

RIVISTA
DI VITICOLTURA
E DI ENOLOGIA

2/3

2002

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
C. Delfini
E. Egger
M. Feuillat
M. Fregoni
A. Gandini
A. Garcia De Lujan
F. Iacono
C. Intriери
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

Indagine sulla composizione in anioni inorganici di mosti e vini

Survey of the inorganic anion composition of grape juices and wines

G. Nicolini*, R. Larcher, M. Fiorini'

U.O. Enologia e Chimica Agraria, Istituto Agrario, v. Mach, 1 - 38010 S. Michele all'Adige (43), Italia

'Corso di Studi Superiori in Viticoltura e Enologia, v. Mach, 1 - 38010 S. Michele all'Adige (Trento), Italia

*Autore cui inviare eventuali comunicazioni

(ricevuto il 18.02.02, accettato il 04.03.02)

Riassunto

Il contenuto di alcuni anioni inorganici in 621 vini a DOC e IGT esportati dal Trentino - Alto Adige è stato quantificato per cromatografia ionica. Per i cloruri (espressi come NaCl) la media è stata di 27.7 ± 20.8 mg/L, con minimo di 3.8 mg/L e massimo di 152 mg/L; per i solfati (espressi come K_2SO_4) la media è risultata essere di 492 ± 162 mg/L, con minimo 176 mg/L e massimo 1003 mg/L, mentre per i fosfati (espressi come PO_4^{3-}) la media è stata di 361 ± 138 mg/L, con minimo 116 mg/L e massimo 1110 mg/L. Tutti i valori erano negli intervalli considerati come normali in letteratura. Mediamente, i vini rossi avevano circa il doppio di cloruri dei bianchi, il 49% in più di solfati ed il 43% in più di fosfati. Cloruri e solfati sono risultati significativamente inferiori nei vini Pinot grigio e Chardonnay altoatesini rispetto a quelli trentini.

Sono stati analizzati anche 325 mosti ottenuti in condizioni di pressatura standardizzate da uve mature di 10 varietà bianche ed 11 rosse raccolte in 233 vigneti a DOC del Trentino. I tenori medi registrati per i mosti (cloruri: media 19.9 ± 9.1 mg/L, min. 4.1 mg/L, max 55.8 mg/L; fosfati: media 257 ± 93 mg/L, min. 42 mg/L, max 598 mg/L; solfati: media 242 ± 67 mg/L, min. 92 mg/L, max 547 mg/L) sono più bassi di quelli osservati per i vini. L'anno è risultato essere una forte fonte di variazione, il 2000 si caratterizzava per i cloruri più elevati, mentre il 1999 si differenziava per i valori limitati dei fosfati. Misurati su 170 campioni di mosti, i nitrati avevano contenuti medi di 3.61 ± 3.16 mg/L e massimo 16.4 mg/L.

Su mosti di 395 uve Chardonnay e Merlot, raccolte a successivi gradi di maturazione in 83 appezzamenti nell'arco di 3 anni, si sono osservate correlazioni significative per gli anioni rispetto al °Brix. Tali correlazioni erano coerenti in ciascuna varietà e per le diverse annate, con pendenze negative per i cloruri e positive per fosfati e solfati.

Summary

Sulphate, chloride and phosphate contents were measured by ionic chromatography in 621 DOC and IGT wines exported from Trentino-Alto Adige. Chloride (as NaCl) averaged 27.7 ± 20.8 mg/L, with minimum and maximum values of 3.8 mg/L and 152 mg/L, respectively. Sulphate (as K_2SO_4) averaged 492 ± 162 mg/L, with minimum and maximum values of 176 mg/L and 1003 mg/L, respectively. Pho-

sphate (as PO_4^{3-}) averaged 361 ± 138 mg/L, with minimum and maximum of 116 mg/L and 1110 mg/L, respectively. All values were within the range considered as normal in literature. Compared to white wines, reds had mean content of chloride roughly twice, 49% more sulphate and 43% more phosphate. Pinot gris and Chardonnay wines from Alto Adige, compared to those from Trentino, had significantly lower amounts of chloride and sulphate.

Juices ($n=325$) achieved by direct pressing from ripe grapes of 10 white and 11 red varieties harvested in 233 vineyards for DOC wines were analysed too. The mean levels measured in juices (chloride: mean 19.9 ± 9.1 mg/L, min. 4.1 mg/L, max. 55.8 mg/L; phosphate: mean 257 ± 93 mg/L, min. 42 mg/L, max. 598 mg/L; sulphate: mean 242 ± 67 mg/L, min. 92 mg/L, max. 547 mg/L) were lower than those recorded in wines. Vintage year was an important source of variance; 2000 had higher chloride, while 1999 had lowest phosphate. Nitrate measured at ripeness in 170 juice samples averaged 3.61 ± 3.16 mg/L, with maximum 16.4 mg/L.

Computed on juices of 395 Chardonnay and Merlot grapes harvested at increasing ripeness in 83 vineyards in 3 years, significant correlations versus °Brix were observed for chloride, negative, and phosphate and sulphate, positive.

Parole chiave: solfati, cloruri, fosfati, nitrati, uva, maturazione, vino

Key words: sulphate, chloride, phosphate, nitrate, grape, ripeness, wine

Introduzione

La fonte principale di solfati nei mosti e nei vini è sicuramente rappresentata dal terreno da cui sono direttamente assorbiti [Currle et al., 1983]. Ough e Amerine [1988], riassumendo precedenti lavori di diversi autori relativi a vini di 15 differenti Paesi, riportano concentrazioni di solfati, espressi come solfato di potassio, variabili da 70 mg/L a 4.39 g/L. Flak e Schaber [1989] hanno trovato nei vini austriaci valori estremi oscillanti da ca. 200 mg/L a ca. 1300 mg/L, ma con le concentrazioni più frequenti sui 500-800 mg/L e con tenori più elevati per i vini a maggiore grado di maturazione. Leske et al., [1997], indagando mosti australiani, hanno osservato valori medi di 260 mg/L, con marcate differenze tra le zone di origine delle uve, con medie varianti tra 157 mg/L e 393 mg/L e massimo a 1197 mg/L. Lemperle e Lay [1989], riportando un lavoro di Zee et al. [1983] relativo ad un'indagine su vini da 7 differenti Paesi, indicano valori di solfati espressi come SO_4^{2-} variabili da 30 a 2200 mg/L, con livelli riferiti a produzioni tedesche tra i 160 ed i 400 mg/L. Incrementi di solfati possono derivare dalle aggiunte di attivatori di fermentazione sotto forma di solfato ammonico o da un'antica pratica di acidificazione, la gessatura, oggi consentita solo per la produzione dello Jerez [De Rosa, 1987]. Altri incrementi significativi di solfati possono derivare dall'ossidazione dell'anidride solforosa, più consistente nelle botti di legno [Ribéreau-Gayon et al., 1988], o da aggiunte illegali di acido solforico.

