



ASSOCIAZIONE ENOLOGI ENOTECNICI ITALIANI

ORGANIZZAZIONE NAZIONALE DI CATEGORIA
DEI TECNICI DEL SETTORE VITIVINICOLO

ASSOENOLOGI

COMPOSIZIONE DI BASE E PROFILO MINERALE DI SPUMANTI CLASSICI ITALIANI

Viene presentata la composizione di base ed il contenuto di micro-elementi ed elementi in tracce di circa 60 vini spumanti prodotti col metodo classico in Trentino, in Franciacorta ed in Oltrepò Pavese. Si evidenzia la possibilità di discriminare le zone di produzione in base alla composizione in microelementi ed elementi in tracce.

Giorgio Nicolini, Roberto Larcher, Luana Bontempo
Istituto Agrario, UO Enologia e Chimica Agraria S. Michele all'Adige (TN)

DOCUMENTO
TECNICO

G. Nicolini

Giorgio Nicolini
Roberto Larcher
Luana Bontempo

*Istituto Agrario, UO Enologia e
Chimica Agraria
S. Michele all'Adige (TN)*

COMPOSIZIONE DI BASE E PROFILO MINERALE DI SPUMANTI CLASSICI ITALIANI

Viene presentata la composizione di base ed il contenuto di micro-elementi ed elementi in tracce di circa 60 vini spumanti prodotti col metodo classico in Trentino, in Franciacorta ed in Oltrepò Pavese. Si evidenzia la possibilità di discriminare le zone di produzione in base alla composizione in microelementi ed elementi in tracce.

Introduzione

Nella caratterizzazione di un prodotto agro-alimentare viene posta una sempre maggior attenzione a quei parametri che possono costituire riscontro della zona di origine, considerata essere un valore aggiunto del prodotto in sé. Tra questi parametri, microelementi ed elementi in tracce vengono studiati con frequenza anche nel vino (Scarponi et al., 1982; Etievant et al., 1988; Herrero-Latorre e Medina, 1990; Lator-

re 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), benché parallelamente il loro ruolo tecnologico possa essere considerato spesso trascurabile. Tutto questo, ben al di là delle tradizionali verifiche di salubrità o di coerenza rispetto a dettati di natura tecnologica o a limiti di legge, ove esistenti, ma specificatamente proprio in un'ottica di tutela del consumatore e difesa del prodotto da indebiti

utilizzi di marchi o denominazioni; talvolta, anche come lungimirante scelta di autocontrollo dei produttori all'interno di Consorzi rispetto all'operato dei propri iscritti.

Il presente lavoro intende presentare, in forma più divulgativa e sintetica, quanto discusso in occasione del Simposio Internazionale "Spumante tradizionale e classico nel terzo millennio" tenutosi a S. Michele all'Adige il 27-28 Giugno 2003 sotto il patrocinio dell'O.I.V., ai

Tab. 1 - Contenuto minerale ($\mu\text{g/L}$) di vini spumanti ottenuti col "metodo classico" in tre zone spumantistiche italiane

