

L'ENOLOGO

DAL 1893 LA VOCE DELLA CATEGORIA



MENSILE DELL'ASSOCIAZIONE ENOLOGI ENOTECNICI ITALIANI
ORGANIZZAZIONE NAZIONALE DI CATEGORIA DEI TECNICI DEL SETTORE VITIVINICOLO

**67° CONGRESSO A BORDO
DELLA COSTA ATLANTICA
DAL 3 AL 7 GIUGNO 2012
IN ROTTA DA SAVONA A IBIZA**



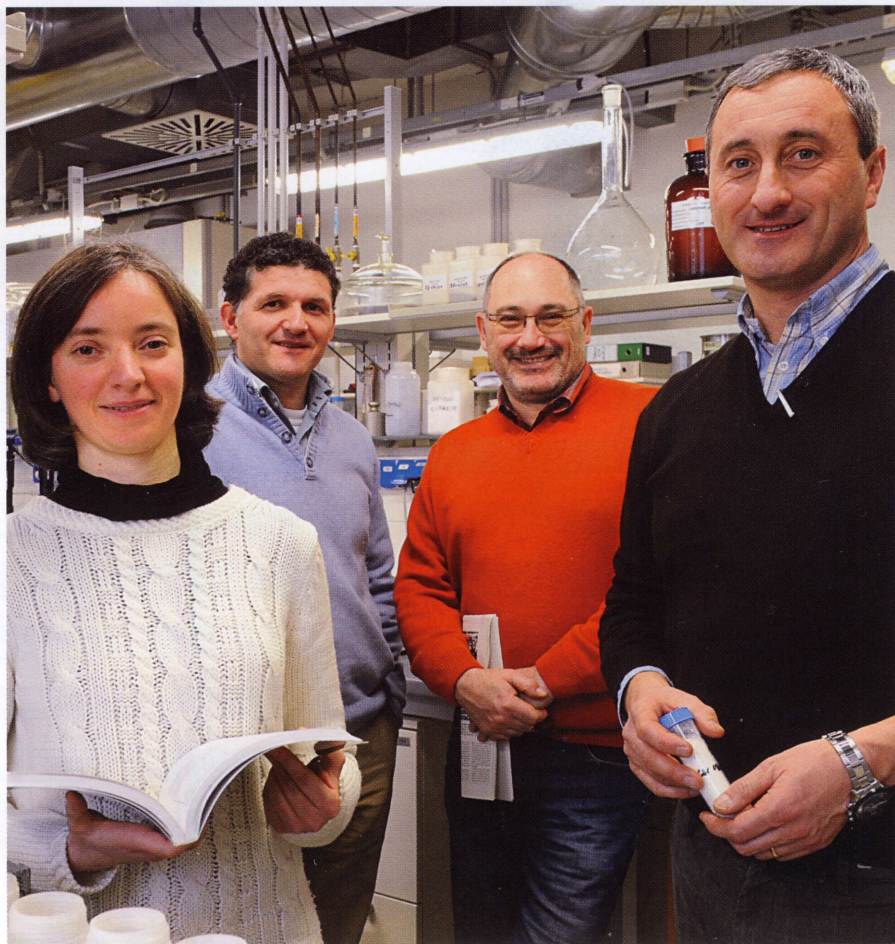
DOCUMENTO
TECNICO

***Daniela Bertoldi**
***Roberto Larcher**
***Tomás Román**
****Massimo Bertamini**
*****Giuseppe Concheri**
***Giorgio Nicolini**

**Unità Chimica Vitenologica
e Agroalimentare*

***Dip. Istruzione universitaria
FEM-IASMA - San Michele
all'Adige (TN)*

****Dip. Biotecnologie Vegetali -
Università di Padova*



*Da sinistra:
Bertoldi,
Larcher,
Nicolini,
Bertamini*

MICROELEMENTI NEL SISTEMA SUOLO-VITE-VINO E APPLICAZIONI ALLA TRACCIABILITÀ GEOGRAFICA

Vengono riletti in chiave applicativa i principali risultati di sperimentazioni recenti mirate allo studio delle relazioni che esistono tra i contenuti di una cinquantina di elementi minerali presenti nei suoli fino a livello di traccia e quelli delle uve da essi derivate e dei vini. Si conferma il ruolo che - a certe condizioni - l'analisi dei microelementi può rivestire nella tracciabilità geografica dei prodotti vitivinicoli.