I tenori di fosfati dei vini, senza alcuna relazione tra il livello dei primi e la qualità dei secondi, variano solitamente tra i 50 ed i 900 mg/L (come PO_4) [Ough e Ame-

rine, 1988], con concentrazioni più basse nei bianchi rispetto ai rossi [Ough e Amerine, 1988; Zee et al., 1983]. Garoglio [1980] riporta per i primi concentrazioni di 0.07-0.5 g/L e per i vini rossi di 0.15-1 g/L. Flak e Schaber [1989] non hanno trovato in vini austriaci differenze significative né in relazione alla tipologia di terreno delle diverse zone di produzione, né in relazione al tipo di portinnesto utilizzato. La dislocazione nelle diverse parti dell'acino ha invece un ruolo significativo ed un diverso peso nel condizionare il tenore finale di fosfati nei vini. Infatti, la polpa, che rappresenta ca. l'85% del peso della bacca, contribuisce al contenuto totale dei fosfati per ca. il 62%, mentre i vinaccioli, che costituiscono solamente il 2.5% in peso, contribuiscono per oltre il 20% [Wucherpfennig e Chen Hsueh-err, 1983]. Oltre al terreno, fonte principale, e relative concimazioni, altra fonte dei fosfati sono gli attivanti di fermentazione, ad es. fosfato biammonico. Eccessi di fosfato sono all'origine di uno degli intorbidamenti classici dell'enologia, la casse fosfato-ferrica.

Come già visto per i solfati, anche il livello naturale dei cloruri nei vini è dipendente dalla zona di origine delle uve. Problemi sorti nell'ambito di transazioni commerciali relative a vini prodotti in zone costiere o dove l'irrigazione è effettuata con acque salmastre o da particolari aree extra-europee hanno costretto in anni anche relativamente recenti a discutere in ambito OIV [Salaha-Moutsopoulou e Voudouri-Tsoukala, 1991] circa i limiti definiti dalle regolamentazioni internazionali e oggi fissati per l'Italia dall'art. 23 del D.P.R. 162/1965. Tale limite è di 0.5 g/L di cloruri espressi come cloruro di sodio, fatta eccezione per il vino marsala, i vini liquorosi e le mistelle per i quali il limite è elevato ad 1 g/L. Solitamente i livelli naturali di cloruro di sodio nei vini oscillano, in areali europei, tra i 20 mg/L ed i 200 mg/L; tuttavia, in zone siccitose ad es. della Spagna [Ough e Amerine, 1988] o nelle isole della Grecia, magari anche in relazione a fasi di appassimento [Salaha-Moutsopoulou e Voudouri-Tsoukala, 1991] o in aree viticole dell'Australia [Leske et al., 1997] si possono osservare livelli decisamente più elevati, anche di 1800 mg/L circa. Secondo Wurzinger et al. [1992], vini austriaci genuini da tavola, ossia ottenuti da uve a relativamente basso grado di maturazione, presentano tenori di cloruri inferiori ai 50 mg/L, mentre per vini "mit Praedikat", ossia derivati da uve ad un maggior grado di maturazione rispetto ai vini da tavola, gli stessi autori si aspettano di trovare livelli di cloruri più elevati ma comunque non superiori ai 60 mg/L. Essi hanno però osservato la tendenza a livelli di cloruri più elevati in vini della "burgenländischen Seewinkels", in relazione alla natura salina dei terreni e della falda freatica. Savino et al. [1994] hanno osservato che l'uso di acque salmastre per l'irrigazione può determinare addirittura l'apparente contraddizione di vini che, prodotti nell'entroterra, evidenziano una maggior presenza di cloruri rispetto a quelli provenienti da zone costiere. Oltre che in relazione alle maggiori pressioni di esercizio durante la pressatura o alle fasi di macerazione come nel caso dei vini rossi [Salaha-Moutsopoulou e Voudouri-Tsoukala, 1991], incrementi di cloruri possono essere determinati anche da interventi acidificanti fraudolenti con acido cloridrico, o da aggiunte di sale per aumentare l'estratto secco e la percezione di sapidità, o per accelerare la chiarificazione dopo il collaggio, o in relazione a trattamenti con resine a scambio ionico.

Rispetto alle indagini finalizzate alla caratterizzazione fine (es. polifenoli, aromi), alla tracciabilità dell'origine (es. microelementi, isotopi) o alla salubrità/tossicità del

prodotto (es. polifenoli, metalli pesanti, tossine), gli studi sulla composizione in anioni inorganici - cloruri, solfati, fosfati e nitrati – sono oggi meno frequenti. Tuttavia, l'assenza di informazioni aggiornate circa i tenori di questi anioni in vini di origine o commercializzati dal Trentino Alto Adige, ma anche circa i livelli di tali composti nelle uve alla raccolta e nel corso della loro maturazione giustificano l'indagine condotta attraverso il presente lavoro.

Materiali e metodi

Campioni di vini commerciali

Sono stati analizzati 621 campioni di vino commercializzati con destinazione extra-europea da aziende della Regione Trentino-Alto Adige. La Tab. 1 riporta la distribuzione dei campioni tra vini a DOC delle due Province, Trento e Bolzano, o sotto il nome di Indicazioni Geografiche Tipiche che insistono, benché non esclusivamente, sul territorio regionale.

Campioni di uve "tecnologicamente mature"

Da una banca dati di ca. 1200 campioni di uve - raccolte con frequenza diversa nell'arco dell'ultimo mese di maturazione nelle vendemmie 1999, 2000 e 2001 - sono stati selezionati 325 campioni di uve "tecnologicamente mature". Queste afferivano a 233 vigneti a DOC della provincia di Trento ed appartenevano, rappresentando a grandi linee nella distribuzione campionaria la produzione trentina, a 10 varietà bianche (Chardonnay, numero campioni =68; Manzoni bianco, n=3; Moscato giallo, n=1; Mueller-Thurgau, n=14; Nosiola, n=21; Pinot bianco, n=2; Pinot grigio, n=29; Riesling renano, n=3; Sauvignon blanc, n=5; Traminer aromatico n=3) ed 11 rosse (Cabernet s., n=33; Cabernet franc, n=1; Enantio, n=18; Lagrein, n=15; Merlot, n=44; Marzemino, n=16; Pinot nero, n=11; Rebo, n=4; Schiava, n=14; Syrah, n=4; Teroldego, n=16). Sono state considerate "tecnologicamente mature" le uve campionate in pieno campo nell'intervallo dei sette giorni antecedenti la raccolta realmente effettuata dall'azienda nei cui appezzamenti è stato realizzato il campionamento. Per le uve Chardonnay e Teroldego si è considerata anche la raccolta effettuata rispettivamente come base-spumante e per la produzione di vino novello.

Tab. 1: Distribuzione dei campioni di vino ripartiti per origine territoriale e per denominazione.