Elementi	Min	Franciacorta (n=19)				Oltrepo' Pavese (n=18)					Min	Trentino (n=21)			
		25° perc.	Me-diana	75° perc.	Max	Min	25° perc.	Me-diana	75° perc.	Max		25° perc.	Me-diana	75° perc.	Max
ICP-OES															
Al (mg/L)	0,36	0,60	0,77	1,08	1,48	0,21	0,62	1,02	1,28	1,59	0,21	0,58	0,76	1,08	1,70
B (mg/L)	1,93	2,31	2,59	3,19	4,18	2,37	4,15	4,74	5,53	7,43	2,32	3,04	3,33	3,69	4,31
Ba	34,0	43,0	47,0	57,0	76,0	28,0	48,0	56,8	67,0	80,9	26,0	44,0	50,0	65,0	115
Ca (mg/L)	41,7	66,5	77,4	84,6	91,1	40,8	75,6	97,7	110	117	40,4	49,2	72,3	78,5	103
Cr	14,0	17,0	20,0	27,0	67,0	16,0	20,0	25,5	31,7	37,8	9,0	13,0	17,0	21,0	34,0
Cu (mg/L)	0,03	0,05	0,08	0,25	0,79	0,01	0,03	0,09	0,16	0,39	0,01	0,06	0,08	0,12	0,42
Fe (mg/L)	0,30	0,70	0,90	1,80	5,20	0,53	0,90	1,00	1,40	4,70	0,30	0,70	1,10	1,40	4,00
K (mg/L)	400	440	479	565	689	300	439	493	590	711	354	450	560	576	984
Mg (mg/L)	51,4	62,4	68,2	74,4	80,4	45,3	70,5	74,0	76,4	84,4	54,6	67,6	69,4	71,3	85,9
Mn (mg/L)	0,60	0,85	1,02	1,19	1,36	0,38	0,67	0,97	1,16	1,69	0,44	0,85	0,89	1,06	1,28
Na (mg/L)	4,2	9,7	10,6	16,4	28,9	12,0	19,1	23,3	38,4	43,4	3,6	9,7	12,2	15,5	22,1
Ni	10,0	19,0	24,0	28,0	59,0	18,0	29,0	34,0	42,8	47,4	13,0	17,0	19,0	25,0	39,0
Pb	6,0	14,0	32,0	52,0	158	12,0	19,0	26,9	42,9	172	7,0	14,0	16,0	31,0	73,0
Rb (mg/L)	1,24	1,62	1,81	2,72	7,68	1,78	2,48	2,71	2,93	4,40	0,72	1,04	1,41	1,89	2,50
Sn	81,0	92,0	98,0	104	149	83,0	105	108	123	135	90,0	98,0	101	103	115
Sr	138	149	209	239	559	275	689	844	966	1870	91	123	149	186	291
V	<	5,0	19,0	28,0	109	9,0	21,5	35,4	72,0	128	<	12,0	27,0	70,0	307
Zn (mg/L)	0,29	0,38	0,54	0,60	1,20	0,05	0,53	0,72	0,93	1,10	0,22	0,46	0,50	0,58	0,79
ICP-MS															
As	1,90	3,65	7,42	10,5	18,7	3,82	5,68	8,15	10,3	21,0	4,01	5,08	8,02	22,2	31,0
Cd	0,12	0,29	0,53	0,70	1,64	<	0,23	0,42	0,46	2,09	0,23	0,31	0,40	0,45	1,20
Ce	<	0,28	0,52	0,85	6,45	<	0,12	0,35	1,52	6,13	<	0,13	0,88	1,33	5,32
Cs	2,27	3,61	5,51	7,23	105	<	1,70	3,60	5,19	8,76	0,71	3,23	4,13	5,92	10,12
Ga	1,54	1,94	2,22	2,97	4,29	1,44	2,52	2,93	3,52	4,28	1,60	2,11	2,56	3,37	6,13
Li	2,2	3,2	4,2	6,0	33,1	12,5	25,3	35,4	43,5	77,2	3,5	7,3	8,4	13,0	24,8
Mo	0,68	1,61	2,38	3,27	10,28	2,40	3,71	4,92	10,7	13,1	1,48	2,13	4,02	13,6	28,9
Nb	0,13	0,16	0,17	0,25	0,33	0,18	0,31	0,40	0,66	1,35	0,12	0,18	0,19	0,44	3,30
Sb	0,81	1,32	2,16	3,58	9,07	0,56	1,37	1,72	2,23	6,34	0,95	1,16	1,80	2,54	6,68
Te	<	0,23	0,29	0,36	1,15	0,29	0,37	0,44	0,62	0,84	0,15	0,28	0,32	0,44	0,64
Ti	2,71	5,10	7,07	9,72	39,9	3,33	16,4	22,2	30,7	53,4	3,50	5,72	7,81	24,8	38,7
W	0,72	1,64	3,47	6,22	19,4	2,54	4,13	7,96	11,7	20,2	1,85	4,10	8,07	25,5	46,3
Y	0,08	0,17	0,30	0,66	2,52	0,08	0,23	0,42	0,67	2,24	0,05	0,21	0,41	0,73	2,20
Zr	2,79	4,17	5,95	8,42	14,4	1,59	2,78	4,06	6,63	8,15	4,44	6,20	7,52	15,0	19,4

Sono riportati solo gli elementi presenti in concentrazione superiore ai rispettivi detection limits in almeno 52 dei 58 campioni analizzati; < = inferiore al detection limits.

cui Atti si rimanda (a breve su www.ismaa.it) per eventuali ulteriori riferimenti bibliografici circa il ruolo tecnologico, salutistico e discriminatorio dei singoli elementi nonché per la descrizione delle procedure analitiche utilizzate (ICP-OES e ICP-MS).