Che il contenuto minerale delle piante rifletta quello del rispettivo suolo di crescita e venga trasferito con poche variazioni al prodotto finito è il presupposto perché l'analisi del profilo degli elementi minerali possa fornire un contributo alla determinazione dell'origine geografica dei prodotti agro-alimentari.

Alla verifica della validità di tale presupposto nello specifico della filiera suolo-uva-vino sono state destinate varie sperimentazioni portate avanti dall'unità Laboratorio

Chimico e Consulenza Enologica dell'Istituto Agrario di San Michele all'Adige.

Elementi minerali nella bacca

Se il contenuto e il ruolo dei principali elementi minerali (es. K, P, Mg, ...) sono studiati e noti da tempo, lo stesso non si può dire della maggior parte degli elementi cosiddetti in traccia, cioè presenti in basse concentrazioni (<1 mg/kg). Seppur quantita-

tivamente insignificanti, sono soprattutto questi elementi, il cui contenuto nella pianta è maggiormente legato alle caratteristiche geo-pedologiche del suolo di crescita, a caratterizzare dal punto di vista minerale i prodotti vegetali.

I contenuti di più di 50 elementi sono stati studiati sia nel corso dello sviluppo e maturazione della bacca, sia nell'acino intero alla raccolta, oltretutto - distintamente - anche nelle sue diverse frazioni (buccia, semi e polpa).