(Legenda: *=varie DOC altoatesine; **=varie DOC trentine; ***=Indicazione Geografica Tipica)

Tab. 1: *Distribution of the wine samples according to their origin and denomination.*

(Legenda: *=several DOCs from Alto Adige; **=several DOCs from Trentino; ***=table wines defined with several "Indicazione Geografica Tipica")

	DOC-A*	DOC-T**	IGT***	Somma / Sum
Bianchi / White wines (§)	248	127	63	438
Rossi / Red wines	53	104	26	183
totale / total	301	231	89	621

Campioni di uve in maturazione

L'evoluzione degli anioni nel corso della maturazione è stata studiata su 395 campioni di uve Chardonnay e Merlot, varietà per le quali si disponeva del maggior numero di campioni e di appezzamenti distribuiti, in modo rappresentativo del territorio, nei tre anni di indagine. Sono stati scelti appezzamenti nei quali fossero stati effettuati almeno 3 campionamenti successivi, per un totale di 52 appezzamenti di Chardonnay (1999=20, 2000=18, 2001=14) e 31 appezzamenti di Merlot (1999=9, 2000=8, 2001=14).

Preparazione dei campioni di uva.

Ogni campione, costituito da 10 grappoli di uva sana, è stato pesato e successivamente pressato con pressa ad acqua a 2.5 bar (mod.: Para Press - Paul Arauner G.m.b.H., Wörthstraße 34/36, D-97306 Kitzingen/Main).

Metodiche analitiche

Il °Brix è stato misurato con rifrattometro RFM81, BS Precision Instruments (Bellingham & Stanley Ltd., Tunbridge Wells, Kent TN 2 3EY), sui mosti grossolanamente illimpiditi su cotone. Solfati (mg/L, espressi come K_2SO_4), cloruri (mg/L, come NaCl), fosfati (mg/L, come PO_4^{--}) e nitrati (mg/L NO_3^-) sono stati misurati su mosti e vini filtrati a 0.22 mm in conduttimetria soppressa con cromatografo ionico Dionex DX-120 (Dionex Corporation, Sunnyvale, California 94088) controllato dal Software Peaknet 5.1 ed equipaggiato con colonna analitica PAX-100, pre-colonna AG 10 Dionex ed autocampionatore AS 40. L'eluente era una soluzione Na carbonato/Na bicarbonato (7.3/3.7 mM).

La ripetibilità (r) della metodica, valutata secondo quanto proposto dalla Sottocommissione OIV d'Unificazione dei Metodi d'Analisi e di Valutazione dei Vini per la validazione di una metodica analitica, è stata calcolata secondo la formula " $r = 2.8 S_r$ ", dove " S_r " è lo scarto tipo della ripetibilità ricavato con la formula seguente,

$$S_r = \left(\frac{1}{2q} \sum_{i=1}^q w_i^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

in cui "q" è il numero dei campioni analizzati in doppio e "wi" le differenze assolute tra i campioni analizzati in doppio.

Elaborazioni statistiche

Elaborazioni statistiche e grafici sono stati realizzati con le procedure del pacchetto software STATISTICA™ per Windows, v. 5.1, 1997 (StatSoft, Inc., Tulsa, OK, USA).

Nei box plot, detto H l'intervallo tra il 25° ed il 75° percentile, sono definiti "outlier" quei campioni per i quali i contenuti di un dato elemento sono al di sotto del 25° percentile o al di sopra del 75° percentile di 1.5 volte il valore di H. Analogamente, sono definiti "estremi" i campioni rispetto a 3 volte il valore di H.

Risultati e discussione

Ripetibilità della metodica analitica

E' stata misurata analizzando in doppio il contenuto di 37 vini e 27 mosti naturali. Esprime la differenza minima tra due misure affinché queste possano essere considerate diverse con una probabilità del 95%. La ripetibilità per i mosti è stata di:

- 1.66 e 4.20 mg/L per i cloruri, in un range di concentrazione rispettivamente di 4÷12 e 12÷25 mg/L,
- 14.9 e 28.9 mg/L per i fosfati, nei range di 150÷250 e 250÷400 mg/L,
- 12.9 e 22.7 mg/L per i solfati, nei range di 70÷160 e 160÷250 mg/L.

I valori di ripetibilità per i vini sono stati di:

- 1.84 e 1.93 mg/L per i cloruri, nei range di 12÷20 e 20÷60 mg/L rispettivamente,
- 5.71 e 5.96 mg/L per i fosfati, nei range di 200÷300 e 300÷550 mg/L,
- 20.5 e 25.5 mg/L per i solfati, nei range di 280÷420 e 420÷650 mg/L.

Vini commerciali

Si riportano in Fig. 1 gli istogrammi di frequenza dei contenuti di anioni inorganici espressi per la totalità dei campioni. Le classi di frequenza più rappresentate, ciascuna costituente più del 20% della popolazione campionaria, sono quelle da 10.1 a 20 mg/L e da 20.1 a 30 mg/L per i cloruri, quelle da 301 a 400 mg/L e da 401 a 500 mg/L per i solfati e quelle da 201 a 300 mg/L e da 301 a 400 mg/L per i fosfati. Gli anioni inorganici hanno mostrato tra loro correlazioni altamente significative e di segno positivo (cloruri vs. solfati: $r = 0.535$; cloruri vs. fosfati: $r = 0.272$; solfati vs. fosfati: $r = 0.381$).

Alcune semplici statistiche di distribuzione sono riportate in Tab. 2, computate sia per la totalità dei campioni che per categorie di colore dei vini o di denominazione. I valori relativi alla totalità dei campioni regionali analizzati per i cloruri sono del tutto comparabili con quelli riportati in bibliografia per vini centro-europei, mediamente più elevati rispetto a vini rossi piemontesi e molto al di sotto delle concentrazioni riportate per vini spagnoli, australiani o di particolari aree greche o di zone caldo-aride del centro e sud America e [Kotakis e Kotakis, 1972; Ough e Amerine, 1988; Ubigli et al., 1991; Wurzingher et al., 1992; Kaufmann, 1996]. I tenori dei fosfati sono in intervalli di tipicità per il vino, con concentrazioni medie che si collocano nella fascia medio-alta dei valori riportati da Ough e Amerine [1988] e comparabili a quanto riportato da Flak e Schaber [1989] per vini austriaci. Analogamente, anche i solfati dei vini regionali sono nei range di normalità. Si conferma (Fig. 2) come tra vini bianchi e vini rossi le differenze di composizione per tutti e tre i parametri analitici, valutate attraverso il test HSD (Honest Significant Difference) di Tukey per N diseguali, siano statisticamente altamente significative ($p < 0.0000$), con i livelli dei rossi più elevati rispetto a quelli dei bianchi [Garoglio, 1980; Ough e Amerine, 1988; Salaha-Moutsopoulou e Voudouri-Tsoukala, 1991], quest'ultima categoria comprendendo anche i vini spumanti. La composizione dei vini spumanti, tutti

afferenti alla DOC Trento e come tali essenzialmente a base Chardonnay, è enucleata dai dati delle tabelle precedenti e riportata in Tab. 3. I dati relativi ai vini Trento DOC sostanzialmente non differiscono nella loro composizione dal quadro degli altri vini bianchi. Tuttavia, limitando il confronto con i vini Chardonnay tranquilli del Trentino, gli spumanti Trento DOC presentavano un tenore medio di cloruri più basso (22.1 mg/L) rispetto a quello dei vini tranquilli (31.4 mg/L), coerentemente con le più soffici lavorazioni che le uve destinate a base spumante ricevono e con la localizzazione preferenziale dei cloruri nelle bucce.