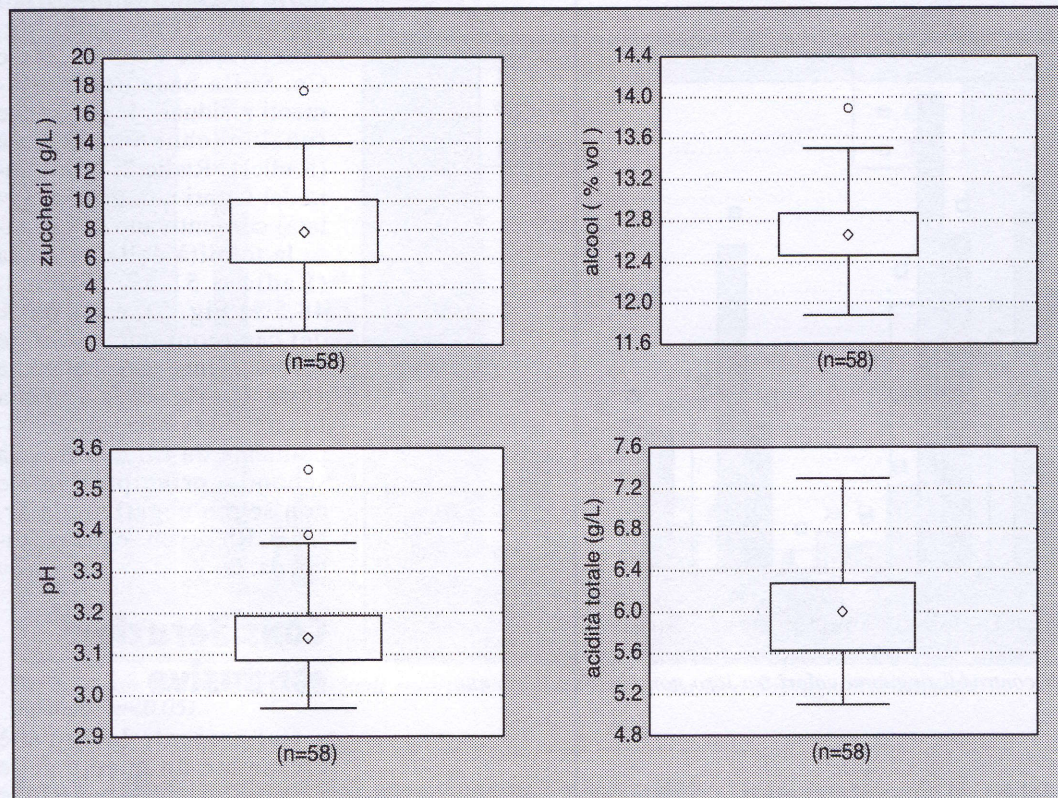
Per la presente indagine sono stati analizzati 58 campioni commerciali di vini spumanti ottenuti con il metodo classico in Trentino

(TN, n=21), Franciacorta (FR, n=19) ed Oltrepò Pavese (OP, n=18).