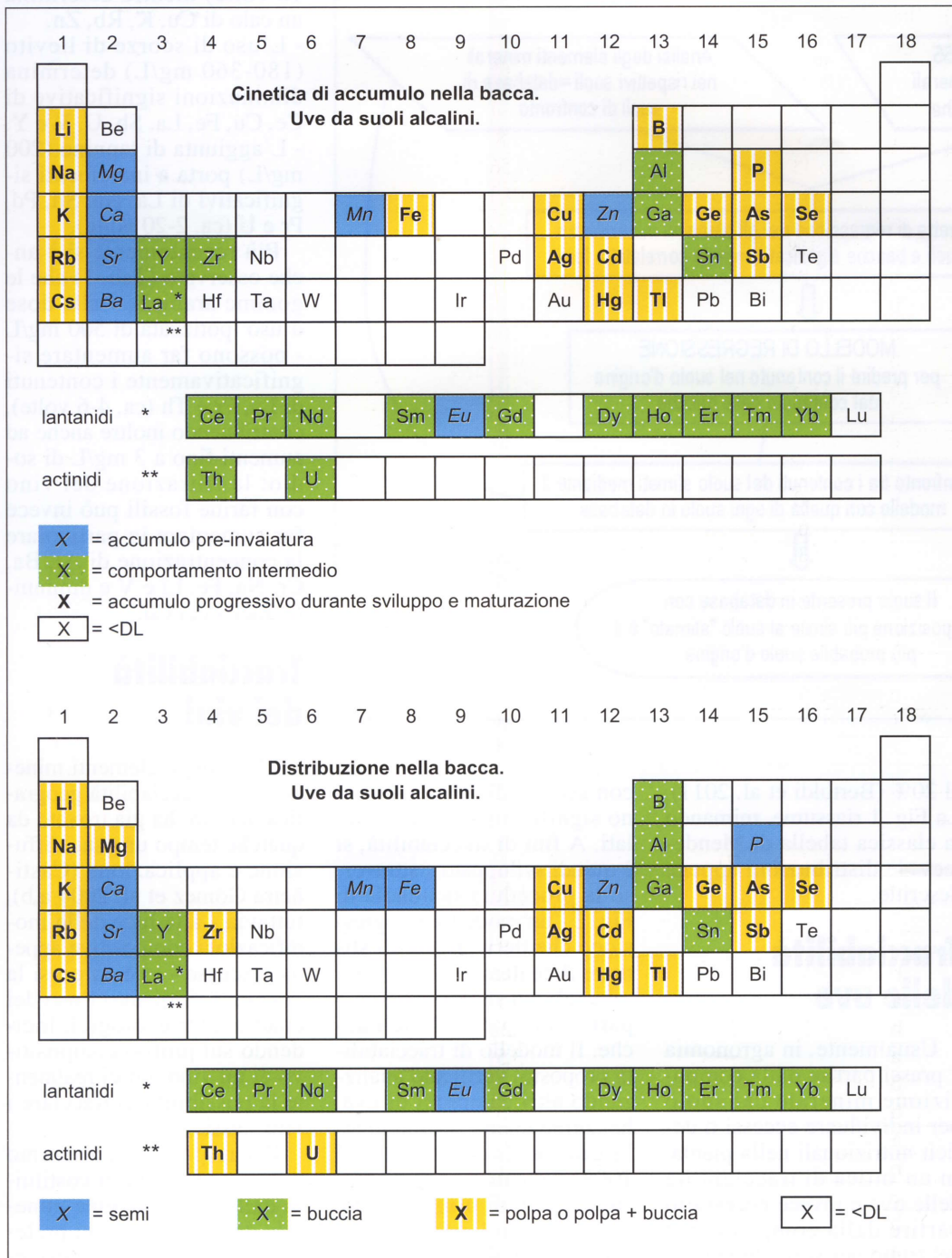
Si è lavorato su acini di

Tab. 1 - Incidenza dell'uso di gomma arabica e farine fossili sulla composizione minerale del vino

