

## APPLICAZIONE DEI METODI ISOTOPICI E DELL'ANALISI SENSORIALE NEGLI STUDI SULL'ORIGINE DEI VINI

Bonello F., Cravero M.C., Tsolakis C., Ciambotti A.

CRA-ENO Centro di Ricerca per l'Enologia  
Via P.Micca 35, 14100 Asti, Italia  
e-mail: federica.bonello@entecra.it

### RIASSUNTO

La tracciabilità geografica dei prodotti agroalimentari rappresenta un aspetto importante per la loro tutela. Questo lavoro aveva lo scopo di caratterizzare i vini di tre annate (2003-2005) ottenuti dagli stessi vitigni (Nero d'Avola e Fiano) coltivati in regioni con diverse condizioni pedoclimatiche, utilizzando i metodi isotopici (NMR ed IRMS) e la descrizione dei loro profili sensoriali.

L'efficacia dei rapporti isotopici stabili (D/H)<sub>1</sub>, <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C e <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O per stabilire l'origine geografica dei vini è influenzata dalla naturale variabilità di questi parametri. La loro utilità per l'identificazione dell'origine del vino migliora quando vengono usati congiuntamente. I rapporti (D/H)<sub>1</sub> e <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O dipendono dalla latitudine, ma, allo stesso tempo, <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O è notevolmente modificata dalle condizioni climatiche durante la maturazione dell'uva. I rapporti più utili per discriminare tra le regioni sono (D/H)<sub>1</sub> e <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O (Versini e Monetti, 1996). Gli isotopi e l'analisi sensoriale insieme hanno permesso di distinguere vini prodotti nelle diverse regioni.

**PAROLE CHIAVE:** RMN - IRMS - analisi sensoriale - tracciabilità

### ABSTRACT:

Traceability of agro-alimentary products is very important to certify their origin. This work aimed to characterize wines obtained by the same cultivar (Nero d'Avola and Fiano) - grown in regions with different soil and climate conditions during three vintages (2003-2005) – employing isotopic analyses (NMR and IRMS) and sensory analyses. The effectiveness of stable isotopes ratios (D/H)<sub>1</sub>, <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O to assess the geographical origin of wines is affected by the natural variability of these parameters. Their usefulness in wine origin identification improves when they are used jointly. (D/H)<sub>1</sub> and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ratios depend on latitude but, in the meantime, <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O is noticeably modified by the meteorological course during grape ripening. The most powerful ratios to discriminate between regions are (D/H)<sub>1</sub> and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O (Versini and Monetti, 1996). The isotopic and the sensory analyses together allowed to distinguish wines from different regions.

**KEY WORDS:** NMR - IRMS - sensory analyses - traceability.

### INTRODUZIONE

I metodi isotopici, messi a punto circa vent'anni fa (Martin *et al.* 1988), permettono di distinguere molecole chimicamente uguali, ma isotopicamente diverse, originatesi da differenti materie prime o sistemi sintetici. La misurazione della variazione dei dati isotopici, ottenuti con le tecniche di risonanza magnetica nucleare (NMR) - parametri (D/H)<sub>1</sub> ppm, (D/H)<sub>2</sub> ppm ed R - unite a quelle per spettrometria di massa dei rapporti isotopici (IRMS) - rapporti <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C δ ‰ vs PDB, ed <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O δ ‰

vs SMOW - consente un controllo dell'origine geografica dei vini (Versini *et al.*, 2000, Camin e Versini, 2001).

Tuttavia, per l'impiego pratico di questi metodi è indispensabile la disponibilità di adeguate banche dati di riferimento per varietà e annata, ottenute su campioni di sicura provenienza (Versini e Monetti, 1996). Va, infatti, considerato che la variazione dei rapporti isotopici dell'alcol di vino può essere oscillante. Ad esempio, per il rapporto  $(D/H)_1$  nei vini italiani, a seconda della latitudine, del clima e della piovosità si possono avere valori compresi tra circa 98 e 107 ppm. Per avere dati rappresentativi di tutta la produzione viticola italiana si raccolgono ogni anno circa 500 campioni di uva da tutte le regioni italiane e per ogni prelievo si compila una scheda con le principali informazioni sul vigneto: dati relativi alla produzione (kg per ceppo, resa per ettaro), eventuale irrigazione, piovosità. Le uve (10 kg) di ogni campione sono vinificate in laboratorio, con un protocollo Reg. CE n°2729/2000 della commissione del 14/12/2000 allegato I, ottenendo il vino da analizzare.