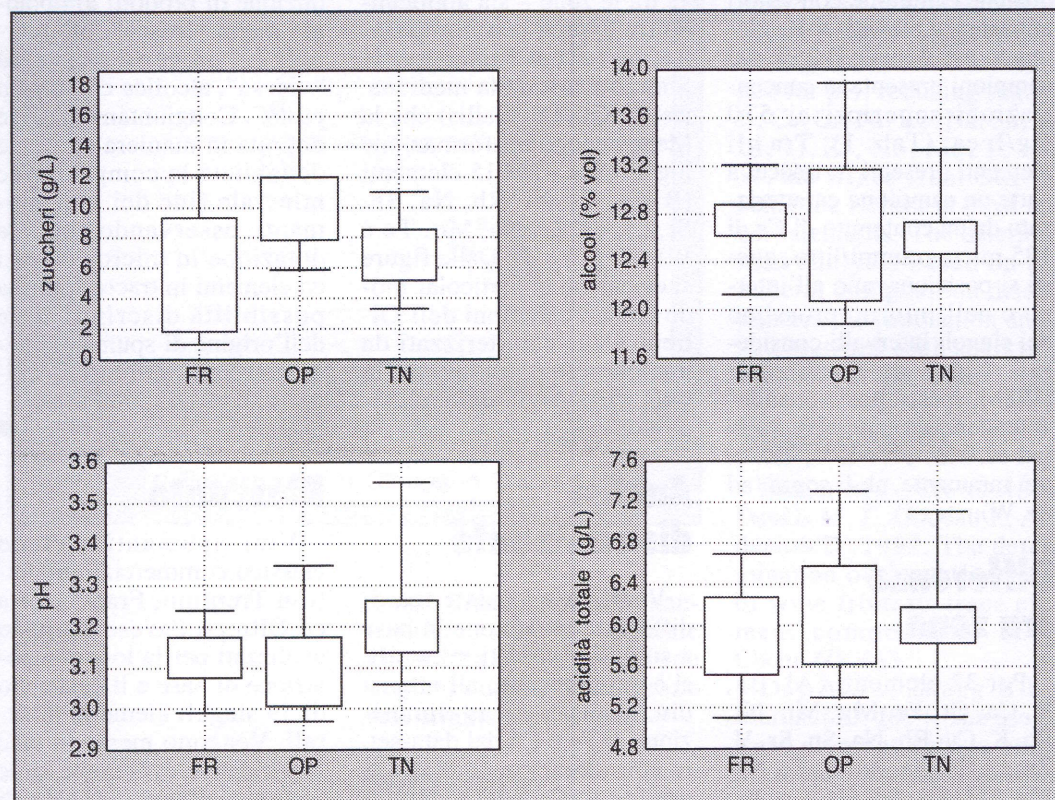
Composizione di base degli spumanti

Relativamente ai parametri di base - pH; acidità totale, g/L come acido tartarico; titolo alcolometrico volumico effettivo, % vol; zuccheri riduttori, g/L, dopo inversione -, i valori di acidità variava-

no tra 5.10 e 7.30 g/L, quelli del pH tra 2.97 e 3.55, il grado alcolico tra 11.88 e 13.89 % vol, e gli zuccheri tra 1.00 e 17.70 g/L (Fig. 1). Il fatto che il 25 % degli spumanti avesse una gradazione alcolica al di sopra dei 12.9 % vol, ed acidità titolabile al di sotto dei 5.60 g/L sembra essere frutto di una precisa volontà di diversi produttori di perseguire tipologie di prodotto diverse da quelle tradizionali, con spumanti più

Fig. 1 - Distribuzione dei valori dei parametri di composizione di base degli spumanti analizzati (n=58)

I box rappresentano, dal basso verso l'alto, il 25° percentile, la mediana ed il 75° percentile. Le barre di errore rappresentano i valori minimi e massimi non-outlier; gli outlier sono segnati con un cerchio.

Fig. 2 - Distribuzione dei valori dei parametri di composizione di base degli spumanti distinti per zona di origine

I box rappresentano, dal basso verso l'alto, il 25° percentile, la mediana ed il 75° percentile. Le barre di errore rappresentano i valori minimi e massimi.