Elemento	Unità di misura (UM)	Conteuto medio (UM/L vino) in letteratura	ref. bibl.	Gomma arabica [y] (11 prodotti)					Farina fossile (9 prod. x 4 filtrazioni ripetute)		
				Polvere (n=7)		Liquido (n=4)		Max. aumento (UM/L vino) dato dalle gomme (500 mg/L)	controllo		sign. (test t)
				min (UM/ kg s.s.)	max (UM/ kg s.s.)	min (UM/ kg s.s.)	max (UM/ kg s.s.)		(media, N=9; UM/L vino)	(media, N=36; UM/L vino)	
Ag	µg	13	f	0,6	4,6	0,3	0,8	0,002	0,42	0,36	
Al	mg	0,66	a	2,48	32,74	1,04	4,56	0,016	0,17	0,61	***
As	µg	80	c	0,9	49,9	0,9	19,3	0,025	14,3	16,9	**
B	mg	4,70	a	0,405	0,634	0,114	0,172	0,0003	3,30	3,57	**
Ba	mg	0,08	a	1,418	85,90	0,378	3,79	0,043	0,048	0,061	***
Be	µg	0,08	b	0,8	2,5	0,4	0,8	0,001			
Bi	µg	0,15	b	1,3	2,6	0,7	0,8	0,001			
Ca	mg	76,0	a	4592	7714	1981	4200	3,857	81,7	82,3	
Cd	µg	1	b	0,2	0,7	0,1	0,2	0,000	0,13	0,20	
Ce	µg	0,02	b	18,5	89,7	5,4	20,5	0,045			
Co	µg	2,50	a	27,2	72,9	8,3	11,0	0,036	3,43	3,42	
Cr	µg	22,1	a	6,9	405	8,4	130	0,203	7,93	8,41	***
Cs	µg	2,7	b	5,2	36,3	2,3	18,4	0,018			
Cu	mg	0,26	a	0,83	1,33	0,15	0,52	0,001	0,32	0,29	***
Dy	µg	0,02	b	0,6	6,7	0,3	1,5	0,003			
Er	µg	0,01	f	0,3	3,6	0,2	0,8	0,002			
Eu	µg	0,005	b	2,1	8,3	0,3	0,6	0,004			
Fe	mg	1,93	a	3,16	42,76	2,74	11,55	0,021	0,22	0,35	***
Gd	µg	0,02	b	1,3	8,5	0,5	1,8	0,004			
Ge	µg	0,1	f	1,2	18,8	3,1	7,7	0,009			
Hf	µg	0,7	b	0,5	2,2	0,3	0,6	0,001			
Hg	µg	0,05	f	0,0	11,5	0,0	0,8	0,006			
Ho	µg	0,004	f	0,1	1,3	0,0	0,3	0,001			
K	g	1,05	a	2,49	32,31	2,40	10,03	0,016			
La	µg	0,006	b	18,3	47,3	3,4	8,7	0,024			
Li	µg	6,74	a	14,5	43,0	6,3	10,5	0,021	1,68	2,23	***
Mg	mg	78,9	a	1423	2164	401	700	1,082	71,0	71,4	
Mn	mg	0,96	a	1,50	7,71	0,62	1,69	0,004	0,82	0,85	***
Mo	µg	6,00	f	2,4	211	4,9	82,5	0,106	2,53	3,01	
Na	mg	13,4	a	113	5620	20	1893	2,810	6,17	8,92	***
Nd	µg	0,04	b	8,4	45,5	2,9	10,5	0,023			
Ni	µg	24,4	a	56,8	337	15,4	76	0,168	9,90	9,99	
P	mg	180,0	b	4,29	24,93	1,30	8,22	0,012			
Pb	µg	41,9	a	7,1	41,6	1,6	3,5	0,021	8,25	9,19	
Pd	µg	0,03	b	0,1	0,9	0,1	0,5	0,000			
Pr	µg	0,001	b	2,2	10,7	0,7	2,5	0,005			
Rb	mg	2,41	a	2,88	10,52	1,21	3,17	0,005	1,42	1,71	**
Sb	µg	6	b	0,2	1,8	0,1	1,1	0,001			
Se	µg	4,6	e	6,0	31,1	6,7	16,3	0,016			
Sm	µg	0,02	b	1,3	9,1	0,5	2,0	0,005			
Sn	µg	20,9	a	1,5	84,5	2,0	26,2	0,042	99,1	99,0	
Sr	µg	277	a	42526	80049	13173	25038	40,0	119	124	***
Te	µg	-	f	0,1	0,3	0,0	0,1	-			
Th	µg	0,001	f	2,5	11,8	1,3	3,1	0,006			
Ti	µg	70	d	102	1177	39	263	0,588			
Tl	µg	0,1	b	0,6	2,4	0,2	0,9	0,001			
U	µg	0,003	f	0,3	6,9	0,9	2,5	0,003			
V	µg	46,8	a	5,3	1187	21,3	478	0,593	0,78	1,30	***
Y	µg	0,06	b	4,8	33,4	2,1	7,3	0,017			
Yb	µg	0,04	f	0,1	3,0	0,1	0,6	0,001			
Zn	mg	0,51	a	0,32	1,50	0,17	0,55	0,001	0,45	0,45	

a = Larcher & Nicolini 2001, *Ital. J. Food Sci.*, 13/2, 237-245; b = Eschnauer & Neeb 1988, in *Wine Analysis*, Linskens & Jackson (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, 67-91; c = Interesse et al., 1985, *Z. Lebens. Unters. Forsch.* 181:470-474; d = Interesse et al., 1984, *Z. Lebens. Unters. Forsch.* 178: 272-278; e = Bellanger et al., 1992, *J. Int. Sci. Vigne Vin* 26(4):287-293; f = Eschnauer et al., 2001, *Bull. Erbsloeh; y = Larcher & Nicolini, 2008, In: Hyphenated Techniques in Grape and Wine Chemistry*, R. Flammini Ed., Wiley & Sons, pp. 289-334;

Fig. 1 - Cinetica di accumulo durante lo sviluppo e la maturazione della bacca e porzione di accumulo preferenziale nell'acino a maturazione per gli elementi quantificabili nei 2 vigneti con suolo alcalino e calcareo in studio. DL = limite di rilevamento



Chardonnay (clone ENTAV 95 su 3309) raccolti in due vigneti con suolo alcalino e calcareo.

