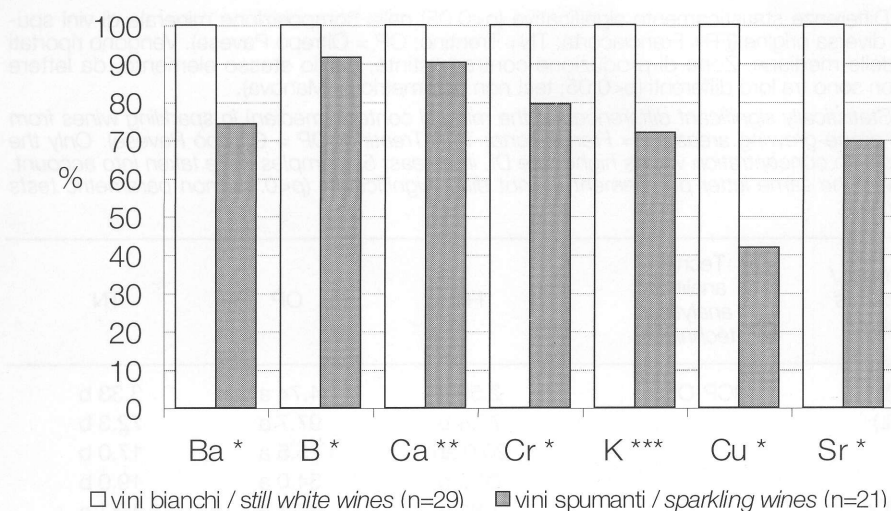


Fig. 3: Variazioni percentuali statisticamente significative delle mediane dei contenuti di alcuni elementi in vini spumanti del Trentino (dx.) rispetto a vini bianchi (sx.) dello stesso territorio riportati in letteratura [Larcher e Nicolini, 2001]. (*, **, *** = $p < 0.05$, 0.01, 0.001, rispettivamente)

Fig. 3: Percentage changes, statistically significant, of the medians of the contents of some elements in Trentino sparkling wines (right), compared with Trentino white wines (left), the latter reported in literature [Larcher e Nicolini, 2001]. (*, **, *** = $p < 0.05$, 0.01, 0.001, respectively).

Tab. 8: Struttura dei fattori dell'analisi discriminante.

Tab. 8: Factors' figure of the discriminant analysis.

	Radic 1	Radic 2
Sr	0,07036	-0,59532
Li	0,24660	-0,35068
B	0,22459	-0,26927
W	0,15796	0,02194
Rb	-0,06062	-0,24892
As	0,09503	0,04065
Ba	0,05827	-0,03604
Ga	0,08195	-0,03153
Nb	0,10948	-0,05273
Zn	0,00308	-0,07088
Cd	-0,07392	0,01538
Zr	0,03889	0,21606
Sb	-0,03272	0,01063
Te	0,07458	-0,10921
K	0,04699	0,04345
Al	0,00299	-0,06187
Pb	-0,03293	-0,06974
Ce	0,01864	0,00090
Cr	-0,06549	-0,15777
Sn	0,06265	-0,12284
Ca	-0,00648	-0,14206

possono probabilmente essere ascritte anche alla più spinta stabilizzazione rispetto alle precipitazioni tartariche solitamente ricercata nella produzione degli spumanti.

Conclusioni

Con il presente lavoro - al di là di un inquadramento sulle principali caratteristiche compositive di base - si è definito in particolare un quadro preciso e dettagliato della composizione fine dei vini spumanti metodo classico prodotti in tre delle principali zone spumantistiche italiane. Si è osservata la possibilità di discriminare tra loro gli spumanti ottenuti in Trentino, in Franciacorta ed in Oltrepò Pavese sulla base della loro composizione minerale elementare. La bontà della funzione discriminante dovrà essere verificata attraverso la corretta attribuzione alle zone di origine di ulteriori campioni di origine certa. I dati acquisiti possono rappresentare il nucleo originario di una eventuale banca-dati di riferimento per gli spumanti italiani.

