

## **SVILUPPO DI UNA METODOLOGIA DI TRACCIABILITÀ E DEFINIZIONE DELL'IMPRONTA PETROCHIMICA IN SUOLI E VINI DELLA SICILIA OCCIDENTALE NELLA PIANA DI MARSALA (TP).**

**D. Ferioli<sup>1</sup>, E. Marrocchino<sup>2</sup>, P. Bartolomei,<sup>3</sup> R. Tassinari<sup>2</sup>, C. Vaccaro<sup>2</sup>, L. Sansone<sup>4</sup>, N. Belfiore<sup>4</sup>, A. Sparacio<sup>5</sup>.**

<sup>1</sup> U-SERIES, Via Ferrarese, 131, 40128 Bologna, Italia E-mail info@u-series.com

<sup>2</sup> Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Ferrara, Via Saragat 1, 44100 Ferrara, Italia.

<sup>3</sup> ENEA, via dei Colli, 16; 40136 Bologna, Italia.

<sup>4</sup> CRA-VIT Centro di Ricerca per la Viticoltura, Viale XXVIII Aprile, 26 31015 Conegliano (TV), Italia.

<sup>5</sup> IRVV Istituto Regionale della Vite e del Vino, Via Libertà, 66 90143 Palermo, Italia.

### **RIASSUNTO**

I risultati delle ricerche condotte in un vigneto sperimentale di Marsala (TP), scelto per omogeneità di fattori bio-agronomici (età, tecniche colturali, potenzialità vegetativa e produttiva), consentono di definire l'impronta geochimica in uve e vini ereditate dai suoli. Ai fini della ricerca sono stati prelevati 24 campioni di suolo - 6 per ogni varietà - in corrispondenza degli apparati radicali delle quattro cultivars indagate: Nero D'Avola, Refosco dal peduncolo rosso, Fiano e Verdicchio. I suoli sono stati caratterizzati mediante analisi chimiche in XRF (X ray Fluorescence) ed i vini in ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry).

La piana di Marsala rappresenta, infatti, un'area test ideale per la tipologia di suolo e per la presenza, nell'alta pianura, di un acquifero di buona qualità attualmente non degradato per fenomeni di salinizzazione. L'area inoltre ricade nella fascia sensibile alla desertificazione che è da alcuni anni oggetto di indagine tramite numerosi progetti e programmi di ricerca, ed il monitoraggio delle caratteristiche di uve e vini nelle varie annate può fornire un contributo alla comprensione di questi effetti. L'analisi delle varie cultivars è focalizzata alla ricerca dei vitigni meno sensibili allo stress climatico al fine di pianificare interventi di qualificazione in grado di affrontare l'impatto che i cambiamenti climatici produrranno nei prossimi anni nell'area mediterranea. Questo lavoro ha cercato di definire i tenori di fondo dei macro e micronutrienti inorganici e di acquisire la banca dati essenziale per la valutazione delle ricadute dei cambiamenti climatici e degli effetti della desertificazione sulla qualità dei vini

### **PAROLE CHIAVE**

Uve, vini, suolo, desertificazione.

### **ABSTRACT**

Research studies carried out on a vineyard, selected on the basis of the bio-agronomic factors' homogeneity (age, cultivation techniques, production capability...), in the Marsala Plain (TP) Sicily, have permitted to define geochemical fingerprints inherited by grapes and wines. 24 soil's samples (gathered in correspondence of the root system) of 4 different cultivar types (6 from Nero D'Avola, 6 from Refosco dal peduncolo rosso, 6 from Fiano and 6 from Verdicchio) were collected. The soil samples were characterized by XRF chemical analysis and the wine samples were analysed by ICP-MS technique.

The Marsala Plain is test site both for soils and for the presence of an aquifer characterized by good quality of water and lack of salinisation processes. These pilot site is located in an area currently interested by desertification phenomena and for this reason carefully monitored. This situation can be helpful in order to characterize the features of grapes and

wines in several vintage years contributing on the comprehension of the effects of desertification on the production of wine. Analysis of different cultivar were focused on the definition of particular grapevine varieties less sensitive to climatic stress conditions, in order to plan suitable qualification actions to face the impact of climatic changes foreseen in the Mediterranean area.