Le analisi sono state realizzate mediante spettrometria di massa con sorgente al plasma accoppiata induttivamente, dopo mineralizzazione con acido nitrico dei campioni effettuata in vaso chiuso.

Durante sviluppo e maturazione

Generalmente, durante la fase di sviluppo e/o maturazione dell'acino è stato osservato un incremento dei 42 elementi quantificabili; l'accumulo avveniva più o meno precocemente ma, in ogni caso, seguiva un andamento a

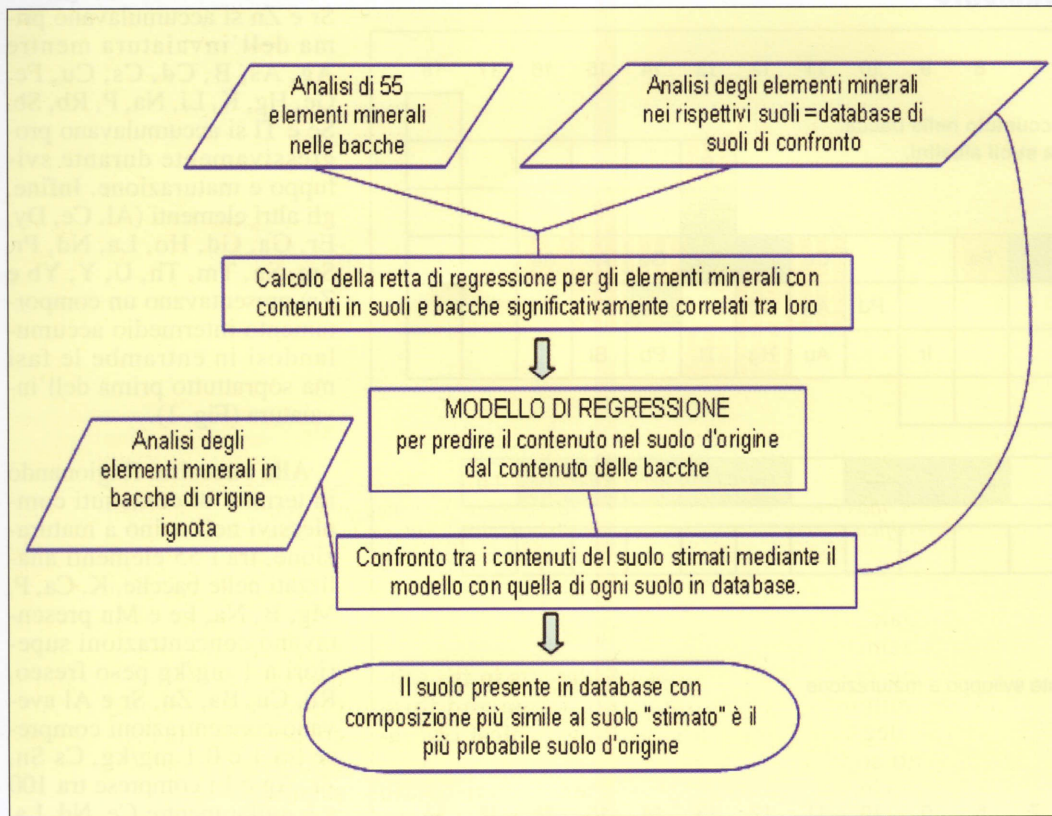
sigmoide (Bertoldi et al. 2011). In tali uve cresciute sui suoli alcalini e calcarei studiati, Ba, Ca, Eu, Mg, Mn, Sr e Zn si accumulavano prima dell'invaiaitura mentre Ag, As, B, Cd, Cs, Cu, Fe, Ge, Hg, K, Li, Na, P, Rb, Sb, Se e Tl si accumulavano progressivamente durante sviluppo e maturazione. Infine, gli altri elementi (Al, Ce, Dy, Er, Ga, Gd, Ho, La, Nd, Pr, Sm, Sn, Tm, Th, U, Y, Yb e Zr) presentavano un comportamento intermedio accumulandosi in entrambe le fasi ma soprattutto prima dell'invaiaitura (Fig. 1).