Ringraziamenti

Si ringraziano per la collaborazione i tecnici R. Stocchetti e W. Agostini dell'Istituto Agrario di S. Michele all'Adige, nonché le aziende ed i Consorzi che in Trentino e Franciacorta hanno messo a disposizione i loro prodotti.

Bibliografia

1. ANGELOVA V. R., IVANOV A. S., BRAIKOV D. M. (1999). *Heavy metals (Pb, Cu, Zn and Cd) in the system soil - grapevine - grape*. J. Sci. Food Agric., (79): 713-721.
2. BAUER K.H., ESCHNAUER H.R., GÖRTGES S. (2001). *Indicator elements in wine analysis. The ultra-trace elements Beryllium and Zirconium*. In: Abstract book 2nd Symp. "In Vino Analytica Scientia 2001", p.30. Ecole Européenne de Chimie Analytique, Univ. V. Segalén 2, Bordeaux, 14-16 June 2001.
3. BAXTER M. J., CREWS H. M., DENNIS M. J., GOODALL I., ANDERSON D. (1997). *The determination of the authenticity of wine from its trace element composition*. Food Chem., (60, 3): 443-450.
4. CERUTTI G., MANNINO S., VECCHIO A. (1981). *Vini genuini italiani. Nota 2. Elementi minerali*. Riv. Vitic. Enol. (34, 4): 145-156.
5. CERUTTI G., FINOLI C., VECCHIO A., GALKINA BENELLI T. (1984). *Microelementi in vini di varia età ed origine*. Vignevini, (11, 11): 27-30.
6. CERUTTI G., CIAPPELLANO S., TESTOLIN G. (1990). *Alluminio nei vini. Nota preliminare*. Vignevini, (17, 5): 53-55.
7. DAY M. P., ZHANG B. L., MARTIN. G. J. (1994). *The use of trace element data to complement stable isotope methods in the characterization of grape musts*. Am. J. Enol. Vitic., (45, 1): 79-85.
8. DEPENTORI D., LARCHER R., MONETTI A., VERSINI G. (1998). *The improvement of wine characterization through the integration of isotopic and inorganic ion analysis*. Paper presented at FIT-Symp. "The use of Isotopic Techniques for Food Analysis" (Thematic network SMT4-CT95-7500 European Commission), Norwich, Dec. 2-4.
9. ENKELMANN R. (1988). *Schwermetall-Abgabe von Weinbehandlungsmitteln. 1. Mitteilung: Bentonite*. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 84(8): 243-247.
10. ELINDER C.G., LIND B., NILSSON B., OSKARSSON A. (1988). *Wine - an important source of lead exposure*. Food Addit. Contam., (5, 4): 641-644.
11. ESCHNAUER H. (1986). *Spurenelemente und Ultra-Spurenelemente in Wein*. Naturwiss., (73): 281.
12. ESCHNAUER H., SCOLLARY G. R. (1995). *Aluminium in Wein*. Vitic. Enol. Sci., (50, 1): 24-30.
13. ETIEVANT P., SCHLICH P., BOUVIER J. C., SYMONDS P., BERTRAND A. (1988). *Varietal and geographic classification of French red wines in terms of elements, amino acids and aromatic alcohols*. J. Sci. Food Agric., (45): 25-41.
14. GREENOUGH J.D., LONGERICH H.P., JACKSON S.E. (1997). *Element fingerprinting of Okanagan Valley wines using ICP-MS: Relationships between wine composition, vineyard and wine colour*. Austr. J. Grape Wine Res., (3): 75-83.
15. HERRERO-LATORRE C., MEDINA B. (1990). *Utilisation de quelques éléments minéraux dans la différenciation des vins de Galice de ceux d'autres régions d'Espagne*. J. Int. Sci. Vigne Vin, (24, 4): 147-156.
16. HORN P., SCHAAF P., HOLBACH B., HÖLZL S., ESCHNAUER H. (1993). *⁸⁷Sr/⁸⁶Sr from rock and soil into vine and wine*. Z. Lebensm. Unters. Forsch., (196): 407-409.
17. HUBAUX A., VOS G. (1970). *Decision and Detection Limits for Linear Calibration Curves*. Analytical Chemistry, (42, 8): 849-855.
18. INTERESSE F. S., LAMPARELLI F., ALLOGGIO V. (1984). *Mineral Contents of some Southern Italian Wines. I. Determination of B, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Sn, Pb by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)*. Z. Lebensm. Unters. Forsch., (178): 272-278.
19. INTERESSE F. S., D'AVELLA G., ALLOGGIO V., LAMPARELLI F. (1985). *Mineral Contents of some Southern Italian Wines. II. Determination of Li, Na, Mg, K, Ca, Co, As, Rb, Sr, Ag, Sb, Ba*. Z. Lebensm. Unters. Forsch., (181): 470-474.
20. LARCHER R., NICOLINI G. (2001). *Survey of 22 mineral elements in wines from Trentino (Italy) using ICP-OES*. It. J. of Food Sc., (13, 2): 233-241.