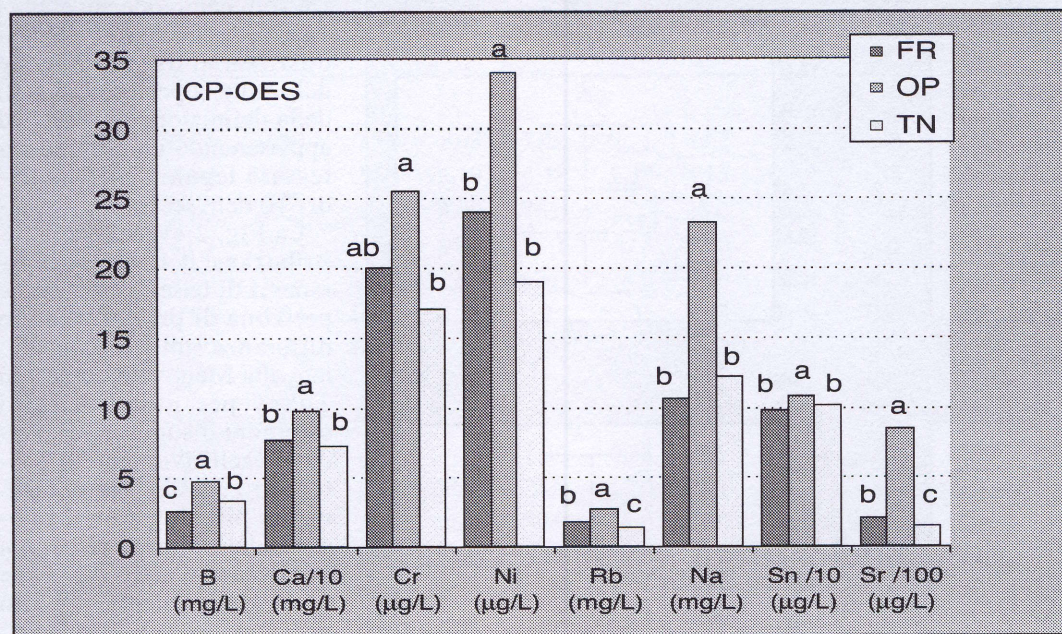
strutturati e "vinosi", meno "freschi", destinati ad un consumo da "tutto pasto". Un solo campione superava i 14 g/L di zuccheri, collocandosi ben al di sopra anche del limite superiore (15 g/L) della definizione di "brut" ed appartenendo quindi alla categoria legale degli "extra-dry" o dei "secchi".

La Fig. 2 evidenzia la distribuzione dei valori dei parametri di base distintamente per zona di produzione. Le differenze statistiche - valutate alla Manova e col test di Tukey per numerosità di campioni disuguale - riguardano esclusivamente il contenuto zuccherino, decisamente più elevato nei campioni dell'Oltrepò rispetto a quello delle altre due zone ($p < 0.01$), ed il pH, più alto nei campioni del Trentino rispetto a quello dell'Oltrepò ($p < 0.01$) e della Franciacorta ($p < 0.05$).

Microelementi ed elementi in tracce

I contenuti di 19 elementi minerali (Al, B, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Sn, Sr, V e Zn) sono stati quantificati per ICP-OES, mentre quelli di altri 40 elementi (Ag, As, Au, Be, Cd, Ce, Cs, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, Ir, La, Li, Lu, Mo, Nb, Nd, Pd, Pr, Pt, Re, Ru, Sb, Sm, Ta, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, W, Y, Yb, Zr) sono stati analizzati per ICP-MS. Nessuno degli spumanti analizzati ha mostrato contenuti quantificabili di Ru, Hf, Pr, Ir e Pt. 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 bórico; Cd, 0.01mg/L; Na, 60 mg/L eccedenti i cloruri - i contenuti misurati sono risultati essere sempre ampiamente entro tali limiti; nel caso del Pb, un paio di campioni hanno mostrato comunque contenuti superiori ai 150 microgrammi/litro (Tabella 1). Relativamente ai limiti "tecnologici" del Cu e

Fig. 3 - Composizione minerale di vini spumanti di diversa origine (FR = Franciacorta; TN = Trentino; OP = Oltrepò Pavese). Vengono riportati i valori delle mediane



Per lo stesso elemento, lettere uguali contraddistinguono valori tra loro non significativamente differenti ($p < 0.05$)

del Fe, si sono osservati rispettivamente 12 campioni superiori agli 0.2 mg/L e 7 campioni superiori ai 2 mg/L, situazione forse non del tutto ottimale. Analogamente, è stato osservato qualche campione con tenori abbastanza elevati di K, elemento per il quale il 25% dei campioni presentava concentrazioni superiori ai 570 mg/L ca. (Tab. 1). Tra gli elementi presenti in tracce, a parte un campione caratterizzato da un contenuto di Cs di 105 microgrammi/litro, questi si posizionavano all'interno o nell'intorno prossimo dei singoli intervalli considerati tipici da Eschnauer [1986], spesso posizionandosi tendenzialmente al di sotto (ad es. Mn, Cr, Ni, V, Ti), o, più raramente, al di sopra (ad es. W).