Tab. 2: Statistiche di distribuzione del contenuto in anioni inorganici ripartite per tipologia di colore e di origine o denominazione dei vini (§ = compresi anche i vini spumanti).

Tab. 2: *Distribution statistics of the inorganic anion content according to the colour and the origin of the wines (§ = sparkling wines included).*

	Media mean	N°	Std. Dev.	25th percentile	Mediana / median	75th percentile	Min	Max
CLORURI / Chloride (mg/L)								
Bianchi / White wines (§)	21.5	438	15.7	11.5	18.9	25.1	3.8	152
Rossi / Red wines	42.8	183	23.6	27.3	39.1	52	8.1	146
DOC_A	21.5	301	17.1	10.8	18.3	25.1	3.8	152
DOC_T	35.6	231	23.4	20.0	29.4	45.7	6.0	146
IGT	28.2	89	17.9	18.3	23.8	34.3	6.7	115
Tutti / All	27.7	621	20.8	14.7	22.4	35.4	3.8	152
SOLFATI / Sulphate (mg/L)								
Bianchi / White wines (§)	430	438	120	345	420	502	176	855
Rossi / Red wines	641	183	153	522	643	748	317	1003
DOC_A	435	301	132	353	414	494	176	1003
DOC_T	547	231	166	429	538	657	176	984
IGT	546	89	178	430	524	612	196	991
Tutti / All	492	621	162	377	462	590	176	1003
FOSFATI / Phosphate (mg/L)								
Bianchi / White wines (§)	321	425	125	253	297	345	116	1110
Rossi / Red wines	460	170	117	402	444	501	180	1021
DOC_A	353	296	131	276	322	408	116	1110
DOC_T	378	213	151	265	345	452	144	1021
IGT	342	86	121	244	323	423	149	744
Tutti / All	361	595	138	270	327	426	116	1110

Tab. 3: Composizione anionica di vini spumanti Trento DOC.

Tab. 3: *Anion composition of Trento DOC sparkling wines.*

vini spumanti DOC_T sparkling wines	Media mean	N°	Std. Dev.	25th percentile	Mediana / median	75th percentile	Min	Max
CLORURI / Chloride (mg/L)	22.1	23	19.7	10.9	19.4	26.7	7.8	106
SOLFATI / Sulphate (mg/L)	526	23	61	494	522	577	413	630
FOSFATI / Phosphate (mg/L)	278	21	92	232	254	291	169	572

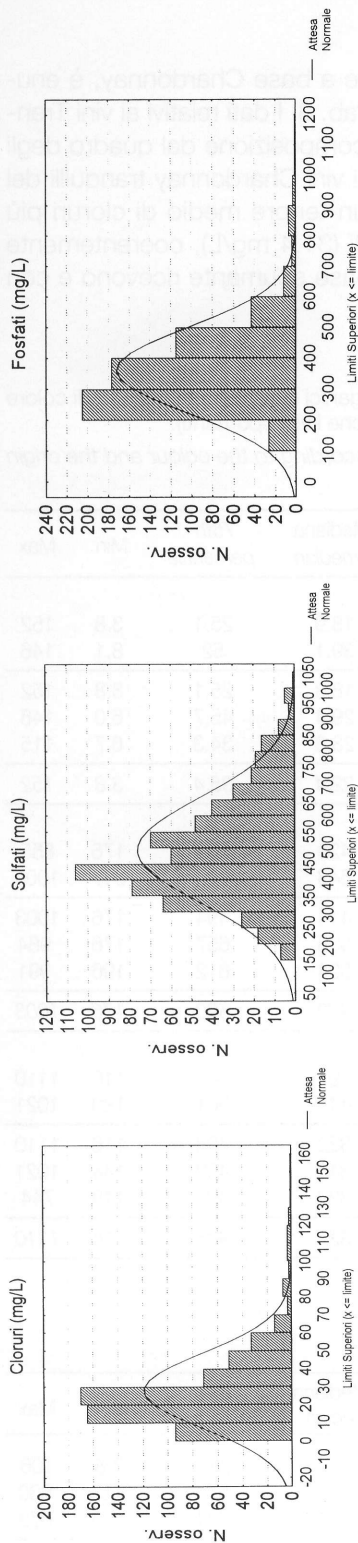


Fig. 1 - Distribuzione di frequenza del contenuto in anioni inorganici dei vini.
 Fig. 1 - Frequency distribution of the inorganic anion content of the wines.

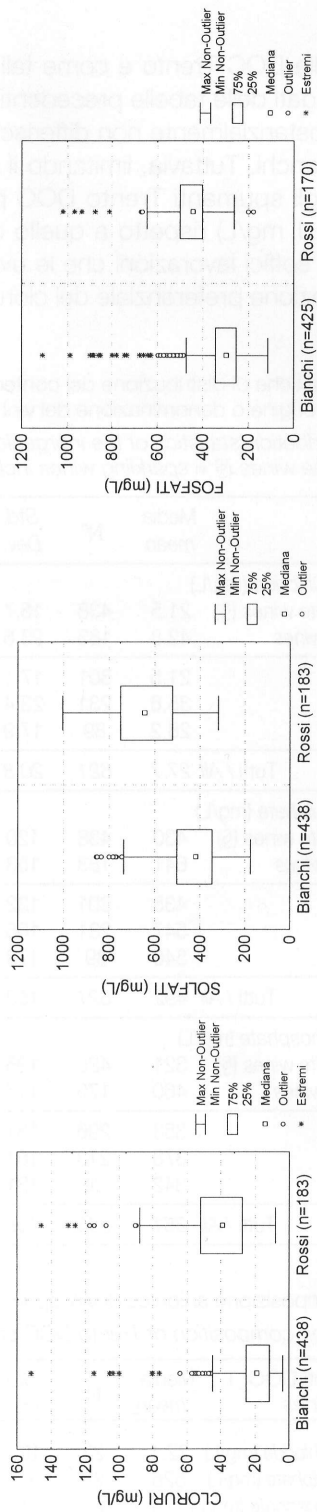


Fig. 2 - Distribuzione del contenuto anionico dei vini bianchi e dei vini rossi.
 Fig. 2 - Distribution of the content of chloride (upper), sulphate (middle) and phosphate (lower) in white (left) and red (right) wines.