21. LARCHER R., NICOLINI G., PANGRAZZI P. (2003). *Isotope Ratios of Lead in Italian Wines by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. J. Agric. Food Chem., (51, 20): 5956-5961.
22. LATORRE M. J., GARCÍA-JARES C., MEDINA B., HERRERO C. (1994). *Pattern recognition analysis applied to classification of wines from Galicia (Northwestern Spain) with certified brand of origin*. J. Agric. Food Chem., (42, 7): 1451-1455.
23. LEMPERLE E., LAY H. (1989). *Mineralstoffe*. In "Chemie des Weines". Würdig G. & Woller R. (Eds.), p. 555. Ulmer, Stuttgart, D.
24. LESKE P. A., BRUER N. G. C., CAPDEBOSCQ V. (1995). *An Evaluation of Some Characteristics of Commercial Bentonites*. Wine Ind. J., (10, 1): 73-77.
25. MARINI S., GALLESE G. (1991). *Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, Cd nei vini. Indagine sul mercato di Rimini*. Industrie delle Bevande, (20, 112): 129-130.
26. MATTIVI F., NICOLINI G., VERSINI G. (1994). *Un nuovo polimero ad azione demetallizzante: risultati di alcune prove applicative sperimentali*. L'Enotecnico, (30, 10): 75-84.
27. MATTIVI F., VERSINI G., NICOLINI G. (2000). *Interesting side-effects of the use of a PVI-PVP copolymer for removing heavy metals in white and red wines on polyphenols and colour characteristics*. Vitic. Enol. Sci., (55, 2): 73-79.
28. MCKINNON A. J., CATTRALL R.W., SCOLLARY G.R. (1992). *Aluminum in wine - Its measurement and identification of major sources*. Am. J. Enol. Vitic., (43, 2): 166-170.
29. MEDINA B., SUDRAUD P. (1980). *Teneur des vins en chrome et en nickel. Causes d'enrichissement*. Connaiss. Vigne Vin, (14, 2): 79-96.
30. MOLINA R., MINGOT J., GINER N., REVENGA E. (2001). *Influencia de la clarificación con bentonita sobre ciertos metales pesados en el vino*. Tecnología del Vino, (1, 1): 39-47.
31. NICOLINI G., LARCHER R., MATTIVI F. (2001). *ICP-OES and ICP-MS measurement of mineral elements in grapes and wines: Analytical, compositional and enological aspects*. Proc. VIII Congreso Latinoamericano de Viticultura y Enología, 12-16 November 2001, Montevideo, Uruguay.
32. OUGH C. S. (1993). *Lead in Wines - A Review of Recent Reports*. Am. J. Enol. Vitic., (44, 4): 464-467.
33. POSTEL W., MEIER B., MARKERT R. (1986). *Einfluss verschiedener Behandlungsstoffe auf den Gehalt des Weins an Mengen- und Spurenelementen. I. Bentonit*. Mitt. Klosterneuburg, (36): 20-27.
34. PELLERIN P., O'NEILL M.A., PIERRE C., CABANIS M.T., DARVILL A.G., ALBERSHEIM P., MOUTOUNET M. (1997). *Complexation du plomb dans les vins par les dimères de rhamnogalacturonane II, un polysaccharide pectique du raisin*. J. Int. Sci. Vigne Vin, (31, 1): 33-41.