Differenze tra zone

Per 32 elementi (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) la concentrazione misurata era al di sopra dei rispettivi

limiti di rilevabilità in almeno 52 dei 58 campioni analizzati, e sulla base di questi elementi sono state indagate le differenze per zona di produzione. In tal senso sono emerse differenze significative tra le zone - sia applicando tre diversi test non parametrici (test di Kolmogorov-Smirnov, test della mediana, test di Kruskal-Wallis) che la Manova dopo trasformazione logaritmica - per 15 elementi (B, Ca, Cr, Ni, Rb, Na, Sn, Sr, Li, Ti, Zr, Nb, Mo, Te e W) (Figg. 3 e 4). Dalle figure si evidenzia in particolare modo come i campioni dell'Oltrepò siano caratterizzati da una elevata presenza della gran parte degli elementi riportati.

Analisi discriminante

Verificata l'esistenza di differenze tra le zone in base a singoli elementi minerali, si è poi proceduto all'analisi discriminante previa eliminazione di Fe e Cu dal data-set, in considerazione della loro origine fortemente tecnologica, e trasformazione logaritmica dei dati degli altri 30

elementi minerali. L'analisi stepwise ha permesso di ridurre ulteriormente a 21 gli elementi, eliminando Mg, Mn, Ni, Na, V, Ti, Y, Mo e Cs. Sulla base dei 21 elementi residui, le prime due funzioni canoniche create (Radic 1, Radic 2; la struttura dei fattori non viene riportata) consentivano di spiegare la totalità della varianza (Radic1, 51.5%; Radic2, 48.5%; Fig. 5), ed il 100% dei campioni poteva essere correttamente riattribuito alla zona di origine. 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.

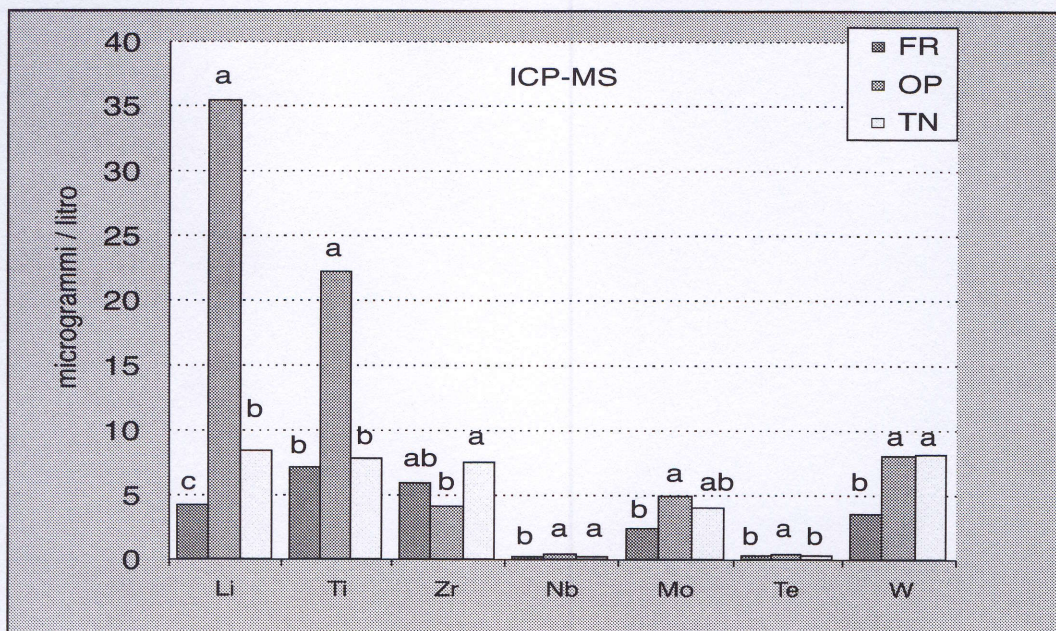
Considerazioni conclusive

Col presente lavoro si è presentato un quadro delle principali caratteristiche compositive di base dei vini spumanti di tre delle più importanti zone della spumantistica classica nazionale, mettendo in luce anche una significativa tendenza alla produzione di prodotti di tipologia meno "fresca", più morbida, in un certo senso più "vinosa", alcolica e "da tutto pasto". Congiuntamente, si è definita in maniera precisa e dettagliata la composizione minerale fine dei vini spumanti, osservando come la dotazione in microelementi ed elementi in tracce fornisca possibilità discriminative dell'origine di spumanti ottenuti in Trentino, in Franciacorta ed in Oltrepò Pavese. ■