A causa della distribuzione notevolmente diversa tra bianchi e rossi all'interno dei vini a DOC delle due Province (Tab. 1), non si è ritenuto ragionevole valutare eventuali differenze di origine territoriale utilizzando la totalità dei vini disponibili. Viceversa, la distribuzione campionaria inter-provinciale dei vini Pinot grigio e Chardonnay, tra i bianchi, e Merlot tra i rossi, numericamente ben rappresentata e più bilanciata, è sembrata più adatta ad interpretazioni di tipo territoriale. Mentre nessuna differenza significativa è emersa per alcun parametro analitico dei Merlot, i valori medi dei cloruri e dei solfati sia negli Chardonnay da soli, come soli vini tranquilli o nell'insieme con i vini spumanti, che nei Pinot grigio sono risultati significativamente più elevati nei vini trentini che in quelli altoatesini. Per l'insieme dei due vini bianchi varietali, di cui si riportano in Fig. 3 e Fig. 4 le distribuzioni delle classi frequenza per cloruri e solfati, le differenze tra province sono risultate altamente significative ($p < 0.00001$) per ambedue gli anioni. I valori medi dei vini altoatesini erano 18,6 mg/L e 403 mg/L, mentre quelli trentini erano 26,8 mg/L e 480 mg/L, rispettivamente per cloruri e solfati.

Uve a maturazione tecnologica

I contenuti medi delle componenti anioniche inorganiche registrati per i mosti (Tab. 4) sono risultati decisamente più bassi di quelli osservati per i vini, anche limitando il confronto ai soli vini bianchi che, per modalità di produzione, più si avvicinavano alla tipologia di prodotto analizzata in laboratorio. Le rese in mosto sicuramente più basse che si sono ottenute nel caso delle pressature di laboratorio (media 63,9 %) rispetto a quelle di prassi nelle cantine possono contribuire a spiegare almeno in parte le differenze osservate.

Le classi di frequenza più rappresentate nei mosti sono state quella tra i 201 mg/L ed i 300 mg/L sia per i fosfati (39,2%) che per i solfati (55,4%). Nell'intervallo dai 201 mg/L ai 400 mg/L si collocano il 65,1% dei campioni per quanto riguarda i fosfati ed il 69,7% dei campioni per quanto riguarda i solfati. Nello stesso intervallo, nel caso dei vini si collocavano il 64,2% dei fosfati ed il 30,1% dei solfati. Per i cloruri le classi di frequenza più rappresentate sono quelle tra i 10 mg/L ed i 30 mg/L, che cumulativamente rappresentano il 76% dei campioni a fronte di un 54% nel caso dei vini. Tra i contenuti dei tre anioni inorganici sono emerse correlazioni significative ($p < 0,01$) solamente tra fosfati e cloruri, con segno positivo ($r = 0.178$).

Cloruri e fosfati hanno mostrato (Fig. 5) differenze altamente significative al test di Tuckey ($p < 0.0000$) nelle tre annate di vendemmia, diversamente da quanto osservato per i solfati ($p < 0.087$), con i valori più elevati nel 2000 per i cloruri e più limitati nel 1999 per i fosfati.

Limitatamente a soli 170 mosti da uve mature delle vendemmie 1999 e 2000 è

Tab. 4: Composizione dei mosti delle uve a maturazione, annate 1999, 2000 e 2001.

Tab. 4: Composition of the juices of ripe grapes of the vintages 1999, 2000 e 2001.

	Media mean	N°	Std. Dev.	25th percentile	Mediana / median	75th percentile	Min	Max
°BRIX	20.03	325	1.88	18.82	20.14	21.40	15.06	24.50
CLORURI/Chloride (mg/L)	19.9	321	9.1	13.4	19.0	24.5	4.1	55.8
FOSFATI/Phosphate (mg/L)	257	309	93	190	260	326	42	598
SOLFATI/Sulphate (mg/L)	242	321	67	198	236	278	92	547

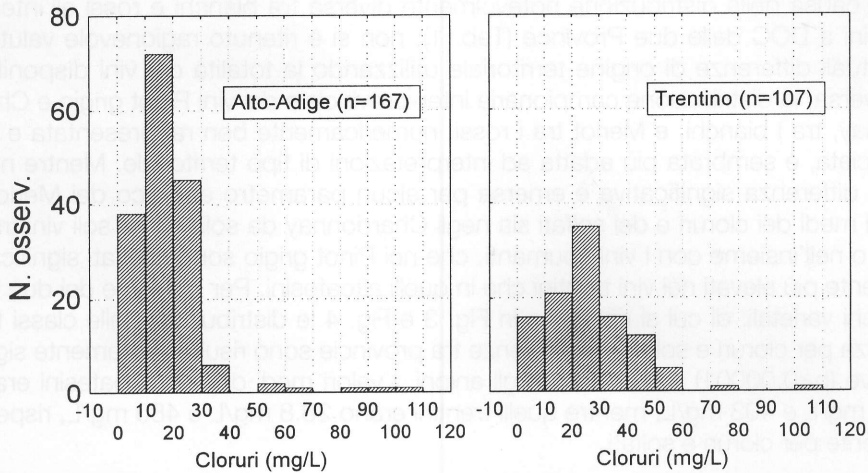


Fig. 3 - Istogrammi di frequenza dei tenori di cloruri (mg/L) in vini bianchi (Chardonnay tranquilli e base spumante, e Pinot grigio) dell'Alto-Adige (media = 18.6 mg/L) e del Trentino (26.8 mg/L).

Fig. 3 - Frequency histograms in the chloride content (mg/L) of white wines (Pinot gris, and still and sparkling Chardonnay) from Alto Adige (mean = 18.6 mg/L) compared to Trentino (26.8 mg/L).

stato possibile quantificare anche i tenori dei nitrati. Questi hanno fatto registrare tenori dai livelli di tracce fino ad un massimo di 16.4 mg/L. Il 50% dei campioni si collocava tra i 3.3 mg/L ed i 4.9 mg/L, con mediana a 3.5 mg/L. I valori registrati nei mosti sono nei range riportati da Rapp [1989] e notevolmente più bassi di quelli riportati per altri prodotti vegetali al commercio [Cerutti, 1999].