Questa indagine è stata condotta nell'ambito di un progetto MIPAAF, in cui si è verificata per tre vendemmie (dal 2003 al 2005), l'adattabilità in altre regioni di due vitigni originari del sud Italia, uno a bacca bianca, il Fiano (Campania), l'altro a bacca colorata, il Nero d'Avola (Sicilia). Allo scopo di verificare l'efficacia delle tecniche isotopiche (NMR ed IRMS) per la tracciabilità dei vini, si sono analizzati con questi metodi vini Fiano e vini Nero d'Avola prodotti con uve coltivate in Lombardia, Veneto, Toscana, Lazio, Puglia, Sicilia. Si sono in seguito messi in relazione i rapporti isotopici di questi vini, dopo confronto con le banche dati esistenti, con i loro profili sensoriali.

## MATERIALI E METODI

Si sono presi in esame 17 campioni di vino Fiano e 13 di Nero d'Avola delle annate 2003, 2004 e 2005 provenienti da diverse regioni: Lombardia, Veneto, Toscana, Lazio, Puglia e Sicilia. I vini sono stati ottenuti con le seguenti tecniche di vinificazione. Le uve bianche (130-150 kg) sono state pigiate, pressate con idropressa ed il mosto ottenuto, aggiunto di enzimi pectolitici e di  $SO_2$  (30-50 mg/L), è stato sottoposto a defecazione statica (12-15°C) per circa 18 ore. Dopo separazione dalle fecce è stato inoculato con lieviti selezionati e addizionato di attivatori di fermentazione. Al termine della fermentazione (18-20°C), si sono separate le fecce più grossolane ed i vini sono stati travasati in damigiana, aggiunti di  $SO_2$  (50 mg/L), refrigerati (-5°C) per la stabilizzazione tartarica, chiarificati con bentonite - previa esecuzione del test di stabilità proteica - filtrati e imbottigliati, controllando i livelli di  $SO_2$ .

Le uve rosse (120 kg) sono state pigia-diraspate, addizionate di  $SO_2$  (30 mg/L) e inoculate con lieviti selezionati, sottoposte a macerazione per 8-10 giorni eseguendo due follature al giorno. Il vino è stato poi inoculato con batteri *Leuconostoc oenos*, per lo svolgimento della fermentazione malo lattica (FML). I vini sono stati poi travasati, aggiunti di  $SO_2$  (30 mg/L) e refrigerati a circa -5°C per la stabilizzazione tartarica, successivamente filtrati e imbottigliati, controllando i livelli di  $SO_2$ .

Su tutti i vini, oltre alle analisi chimico-fisiche (dati non riportati in questo lavoro), si sono controllati i seguenti parametri: analisi isotopiche mediante NMR ed IRMS (G.U. C.E. n. 272 3/10/1990), utilizzando rispettivamente gli strumenti NMR Bruker da 300 MHz dotato di autocampionatore e uno spettrometro di massa Micromass Optima VG ISOTEC con analizzatore elementare Carlo Erba (NA 1500 NC) dotato di campionatore FISIONS AS-800 per analisi del rapporto  $^{13}C/^{12}C$   $\delta$  ‰ vs PDB e campionatore

ISOPREP 18 per analisi del rapporto  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$   $\delta$  ‰ vs SMOW. Per la verifica dell'origine geografica dei vini è stata utilizzata la banca dati nazionale, istituita a partire dal 1987, col patrocinio del Ministero delle Politiche Agricole e Forestali - Ispettorato Centrale per la Repressione delle Frodi.

Un *panel* addestrato (13-15 assaggiatori) ha realizzato il profilo sensoriale dei campioni presi in esame con una procedura derivata dalle norme UNI-ISO, ampiamente sperimentata (Cravero e Ubigli, 2002 e 2004, ad esempio).

I risultati quantitativi sensoriali, insieme ai dati delle analisi isotopiche, sono stati sottoposti ad elaborazione statistica con analisi delle componenti principali ACP, con XLSTAT 7.5.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

Le analisi isotopiche condotte nelle tre annate sono riportate in Tabella 1. Si può osservare che i rapporti  $(\text{D}/\text{H})_1$  e  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  (in accordo con quanto riportato sulle banche dati nazionali) hanno dato buone indicazioni sulla zona di provenienza: questi rapporti, infatti, variano in base alla latitudine.