Alla raccolta. Ragionando in termini di contenuti complessivi nell'acino a maturazione, tra i 55 elementi analizzati nelle bacche, K, Ca, P, Mg, B, Na, Fe e Mn presentavano concentrazioni superiori a 1 mg/kg peso fresco, Rb, Cu, Ba, Zn, Sr e Al avevano concentrazioni comprese tra 1 e 0.1 mg/kg, Cs Sn, Zr, Ag e Li comprese tra 100 e 1 µg/kg mentre Ce, Nd, La, As, Se, Th, Hg, Sb, Y, Pr, Ga, Sm, Cd, Gd, Tl, Eu, Ge, Dy, U, Er, Yb, Ho e Tm presentavano concentrazioni inferiori a 1 µg/kg. Au, Be, Bi, Hf, Ir, Lu, Nb, Pb, Pd, Ta, Te, V e W non erano invece presenti a livelli quantificabili con gli approcci analitici utilizzati.

Distribuzione nell'acino.

Osservando invece la distribuzione elementare tra le 3 parti dell'acino, Ba, Ca, Eu, Fe, Mn, P, Sr e Zn sono stati riscontrati soprattutto nei semi (in genere più del 40% del contenuto dell'intera bacca); Al, B, Ga, Sn e le terre rare (eccetto Eu) erano presenti soprattutto nelle buccia (in genere >50% del contenuto dell'intera bacca) e in minima parte nei semi (<10%) mentre Ag, As, Cd, Cs, Cu, Ge, Hg, K, Li, Mg, Na, Rb, Sb, Se, Th, Tl, U e Zr erano o principalmente localizzati nella polpa o presenti in percentuali non statisticamente differenti in buccia e polpa. In questo gruppo, Cd, Cu, Mg e Se erano presenti nei semi con contenuti superiori

Fig. 2 - Diagramma di flusso del processo utilizzato per definire il modello di regressione uva-suolo e per tracciare l'origine pedologica di campioni di uva ignoti



al 20% (Bertoldi et al. 2011). La Fig. 1 riassume, mimando la classica tabella di Mendeleev, le distribuzioni appena descritte.

Tracciabilità delle uve

Usualmente, in agronomia è prassi partire dalla composizione minerale del suolo per individuare eccessi o deficit nutrizionali nella pianta. In un'ottica di tracciabilità delle uve è invece necessario partire dalla composizione del frutto per verificare la sua coerenza con la composizione del suolo e quindi vigneto e area di origine.

Un piano sperimentale sviluppato in 11 vigneti trentini pedo-climaticamente differenti e suddivisibili in 3 gruppi in base alle caratteristiche chimico-fisiche del suolo, ci ha permesso di osservare che i contenuti di As, Ba, Be, Ca, Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Mg, Mn, Nd, Pr, Sb, Sm e Y nelle uve e nei suoli (estratti

con acetato di ammonio) sono significativamente correlati. A fini di tracciabilità, si è quindi sviluppato - attraverso la procedura razionale di Fig. 2 - un modello di regressione che permettesse di stimare il contenuto di elementi minerali nei suoli d'origine a partire da quello delle bacche. Il modello di tracciabilità proposto, verificato analizzando altri campioni di uva, ha correttamente attribuito alla giusta classe di suoli il 100% dei campioni e al giusto vigneto di origine 6 uve su 7, confondendo tra loro solo 2 siti molto vicini tra loro e dimostrando una buona capacità di tracciare geograficamente le uve (Bertoldi et al. 2010).

Interferenza dei trattamenti enologici. Come ricordato più dettagliatamente in Larcher et al. (2006) e nei lavori originali cui si fa riferimento in quell'articolo, grazie ad adeguati piani sperimentali si è trovato che: - l'uso di bentonite (1 g/L)

incrementa significativamente il contenuto di numerosi elementi tra cui Be, Ce, Gd, La, Nd, Pr, Tl, U e Y (ca. 4-10 volte) mentre determina un calo di Cu, K, Rb, Zn.