Evoluzione nel corso della maturazione

Misurando il tenore degli anioni nel corso della maturazione delle uve negli oltre cento appezzamenti controllati si è osservato che la loro evoluzione, spesso anche molto coerente e con andamenti chiari all'interno di un singolo appezzamento, poteva invece essere piuttosto diversa tra appezzamenti (Fig. 6). Di tali comportamenti probabilmente esistono ragionevoli giustificazioni che tuttavia, in assenza di informazioni agronomiche dettagliate su aspetti quali ad esempio concimazioni, irrigazioni di soccorso o piovosità localizzata, peso della bacca ecc., non possono in questa sede essere discusse. Nella logica di trovare un possibile trend generale si sono perciò selezionate, nell'ampia base dati disponibile, le due varietà per le quali era maggiore il numero dei campioni raccolti ed il numero degli appezzamenti distribuiti sul territorio nei tre anni di indagine, tenendo conto solo degli appezzamenti per i quali si disponeva di almeno 3 campionamenti successivi. Sulla base dei risultanti 395 campioni relativi a 83 appezzamenti sono state ricercate delle correlazioni tra gli anioni ed il °Brix, utilizzato come indicatore dell'evolvere della maturazione. Le correlazioni col °Brix sono risultate statisticamente significative per i solfati ($p < 0.025$) ed altamente significative ($p < 0.000$) per fosfati e cloruri, con pendenza

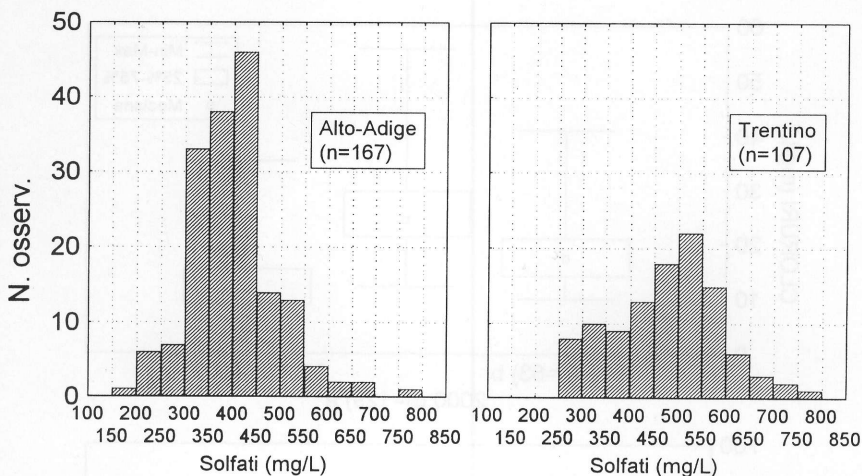


Fig. 4 - Istogrammi di frequenza dei tenori di solfati (mg/L) in vini bianchi (Chardonnay tranquilli e base spumante, e Pinot grigio) dell'Alto-Adige (media = 403 mg/L) e del Trentino (480 mg/L).

Fig. 4 - Frequency histograms in the sulphate content (mg/L) of white wines (Pinot gris, and still and sparkling Chardonnay) from Alto Adige (mean = 403 mg/L) compared to Trentino (480 mg/L).

negativa della retta di regressione nel caso dei cloruri (Fig. 7). Quando significative, le correlazioni rispetto al °Brix sono risultate coerenti in termini di pendenza delle rette di regressione sia nei campioni delle due varietà prese singolarmente, sia nelle singole annate indagate. Tali andamenti fanno quindi pensare – almeno ragionando in termini “enologici” e quindi tenendo conto solamente della frazione liquida più facilmente estraibile dalla bacca con le condizioni di pressatura utilizzata nella preparativa del campione - che nel corso delle ultime fasi della maturazione si possa andare incontro a diminuzioni dei contenuti di cloruri, con netta prevalenza dei fenomeni di diluizione rispetto a quelli di accumulo, ed aumenti di fosfati e solfati. L'evoluzione dei fosfati, da noi registrata come risultante dei fenomeni di accumulo e di diluizione legati all'accrescimento della bacca, è risultata complessivamente in leggera crescita, coerentemente con i marcati fenomeni di accumulo, espressi per bacca, osservati da Hrazdina et al. [1984] e da Schaller e Loehnert [1992], rispettivamente nel corso della maturazione di una varietà ibrida e di diverse varietà tedesche. Limitatamente al dato dei solfati ed alla luce delle modalità di preparazione del campione non si può escludere totalmente un qualche grado di interferenza dei trattamenti con poltiglia bordolese, cosa che non consente una interpretazione esclusivamente “fisiologica” del dato stesso dei solfati.

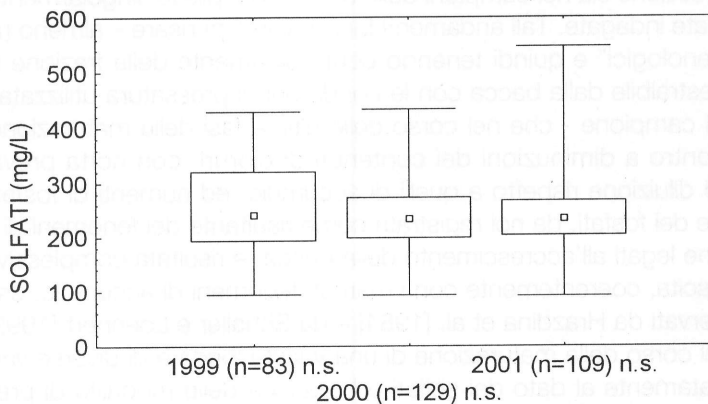
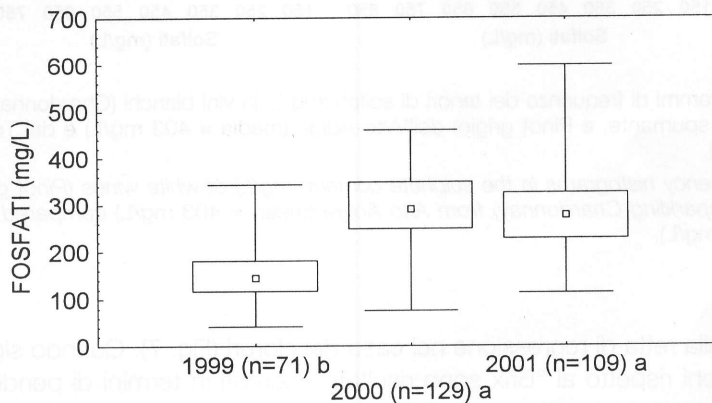
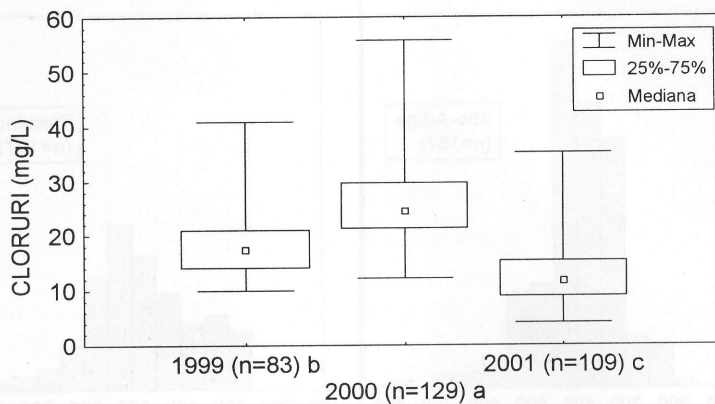


Fig. 5 - Contenuto di anioni inorganici in mosti da uve a maturazione. In ascissa: anno di vendemmia, numerosità del campione e risultati dell'Honest Significant Difference test di Tuckey per N diseguali. Annate caratterizzate da diversa lettera minuscola sono significativamente diverse ($p < 0.0000$); n.s. = differenza non significativa.