Tab. 1: Analisi isotopiche eseguite sui vini Fiano e Nero d'Avola nelle annate 2003, 2004 e 2005 in diverse zone di produzione.

zona di produzione e anno	vitigno	D/H1 ppm	D/H2 ppm	R	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ $\delta$ ‰ vs PDB	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ $\delta$ ‰ vs SMOW
<b>2003</b>						
Toscana 1	Nero d'Avola	102,67	132,40	2,579	-26,47	4,977
Toscana 2	Nero d'Avola	103,44	131,86	2,553	-26,42	4,903
Sicilia 1	Nero d'Avola	107,36	138,33	2,574	-23,73	7,911
Sicilia 2	Nero d'Avola	104,46	137,95	2,641	-24,77	8,069
Veneto 1	Nero d'Avola	102,53	130,12	2,540	-28,34	2,671
Veneto 2	Nero d'Avola	103,22	130,09	2,520	-28,26	1,913
Toscana 1	Fiano	102,72	131,79	2,563	-26,38	4,251
Toscana 2	Fiano	102,64	132,53	2,584	-26,78	3,649
Sicilia	Fiano	106,95	135,22	2,530	-23,70	8,742
Veneto 1	Fiano	102,32	130,18	2,540	-25,91	6,081
Veneto 2	Fiano	104,09	130,99	2,515	-25,04	6,214
Lombardia 1	Fiano	105,27	126,80	2,406	-25,22	6,877
Lombardia 2	Fiano	105,39	128,55	2,444	-25,14	7,575
Puglia 1	Fiano	104,58	134,45	2,569	-24,66	6,253
Puglia 2	Fiano	104,28	134,94	2,588	-26,95	5,803
<b>2004</b>						
Toscana 1	Nero d'Avola	103,11	133,18	2,583	-27,70	4,938
Toscana 2	Nero d'Avola	102,80	132,21	2,571	-27,51	4,939
Sicilia 1	Nero d'Avola	106,06	132,38	2,499	-25,23	7,604
Sicilia 2	Nero d'Avola	104,85	132,71	2,529	-26,97	7,099
Toscana 1	Fiano	103,19	135,40	2,622	-26,65	5,117
Toscana 2	Fiano	102,79	134,66	2,618	-27,34	5,157
Sicilia	Fiano	105,10	131,38	2,504	-25,48	6,647
Lazio	Fiano	104,09	126,62	2,431	-27,13	3,144
<b>2005</b>						
Sicilia 1	Nero d'Avola	104,03	134,41	2,582	-25,04	4,975
Sicilia 2	Nero d'Avola	102,52	133,29	2,606	-25,65	4,317
Lombardia	Nero d'Avola	101,54	125,76	2,474	-27,13	-1,650
Sicilia	Fiano	104,65	133,03	2,540	-24,18	4,610
Veneto 1	Fiano	100,32	127,23	2,534	-28,18	-1,779
Veneto 2	Fiano	100,11	126,60	2,531	-28,34	-1,983
Lombardia 1	Fiano	100,87	125,15	2,481	-27,87	-0,311

L'annata 2003 è stata particolarmente eccezionale dal punto di vista climatico, pertanto le differenze riscontrate tra nord e sud non sono state sempre così nette come potrebbero risultare in anni con caratteristiche climatiche normali, tuttavia, sono state comunque lo stesso sufficienti per la caratterizzazione delle zone di provenienza. Nel caso del Fiano soltanto il campione della Sicilia è stato chiaramente discriminato rispetto alle altre zone. Il Nero d'Avola, invece, ha mostrato una relazione maggiore con la latitudine: i vini della Toscana, infatti, presentavano valori inferiori rispetto a quelli della Sicilia e superiori a quelli del Veneto sia per il rapporto  $(D/H)_1$  che per  $^{18}O/^{16}O$ . Per quanto riguarda le due successive annate si può notare una buona differenziazione delle zone di provenienza dei vini sia Fiano che Nero d'Avola, insieme a un buon accordo dei dati con quelli elencati nella banca dati nazionale a disposizione del laboratorio di revisione analisi del CRA-ENO di Asti (laboratorio ufficiale per i controlli dei prodotti vitivinicoli nazionali).