The aim of this study is to define the background standard values for inorganic macro and micronutrients, acquiring the essential data set useful for the evaluation of climatic changes and desertification effects on the wine quality.

## **KEYWORD**

Grapes, wines, soil, desertification.

## **INTRODUZIONE**

Incrementi della temperatura e precipitazioni più intense hanno ricadute sulla qualità di suoli, acque e alimenti. Molti settori della Sicilia Meridionale sono fra le aree a maggior rischio di desertificazione nel Mediterraneo. Le ricadute dei cambiamenti climatici possono essere stimate attraverso l'analisi dei processi di degrado delle matrici biologiche fra cui i prodotti alimentari. In Sicilia, la produzione di uve e di vini costituisce uno dei settori produttivi più fiorenti che potrà risentire dell'estremizzazione del clima. Le peculiarità geochimiche del suolo apportano un contributo importante alle caratteristiche composizionali del prodotto finale, in termini di macronutrienti (K, Ca, Mg,...), di micronutrienti essenziali (Zn, Cu, Fe,...) e non essenziali e/o tossico-nocivi (Pb, Cd, As,...). Le varie specie vegetali accettano selettivamente gli elementi maggiori ed in traccia in base alle loro caratteristiche biologiche, proprietà oggetto di progetti di ricerca per la selezione di piante resistenti e utili alla bonifica di siti inquinati. Solo recentemente le ricerche scientifiche si stanno indirizzando alla definizione delle relazioni fra qualità degli alimenti ed in particolare del vino, delle caratteristiche composizionali dei suoli e delle condizioni climatiche. Le differenti varietà controllano il trasferimento dei vari elementi dal suolo alla pianta attraverso processi chimici, biochimici e fisici che dipendono anche dalla disponibilità nel suolo, dalla natura dei minerali argillosi, dalla temperatura e dalla disponibilità d'acqua.

Si propone una metodologia per individuare i *markers* geochimici in grado di fornire indicazioni attendibili sull'origine geografica dei prodotti alimentari e quelli sensibili ai fattori microclimatici. In Sicilia le condizioni di estremizzazione del clima consentono lo studio sperimentale degli effetti di elevata temperatura e bassa piovosità sulla qualità di uve e vini, in termini di macro e micronutrienti inorganici assimilati dal suolo. L'area di Marsala, per le particolari condizioni termiche e idriche, è una delle aree più rappresentative per la descrizione della risposta all'estremizzazione climatica e per un futuro monitoraggio finalizzato a verificare le relazioni fra condizioni climatiche e qualità di uva e vini. Questo lavoro ha avuto lo scopo di caratterizzare nello stesso suolo quattro vitigni: due a bacca bianca (Verdicchio e Fiano) e due a bacca nera (Refosco dal peduncolo rosso e Nero D'Avola) al fine di riconoscere le caratteristiche geochimiche che dipendono dal suolo e quelle legate alla varietà di vino.

## **MATERIALI E METODI**

Inquadramento geografico-geologico dell'area

I vigneti dei campi sperimentali oggetto della presente indagine, sono ubicati a circa 100 metri. s.l.m. in uno dei terrazzi calcarenitici appartenente al sistema di 8 ordini di terrazzi

marini, debolmente pendenti verso mare e parzialmente rimodellati dall'erosione. Il rapido deflusso delle acque meteoriche è garantito da una debole pendenza verso sud-ovest in un settore caratterizzato da ampie e dolci spianate. Poco pronunciata è l'idrografia superficiale ad eccezione dei rari torrenti e l'area in cui ricade il vigneto fa parte del bacino idrografico della piccola incisione torrentizia della fiumara di Sant'Onofrio. L'assenza di incisioni fluviali di rilievo è dovuta alla elevata permeabilità dei sedimenti calcarenitici e alle condizioni climatiche siccitose. Nonostante la bassa piovosità le condizioni climatiche, dominate da elevate temperature, favoriscono i processi di dissoluzione dei carbonati e quindi la pedogenesi dalle calcareniti organogene che in base alla morfologia può essere più o meno spinta. Il grado di litificazione delle calcareniti, la permeabilità e la morfologia hanno condizionato l'uso del suolo in quanto si hanno aree fertili (spesso adibite a viticoltura) nelle zone terrazzate pianeggianti, in cui i processi erosivi del suolo sono trascurabili. Nelle aree in cui le calcareniti sono più cementate e la morfologia è meno dolce, i suoli sono meno evoluti e volumetricamente poco estesi e sono destinati prevalentemente alla coltivazione di graminacee e/o sono terreni incolti e destinati al pascolo. La dissoluzione dei carbonati ha prodotto suoli ricchi in argille residuali con elevati contenuti di ossidi ed idrossidi di Al e/o Fe (bauxitici- lateritici). Frequentemente nei suoli meno maturi si riscontrano concrezioni di carbonati particolarmente compatti di colore bianco.