Fig. 5 - Content of chloride (upper), phosphate (middle) and sulphate (lower) in juices of ripe grapes. On the x-axis: vintage year, number of samples and statistical results (Tuckey's test for unequal N). Years with different letter differ significantly ($p < 0.0000$); n.s. = not significant difference.

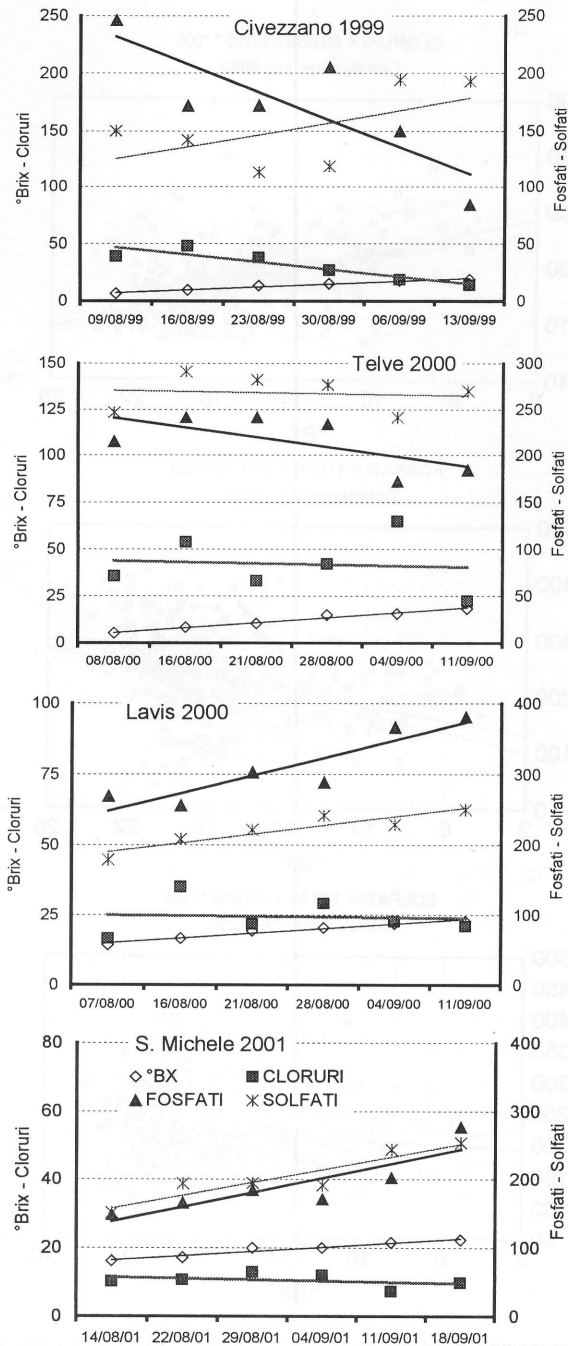


Fig. 6 - Esempi di evoluzione della composizione dei mosti nel corso delle ultime fasi della maturazione di uve Chardonnay in diversi appezzamenti e annate.

Fig. 6 - Examples of the compositional changes of the juices during the last month of ripeness of Chardonnay grapes grown in different vineyards and vintage years.

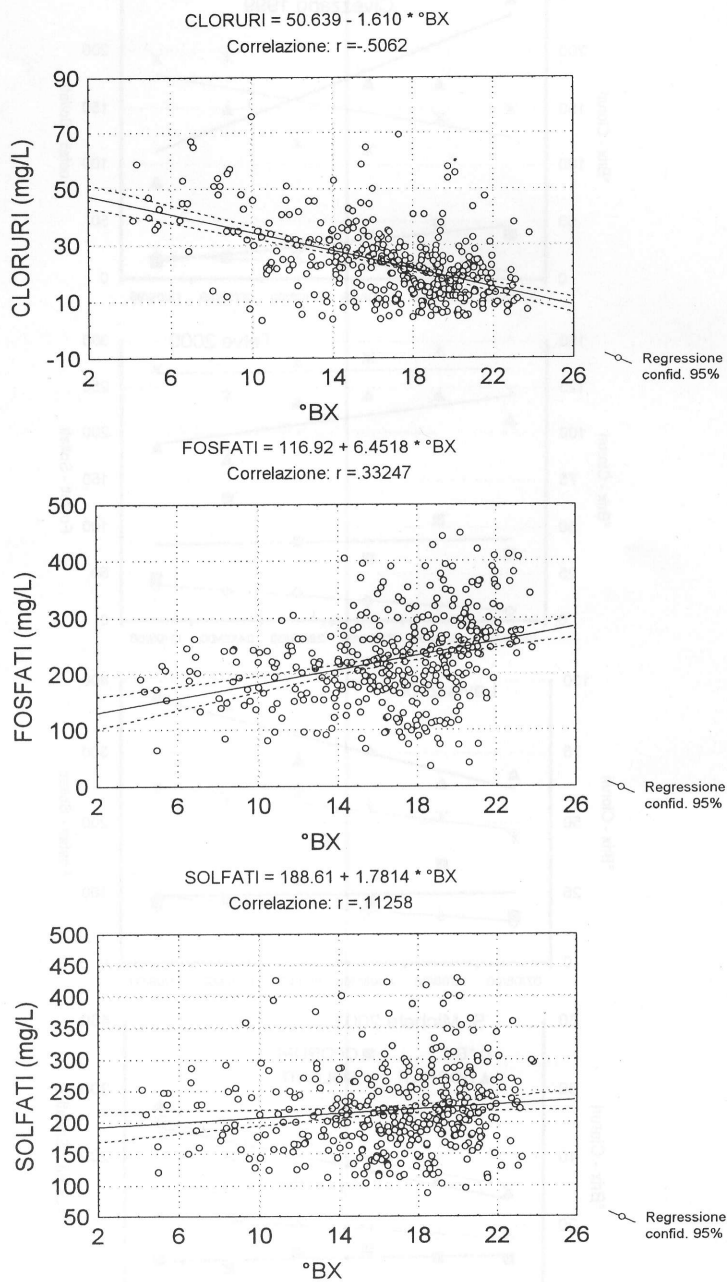


Fig. 7 - Rette di regressione di anioni inorganici e °Brix di 395 mosti Chardonnay e Merlot delle vendemmie 1999, 2000 e 2001 raccolti a successivi gradi di maturazione in 83 diversi appezzamenti.

Fig. 7 - Regression lines of inorganic anions and °Brix in 395 Chardonnay and Merlot juices from grapes harvested at increasing ripeness degrees from 83 different vineyards during the vintages 1999, 2000 and 2001.