35. PERTOLDI MARLETTA G., GABRIELLI FAVRETTO L., FAVRETTO L. (1986). *Cadmium in roadside grapes*. J. Sci. Food Agric., (37): 1091-1096.
36. PERTOLDI MARLETTA G., GABRIELLI FAVRETTO L., FAVRETTO L. (1989). *Chromium and nickel in roadside grapes*. Food Addit. Contam., (6): 219.
37. PINAMONTI F., NICOLINI G., DALPIAZ A., STRINGARI G., ZORZI G. (1999). *Compost use in viticulture: Effect on heavy metal levels in soil and plants*. Commun. Soil Sci. Plant Anal., (30, 9-10): 1531-1549.
38. SCARPONI G., MORET I., CAPODAGLIO G., CESCO P. (1982). *Multiple discriminant analysis in the analytical differentiation of Venetian wines. 3. A reelaboration with addition of data from samples of 1979 vintage Prosecco wine*. J. Agric. Food Chem., (30, 6): 1135-1140.
39. ŠEBECIĆ B., PAVAŠIĆ-STRACHE D., VEDRINA-DRAGOJEVIĆ. (1998). *Trace elements in wine from Croatia*. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, (94, 10): 341-344.
40. SEPPI A., SPERANDIO A. (1978). *I metalli dei vini. Teoria e verifica sperimentale della corrosione delle attrezzature metalliche di cantina*. Vini d'Italia, (20, 112): 35-42.
41. ŠERUGA M., GRGIĆ J., GRGIĆ Z., ŠERUGA B. (1998). *Aluminium content of some Croatian wines*. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, (94, 10): 336-340.
42. SUDRAUD P., MEDINA B., GRENON J. P. (1994). *Teneurs en éléments minéraux des vins*. J. Int. Sci. Vigne Vin, (28) : 69-75.
43. TEISSEDE P. L., CABRERA M., CABANIS M. T., CABANIS J. C. (1996a). *Wine contribution to chromium and nickel dietary intake and its bioavailability*. In "Metal Ions in Biology and

- Medicine" vol. 4, pp. 172-174. Collery Ph., Corbella J., Domingo J.L., Etienne J.C. & Llobet J.M. (Eds.), John Libbey Eurotext, Paris.
44. TEISSÈDRE P. L., CROS G., KROSNIAK M., PORTET K., SERRANO J. J., CABANIS J. C. (1996b). *Contribution of wine in vanadium dietary intake: geographical origin has a significant impact on wine vanadium levels*. In "Metal Ions in Biology and Medicine", vol. 4, pp.183-185. Collery Ph., Corbella J., Domingo J.L., Etienne J.C. & Llobet J.M. (Eds.), John Libbey Eurotext, Paris.
45. VANATTA L. E., COLEMAN D. E. (1997). *Calculation of detection limits for a single-laboratory ion-chromatographic method to determine parts-per-trillion ions in ultrapure water*. J. Chromatography A., (770): 105-114.
46. VOLESKY B., MAY-PHILLIPS H. A. (1995). *Biosorption of heavy metals by Saccharomyces cerevisiae*. Appl. Microbiol. Biotechnol., (42): 797-806.