L'area in cui ricade il campo sperimentale di Marsala è caratterizzata da affioramenti di sedimenti calcarenitici di ambiente costiero di età quaternaria, sedimentati e rimodellati durante le periodiche oscillazioni eustatiche quaternarie. Le calcareniti quaternarie, sono costituite da bioclasti carbonatici, che per struttura e tessitura permeabile e giacitura sub-orizzontale hanno fornito condizioni favorevoli all'impianto di vigneti. In base alla quota (D'Angelo, Vernuccio 1994), si è identificata un'età Pre-Tirreniana dei terrazzi compresi tra 50 e 170 metri s.l.m. e Tirreniana per i terrazzi a quota più bassa compresi tra 0 e 35 metri s.l.m. I vigneti in esame, essendo localizzati nel settore collinare a circa 100 m s.l.m., sono impostati sui depositi sedimentari più antichi sempre di natura calcarenitico-sabbiosa depositatasi in seguito ad una fase trasgressiva del Pleistocene medio denominata da Ruggieri e Unti (1974) Grande Terrazzo Superiore (G.T.S.). I depositi calcarenitici ospitano un acquifero a falda libera che fa parte di un sistema multiacquifero complesso localizzato nei livelli permeabili (sabbioso-limosi) alternati ai livelli argillosi della sequenza terrigena Plio-pleistocenica di ambiente marino, che nell'area in esame hanno notevoli spessori (superiori spesso ai 500 metri). Il sistema multiacquifero è una preziosa risorsa in quanto consente, anche in periodi siccitosi eccezionali, un appropriato approvvigionamento idrico.

#### Campionatura

Nel 2009, nel campo sperimentale ubicato in località Biesina – Marsala -, sono stati prelevati 24 campioni di suolo (6 per ogni varietà) a tre diverse profondità (0-10; 10-30 e 30-60 cm) in corrispondenza del sottofila.

I campioni di terreno sono stati trattati ad una temperatura di 500°C per la rimozione della sostanza organica. Il contenuto in fasi volatili è stato stimato per calcinazione in muffola ad una temperatura di 1000 °C (Loss On Ignition).

Le analisi in XRF (X-ray fluorescence), condotte su pastiche di polvere pressata, sono state eseguite mediante lo spettrometro a dispersione di lunghezza d'onda ARL Advant XP in dotazione ai laboratori del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara, hanno consentito di determinare gli elementi maggiori ed in traccia nei suoli. “Metalli pesanti” e terre rare, presenti in vini, succhi, bucce e mosti, sono stati determinati mediante analisi in ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass spectrometry) con lo spettrometro Serie X della Thermo Electron Corporation, dotato di dispositivo a cella di collisione/reazione

CCT<sup>ED</sup> per la riduzione/eliminazione delle principali interferenze poliatomiche ed isobariche, in dotazione al Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara.

Nei campioni di suoli, uve, mosti e vini sono stati misurati i radionuclidi naturali (Ra-226 e K-40) ed artificiali (Cs-137) attraverso spettrometria gamma. Le concentrazioni di K-40 e Cs-137 sono misurabili direttamente, il Ra-226 è stato calcolato tramite i figli a vita breve (Pb-214 e Bi-214) mentre il Th-232 è stato calcolato tramite il Ra-228, a sua volta calcolato tramite Ac-228. Le misure sono state condotte secondo la norma UNI 10797: 1999 con rivelatori al Germanio Iperpuro (HPGe), calibrati in energia e in efficienza con standards radioattivi forniti da IAEA (International Atomic Energy Agency), NIST (National Institute of Standards and Technology) ed ENEA (Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente). Le sorgenti radioattive utilizzate sono IAEA-RGU-1, IAEA RGTh-1, IAEA RGK-1, IAEA 300, IAEA 375, IAEA 315 ed IAEA SOIL 6, NIST SRM 4350B ed ENEA MRS 1057.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