Conclusioni

Il lavoro presentato si configura come indagine conoscitiva, dal taglio essenzialmente enologico e non fisiologico o agronomico, dei tenori di solfati, cloruri e fosfati nei vini esportati con diverse Denominazioni di Origine Controllata o Indicazione Geografica Tipica dal Trentino Alto-Adige e nei mosti trentini a maturazione. Operando su base pluriennale e con campionamenti numericamente importanti, il lavoro ha consentito di aggiornare il quadro compositivo in anioni inorganici garantendo la rappresentatività rispetto al territorio. Relativamente ai vini, tutti i valori osservati, sia per i fosfati che per cloruri e solfati, sono apparsi nei range riportati come normali in letteratura. Differenze altamente significative sono emerse tra vini bianchi e rossi per tutti e tre gli anioni, con i livelli nei rossi più elevati rispetto a quelli nei bianchi, in ciò confermando precedenti lavori di letteratura. Differenze legate all'origine territoriale sono emerse per quanto riguarda la concentrazione di cloruri e solfati nei vini Pinot grigio e Chardonnay, con livelli significativamente inferiori nei vini altoatesini rispetto ai trentini. La riattribuzione dei campioni alla zona di origine mediante l'analisi discriminante era comunque solo parziale, nell'ordine del 70%.

I tenori medi registrati per i mosti sono risultati decisamente più bassi di quelli osservati per i vini. L'annata, come solitamente anche per gli altri parametri compositivi dei mosti, è risultata essere una forte fonte di variazione, ma nello specifico del lavoro non ci si è spinti a ricercare le motivazioni agronomiche di tale comportamento. Queste potrebbero essere ricercate, almeno in parte, nell'andamento della piovosità stagionale, anche se non va dimenticato che sul territorio regionale è consentita l'irrigazione di soccorso, pratica cui gli agricoltori regionali fanno ricorso con una certa frequenza.

Per tutti e tre gli anioni sono emerse correlazioni statisticamente significative - di segno positivo per fosfati e solfati, e negativo per i cloruri - con il °Brix utilizzato come indice dell'evoluzione della maturazione delle uve nell'arco del mese antecedente la maturazione tecnologica.

Ringraziamenti

Il lavoro è stato effettuato nell'ambito del Progetto PAT-CNR "Analisi e ricerche per il sistema agroindustriale", sottoprogetto "Caratterizzazione dei prodotti metabolici e biosintetici nella vite per l'ottimizzazione della qualità".

Si ringraziano per la collaborazione i tecnici del segmento Enologia dell'UO ENCA dell'Istituto Agrario di S. Michele all'Adige ed i laureandi Angelo Olivari e Chiara Beretta del DISTAM dell'Università di Milano.

Bibliografia

1. CERUTTI G. (1999). *Residui, additivi e contaminanti degli alimenti*. Cerutti G. Ed., Tecniche nuove S.p.A., Milano: 66-75.
2. CURRLE O., BAUER O., HOFÄCKER W., SCHUMANN F. E FRISCH W. (1983). *Mineralstoffhaushalt und Ernaehrungsstoerungen*. In: *Biologie der Rebe*. D. Meiningen Verlag und Druckerei GmbH: 248 – 277.
3. DE ROSA T. (1987). *Tecnologia dei Vini Liquorosi e da Dessert* - Edizioni AEB S.p.A., Brescia: 66 - 68.
4. FLAK W., SCHABER R. (1989). *Die quantitative Bestimmung von anorganischen Anionen in Wein mittels Einsäulenionenchromatographie*. Mitt. Klosterneuburg, (39): 175 – 179.
5. GAROGLIO P.G. (1980). *Nuova Enologia, Enciclopedia Vitivinicola Mondiale*. Edizioni AEB S.p.A., Brescia.
6. HRAZDINA G., PARSON G.F., MATTICK L.R. (1984). *Physiological and Biochemical Events During Development and Maturation of Grape Berries*. Am. J. Enol., Vitic. 35,4): 220-227.
7. KAUFMANN A. (1996). *Chlorid in Wein*. Deutsche Lebensmittel Rundschau, (92,7): 205 – 209.
8. KOTAKIS G., KOTAKIS E. (1972). *La teneur en sodium et en chlorure de sodium des raisins de Peloponese* Ann. Fals. Exp. Chim., (65,701): 255 – 260.
9. LEMPERLE E., LAY H. (1989). *Anionen*. In: *Chemie des Weines*, Würdig G. e Woller R. eds., Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart: 568-571.
10. LESKE P.A., SAS A.N., COULTER A.D., STOCKLEY C.S., LEE T.H. (1997). *The composition of Australian grape juice: chloride, sodium and sulfate ions*. Austr. Journ. of Grape and Wine Research, (3): 26 – 30.
11. OUGH C.S., AMERINE M.A. (1988). *Methods for Analysis of Musts and Wines*. Second Edition. John Wiley & Sons, Inc., NY, USA: 288-296.
12. RAPP A. (1989). *Ammonium und Nitrate*. In: *Chemie des Weines*, Würdig G. e Woller R. eds., Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart: 76-77.
13. RIBEREAU-GAYON J., PEYNAUD E., RIBEREAU-GAYON P., SUDRAUD P., AMATI A (1988). *Trattato di scienza e tecnica enologica, Vol. IV* – Edizioni AEB S.p.A., Brescia: 47.
14. SALAHA-MOUTSOPOULOU M.J., VOUDOURI-TSOUKALA M. (1991). *Anion chlore et sodium dans les vins. Problèmes posés aux échanges internationaux*. Bull. O.I.V., (723-724): 363 – 388.
15. SAVINO M., PIRACCI A., PASTORE C. (1994). *I cloruri ed il sodio nei vini bianchi pugliesi*. L'Enotecnico, (30, 4): 49 – 55.
16. SCHALLER K., LOEHNERTZ O. (1992). *Uptake of phosphorus by the grape berries of different cultivars during growth and development*. Vitic. Enol. Sci., (47): 202-205.
17. UBIGLI M., RISSONE M., GERBI V., ANFOSSO P. (1991). *Analisi strumentale e sensoriale del Barbaresco a D.O.C.G.* Riv. Vitic. Enol., (44, 2): 47 – 65.
18. WUCHERPFENNIG K., CHEN HSUEH-ERR (1983). *Bilanz der Inhaltsstoffe. Verhalten von Mineralstoffen beim Entsaften von Fruechten*. Fluessiges Obst, (50): 8 – 12 , 15 – 22.
19. WURZINGER A., KOHLHUBER S., BANDION F. (1992). *Zur Beurteilung des Chloridgehaltes in Österreichischen Weinen*. Mitt. Klosterneuburg, (42): 10 – 12.
20. ZEE J.A., SZÖGHY I.M., SIMARD R.E., TREMBLAY J. (1983). *Elemental Analysis of Canadian, European and American Wines by Photon Induced X-Ray Fluorescence*. Am. J. Enol. Vitic. (34,3): 152-156.