Riassunto

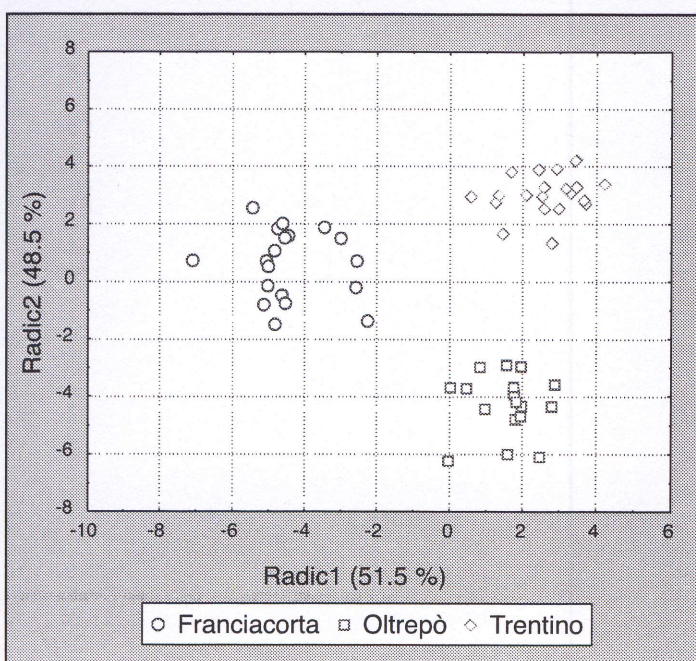
Vini spumanti metodo classico commerciali prodotti in Trentino, Franciacorta ed Oltrepò Pavese vengono analizzati per la loro composizione di base e il contenuto di 59 singoli elementi minerali. Vengono messe in luce significative differenze tra le zone sia in termini di pH e di contenuto zuccherino, che nei contenuti di singoli ele-

Fig. 4 - Composizione minerale di vini spumanti di diversa origine (FR= Franciacorta; TN= Trentino; OP = Oltrepò Pavese). Vengono riportati i valori delle mediane



Per lo stesso elemento, lettere uguali contraddistinguono valori tra loro non significativamente differenti ($p < 0.05$).

Fig. 5 - Distribuzione dei campioni sul piano delle 2 funzioni canoniche



menti. L'analisi discriminante su base minerale consente un'ottima differenziazione degli spumanti in funzione dell'origine territoriale.

Summary

Basic composition and the mineral profile of Ita-

lian "classic method" sparkling wines. "Classic method" sparkling wines from Trentino, Franciacorta and Oltrepò Pavese are investigated for their basic composition and the content of micro- and trace-elements. Significant differences among zones were ascertained for pH, reducing sugars, 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 mineral elements. The discriminant analysis based on the mineral composition discriminates the production areas and ascribes each sparkling wine to its right area.

Bibliografia

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: 443.
Day M.P., Zhang B.L., Martin G.J. 1994. The use of trace element data to complement stable isotope methods in the characterisation of grape musts. *Am. J. Enol. Vitic.* 45: 79.

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.

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.

Greenough J.D., Longrich 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.

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: 147.

Horn P., Schaaf P., Holbach B., Hölzl S., Eschnauer H. 1993. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from rock and soil into vine and wine. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 196: 407.

Larcher R., Nicolini G., Pangrazzi P. 2003. Isotope Ratios of Lead in Italian Wines by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, (in stampa).

Latorre M. J., García-Jares C., Medina B. and 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: 1451.

Scarponi G., Moret I., Capodaglio G., Cescon P. 1982. Multiple discriminant analysis in the analytical differentiation of Venetian wines. 3. A reevaluation with addition of data from samples of 1979 vintage Prosecco wine. *J. Agric. Food Chem.* 30: 1135.