Le analisi hanno consentito di verificare la forte variabilità composizionale dei suoli che sono più o meno impoveriti in silice in base al grado di pedogenesi. Alcune viti insistono su suoli poco maturi con ancora abbondanti clasti carbonatici non disciolti dal processo pedogenetico ( $32,7\% < \text{SiO}_2 < 45,9\%$  e  $18,5\% < \text{CaO} < 26,5\%$ ). Dai suoli ricchi in carbonato a quelli più poveri in CaO il rapporto  $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$  si mantiene costante, il che indica l'origine da una comune roccia madre. Gli elementi alcalini sono poco abbondanti per un impoverimento dovuto alla pedogenesi che ha rimosso in particolare il sodio ( $0,09\% < \text{Na}_2\text{O} < 0,19\%$ ); un po' più abbondante è il potassio ( $1,17\% < \text{K}_2\text{O} < 1,85\%$ ) che è correlato positivamente con il Rb. Le basse concentrazioni in  $\text{Na}_2\text{O}$  indicano che le condizioni climatiche aride nell'area dei vigneti non hanno prodotto fenomeni di salinizzazione dei suoli, grazie all'elevata quota che rende improbabili fenomeni di ingressione salina e anche per la buona qualità delle acque dell'acquifero. La correlazione positiva fra somma degli alcali, concentrazioni di  $\text{SiO}_2$  ed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  è da attribuire alla presenza di minerali argillosi nei suoli. L'elevata abbondanza dello Stronzio ( $350 < \text{Sr} < 590$  ppm) è attribuibile all'origine marina in ambiente litorale delle calcareniti quaternarie. Bassa è la concentrazione nei suoli di Cr, Ni, Co, e V. Tutti i vini analizzati hanno concentrazioni in metalli significativamente inferiori ai limiti normativi (D. M. 29.12.1986, Reg. 2006/1881 CE, ; Reg. CE 466/2001).

Per meglio definire il trasferimento dei metalli dal suolo alle piante per ogni elemento metallico analizzato per ciascuna delle quattro varietà, sono stati definiti i coefficienti adimensionali  $K$  "Fig. 1", calcolati come il rapporto tra la concentrazione dell'elemento nella pianta  $C_{\text{pianta}}$  e la concentrazione dell'elemento nel suolo  $C_{\text{suolo}}$  ( $K = C_{\text{pianta}}/C_{\text{suolo}}$ )

Questo valore ha consentito di individuare gli elementi che sono più facilmente assimilati. Tale approccio consente non solo di individuare gli elementi affini ma anche di identificare eventuali anomalie geochemiche dovute all'alterazione del sistema.

Il Nero D'Avola ha una maggiore propensione ad assimilare il Na (56 ppm) rispetto alle altre cultivars, e questa tipologia di uva sembra più sensibile ai fenomeni di potenziale salinizzazione dei suoli. Particolarmente elevato è il valore in K riscontrato nel Refosco p.r. (1500ppm) che assimila questo elemento anche in suoli poveri come quelli del campo sperimentale siciliano. Le quattro cultivar hanno bassa propensione ad assimilare Al e Fe, anche se il Fe è più abbondante nei due vini rossi. Il basso valore del coefficiente di assimilazione del Ca rispetto al Mg è probabilmente legato alla elevata abbondanza di questo elemento nei suoli.

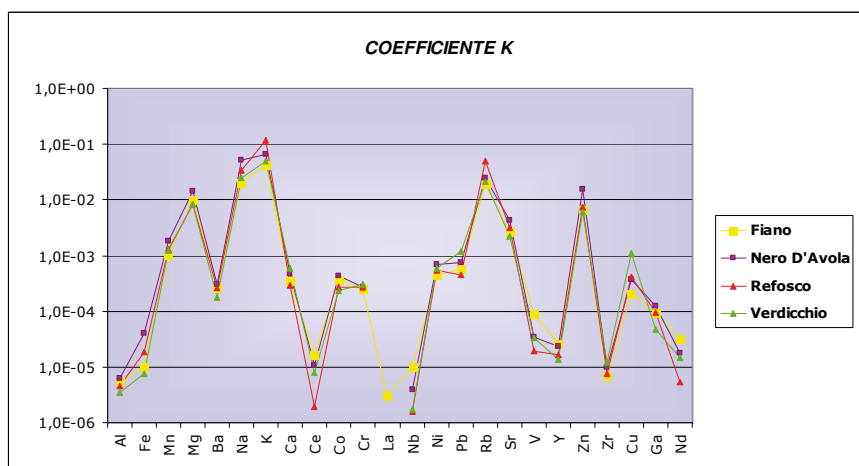


Fig. 1. Trend in scala logaritmica del fattore di assimilazione K riferito ai 4 vini analizzati.