- L'uso di scorze di lievito (180-360 mg/L) determina diminuzioni significative di Ce, Cu, Fe, La, Sb, U, V e Y.

- L'aggiunta di tannino (200 mg/L) porta a incrementi significativi di La, Na, Sn, Pd, Pr e U (ca. 2-20 volte).

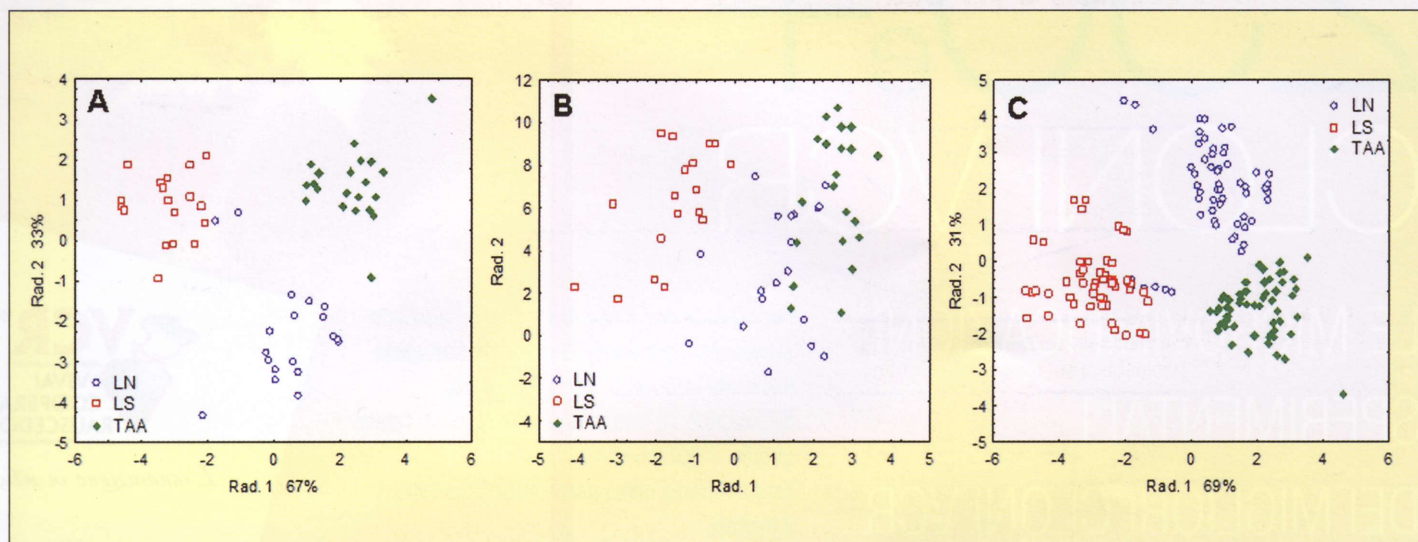
Più recentemente si è anche osservato (Tab. 1) che le gomme arabiche - alla dose d'uso ipotizzata di 500 mg/L - possono far aumentare significativamente i contenuti di La, Pr e Th (ca. 4-6 volte), contribuendo inoltre anche ad aumenti fino a 3 mg/L di sodio; la filtrazione del vino con farine fossili può invece far aumentare in particolare la concentrazione di Al, Ba, Cr, Na, Fe, Li e V e diminuire quella del Cu.

Tracciabilità dei vini

L'uso degli elementi minerali nella tracciabilità geografica dei vini ha già trovato da qualche tempo una sua diffusione e applicazione (Castiñeira Gómez et al. 2004 a,b), tuttavia - alla luce delle modificazioni compositive appena discusse - vi è da porsi la domanda di quanto l'uso dei coadiuvanti enologici, incidendo sul profilo compositivo di un vino, infici realmente la possibilità di tracciare i vini stessi.