Un'ulteriore conferma della tracciabilità dell'origine geografica dei vini si è ottenuta anche dall'analisi dei profili sensoriali e dai dati isotopici elaborati statisticamente utilizzando l'analisi delle componenti principali (PCA), visibile in Fig.1. Tale analisi ha permesso di distinguere, infatti, le diverse aree di produzione dei vini in esame.

I descrittori dei profili sensoriali dei vini Fiano individuati dal *panel* sono stati: Giallo dorato più o meno intenso al colore, Fiori di acacia, Pepe, Limone, Mela, Ananas/banana, Miele, Erbe aromatiche al naso, Acidità e Struttura in bocca.

L'intensità di alcuni descrittori ha caratterizzato i vini delle diverse aree per tutte le annate: ad esempio il Giallo dorato, il Miele, la Struttura erano superiori per i vini del sud. Nel 2004 e 2005 i vini del nord e del centro Italia, presentavano un colore meno carico con presenza di Riflessi verdognoli, non riscontrati nel 2003, annata in cui tutti i vini avevano un colore più dorato. Le temperature elevate e la bassa piovosità registratesi soprattutto in Veneto non hanno permesso di distinguere i campioni di questa regione da quelli della Puglia e della Sicilia.

L'analisi dei profili sensoriali del Nero d'Avola ha evidenziato i descrittori Rosso rubino ed i Riflessi violacei per il colore, Viola, Speziato, Bacche (lampone), Ciliegia, Prugna essiccata, Confettura/marmellata, Erbaceo fresco, Paglia/fieno e Fenolico all'olfatto, Acidità, Astringenza, Struttura e Persistenza gusto-olfattiva in bocca.

Nel 2003 e 2005 i campioni del sud erano caratterizzati da maggior intensità dei descrittori del colore, dei riflessi e del descrittore olfattivo Bacche (lamponi); nel 2004 erano, invece, i vini della Toscana ad essere contraddistinti da una elevata intensità di questi descrittori.

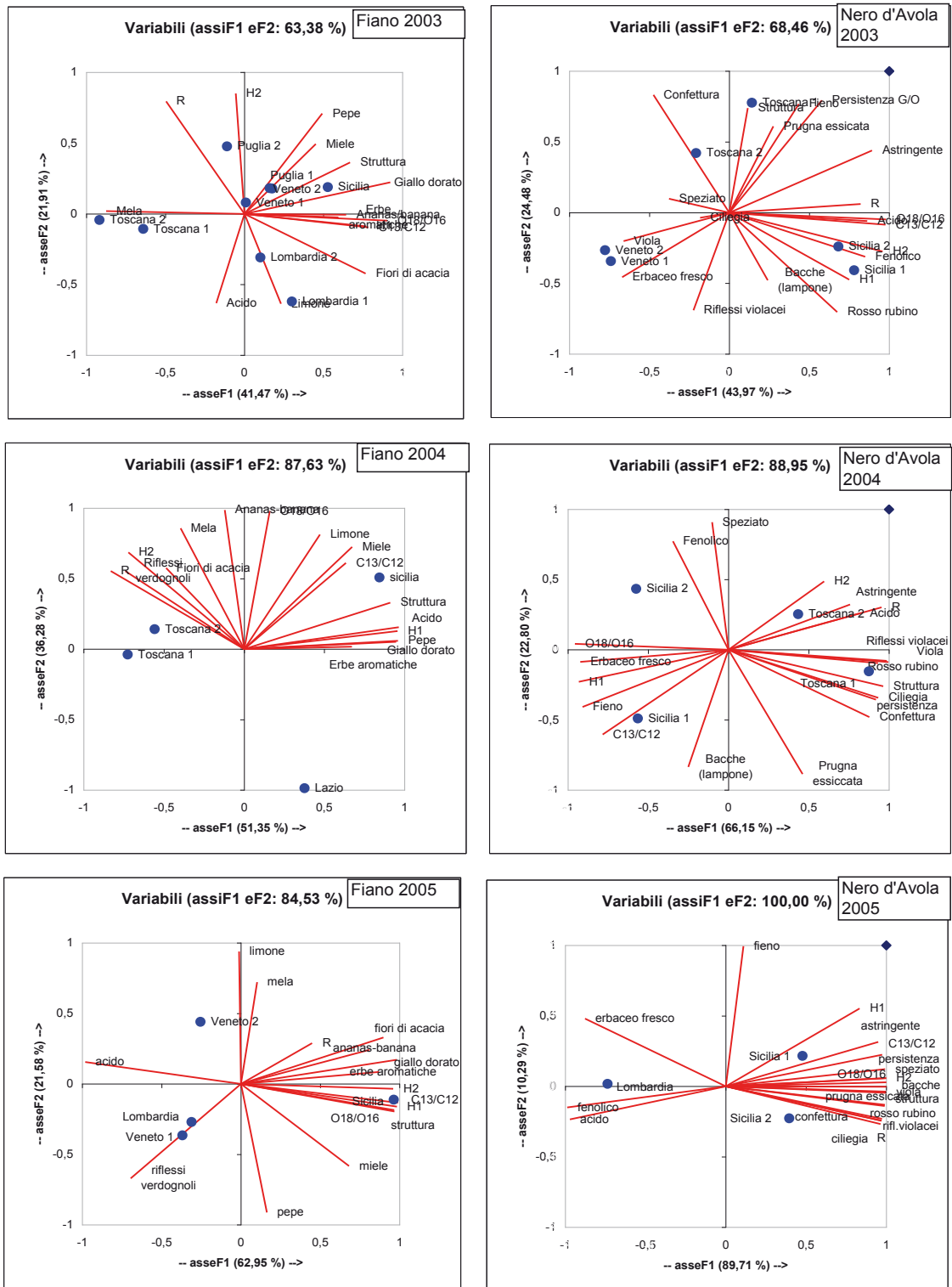


Fig. 1: Analisi delle componenti principali eseguite sui vini delle tre annate elaborando i dati dei profili sensoriali e i risultati delle analisi isotopiche.

## CONCLUSIONI

La tracciabilità dell'origine geografica dei prodotti agroalimentari rappresenta un aspetto importante per la loro tutela. A tale scopo possiamo concludere che l'applicazione delle tecniche isotopiche, accoppiata alla definizione dei profili sensoriali dei vini, si è dimostrata efficace per stabilirne l'origine geografica, pur con alcune influenze legate alle condizioni climatiche dell'annata. Nel 2003, infatti, in cui tutto il territorio nazionale è stato caratterizzato dalla presenza di temperature elevate e bassa piovosità, la differenziazione delle aree di provenienza non è stata così netta. L'utilizzo delle banche dati ha però permesso di identificare chiaramente l'area di origine.

## BIBLIOGRAFIA

- Camin F., Versini G., 2001. Analisi innovative per marcare i prodotti lattiero-caseari di montagna. *Atti del Convegno "Alpeggi e produzioni lattiero-casearie", Fiera di Primiero (TN), 22 febbraio 2001, 55-66.*
- Cravero M.C., Ubigli M., 2002. Metodi di valutazione sensoriale per la caratterizzazione varietale dei vini rossi. *Industria delle bevande, (XXXI, settembre): 342-349.*
- Cravero M.C., Ubigli M., 2004. Ruchè di Castagnole Monferrato: caratterizzazione e valutazione sensoriale delle potenzialità di invecchiamento. *Vignevini, XXXI, 5: 83-87.*
- Di Stefano R., Cravero M.C., Gentilini N., 1989. Metodi per lo studio dei polifenoli dei vini. *L'Enotecnico, 25, 83-89.*
- Guinard J.X., Noble A.C., 1986. Proposition d'une terminologie pour une description analytique de l'arôme des vins. *Science des Aliments, 6, 657-662.*
- Martin G.J., Guillou C., Martin M.L., Cabanis M.T., Tep Y., Aerny J., 1988. Natural Factors of Isotope Fractionation and the Characterization of Wines. *J. Agric. Food Chem., 36, 316-322.*
- Versini G., Camin F., Carlin S., Detentori D., Gasperi F., Ziller L., 2000. Accertamenti innovativi per la caratterizzazione e tutela delle produzioni tipiche di montagna. L'analisi chimica isotopica e dell'aroma. *Atti del Convegno "Formaggi d'alpeggio: il pascolo, l'animale, la razza, il prodotto. Cavalese (TN), 15 settembre 2000, 145-158.*
- Versini G., Monetti A., 1996. Come è possibile controllare analiticamente l'origine geografica di un vino. *L'Enotecnico, settembre, 77-87.*

*Tale ricerca è stata realizzata nell'ambito del progetto PRO.VIT. (Valorizzazione e protezione delle produzioni naturali e tipiche della viticoltura e dell'enologia italiana), finanziato dal MIPAAF.*