Per rispondere, abbiamo utilizzato un dataset costituito dalla composizione minerale di 58 vini italiani prelevati al commercio e provenienti da due zone lombarde (LN e LS) e dal Trentino (TAA). Sulla base di tali dati era già stato possibile, attraverso un modello matematico (modello 1), tracciare correttamente i vini, ossia discriminarli e riattribuirli alle rispettive zone di origine nella quasi totalità dei casi (97%; Fig. 3A).

Partendo da questo dataset, le concentrazioni degli elementi minerali presenti nei

Fig. 3 - Analisi discriminante e riclassificazione dei vini

A: classificazione di 58 vini commerciali mediante modello 1. B: peggioramento della classificazione a seguito dell'introduzione della variabilità dovuta ai trattamenti enologici. C: riclassificazione di vini commerciali e "ricalcolati" sul modello 2 irrobustito

58 vini sono state ricalcolate simulando matematicamente l'applicazione casuale ad ogni vino di trattamenti con dosi variabili degli additivi e/o coadiuvanti sopra citati. Solo il 60% dei vini era ancora attribuito correttamente alla zona di origine utilizzando il modello 1 di tracciabilità precedentemente ottenuto (Fig. 3B). Tuttavia, lo sviluppo di un successivo modello (modello 2) "irrobustito" dall'utilizzo congiunto dei dati dei vini originali e dei dati ricalcolati introducendo la variabilità indotta dai trattamenti enologici permetteva nuovamente di ottenere, su un terzo gruppo di vini "ricalcolati", una riattribuzione corretta ben nel 95% dei campioni (Fig. 3C) (Nicolini et al. 2010).

In conclusione, quanto qui evidenziato ci rende ulteriormente convinti che lo studio dettagliato della composizione di suoli, uve e vini di una data tipologia e zona e la creazione di banche dati numericamente consistenti, possa realmente contribuire alla verifica della tracciabilità geografica non solo di prodotti primari come l'uva ma anche di prodotti trasformati e finiti come i vini. Questo, come possibile ulteriore mezzo di tutela dei consumatori e dei produttori di vini a denominazione.

Abstract

Microelements in the soil-vine-wine system and their use for geographical traceability.

The paper gives the main results of recent studies on the relationships between the content of over 50 mineral micro- and trace-elements in soil and the corresponding grapes, as well as in wine. In particular, changes during berry development and maturation and the distribution in berry skin, flesh and seeds are discussed, in addition to the effects of several winemaking treatments and additives. The authors confirm the role that elemental analysis can play - in certain conditions - in the geographical traceability of grapes and wines.

Riferimenti bibliografici

- Bertoldi D., Larcher R., Bertamini M., Otto S., Concheri G., Nicolini G. (2011). Accumulation and distribution pattern of macro- and microelements and trace elements in *Vitis vinifera* L. cv. Chardonnay berries. *J. Agric. Food Chem.*, 59, 7224-7236.
- Bertoldi D., Nicolini G., Larcher R., Bertamini M., Concheri G., Otto S. (2010).

L'analisi degli elementi minerali come strumento di tracciabilità delle uve. Atti III Convegno Nazionale di Viticoltura. San Michele all'Adige 5-9 luglio. *Italus hortus* (in stampa)

Castiñeira Gómez M.M., Feldmann I., Jakubowski N., Andersson J.T. (2004 a). Changes of the metal composition in German white wines through the winemaking process. A study of 63 elements by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, 52, 2953-2961.

Castiñeira Gómez M.M., Feldmann I., Jakubowski N., Andersson J.T. (2004 b). Classification of German white wines with certified brand of origin by multielement quantitation and pattern recognition techniques. *J. Agric. Food Chem.*, 52, 2962-2974.

Larcher R., Nicolini G., Pangrazzi P., Bontempo L., Russo S., Stocchetti R., Versini G., Magno F. (2006). Microelementi e vino. *Vignevini* 33(4):108-114.

Nicolini G., Bertoldi D., Roman T., Larcher R. (2010). Trazabilidad de los vinos basada en la composición mineral fina: repercusión de los tratamientos enológicos. In: *Atti VII Foro Mundial del Vino. Logroño (SP)*, ISBN: 978-84-8125-336-8. Trabajo 10.