Le quattro cultivars hanno analoghi coefficienti di assimilazione per i metalli alcalino terrosi (Mg, Sr e Ba) che sembrano dipendere più dalle cultivars che dalla natura del suolo. Anomala è l'elevata assimilazione dello Zn, probabilmente immesso dall'uomo attraverso i trattamenti antiparassitari e le concimazioni, così come Cu e V. Il Verdicchio ha elevate concentrazioni di Cu che possono dipendere dai trattamenti o da una maggiore propensione all'assimilazione, mentre nel Fiano si ha elevata concentrazione di V e Nb di probabile origine naturale dato il basso impatto antropico sull'area.

## CONCLUSIONI

Lo studio ha permesso di confrontare la risposta geochimica del vitigno Nero D'Avola coltivato in due ambienti diversi: Marsala (TP), Sicilia e Piavon di Oderzo (TV), Veneto. La scelta di questi due ambienti è avvenuta in base alle forti differenze climatiche, come risulta dagli studi sul periodo vegetativo delle uve (Riou et al. 1991) e non in base alle analogie altimetriche e alla natura dei suoli. Nel dettaglio, per il Nero D'Avola si è evidenziato che:

- nonostante la maggiore disponibilità di Na nel suolo Veneto (1760 ppm nel Veneto, 1100 ppm nella Sicilia) le condizioni climatiche stimolano una minore assimilazione di Na nel Veneto rispetto alla Sicilia (8 ppm nel Veneto e 56 ppm nella Sicilia);
- il Rb nei suoli mostra significative differenze (78 ppm nel Veneto e 45 ppm nella Sicilia) ma le condizioni climatiche favoriscono maggiore assimilazione nelle uve siciliane cosicché la concentrazione nei vini è pressoché identica (1,1 ppm sia nel Veneto che nella Sicilia);
- la concentrazione di Mg nei suoli è dello stesso ordine di grandezza (11200 ppm nel Veneto e 9800 ppm nella Sicilia), mentre nei vini veneti è minore (75 ppm Veneto; 140 ppm Sicilia);
- il Ba è confrontabile sia nei suoli sia nei vini (270 ppm e 240 ppm rispettivamente per Veneto e Sicilia);
- la forte differenza di concentrazione dello Sr nei suoli (50 ppm nel Veneto e 410 ppm nella Sicilia) si riflette parzialmente nei vini (0,40 ppm nel Veneto e 1,75 ppm nella Sicilia);
- le differenze in contenuto in Ca dei suoli (14000 ppm nel Veneto e 150000 ppm nella Sicilia) si riflettono solo parzialmente nei vini (64 ppm nel Veneto e 70 ppm nella Sicilia);
- la concentrazione di Fe, Mn, Co, Cr, Y e Cu nel suolo siciliano è sistematicamente 2-3 volte inferiore rispetto alla concentrazione nel suolo veneto, mentre il tenore di questi metalli nel vino siciliano è sistematicamente 3 volte superiore rispetto al vino veneto il che indica l'elevato ruolo delle condizioni climatiche nell'assimilazione. Fortunatamente i bassi valori di

questi elementi nei suoli consentono il rispetto dei limiti di legge e conferiscono a questi vini le corrette proprietà organolettiche. Tale tendenza è meno evidente per il Ni, il V e lo Zn.

Inoltre, è stato accertato un contenuto in K molto più basso nel vino Veneto (480 ppm) rispetto a quello siciliano (875 ppm) nonostante la concentrazione nei due suoli sia simile (13020 ppm nel Veneto, 13440 ppm nella Sicilia).

Lo stesso comportamento geochimico è stato osservato per il Refosco p.r. "Fig. 2".

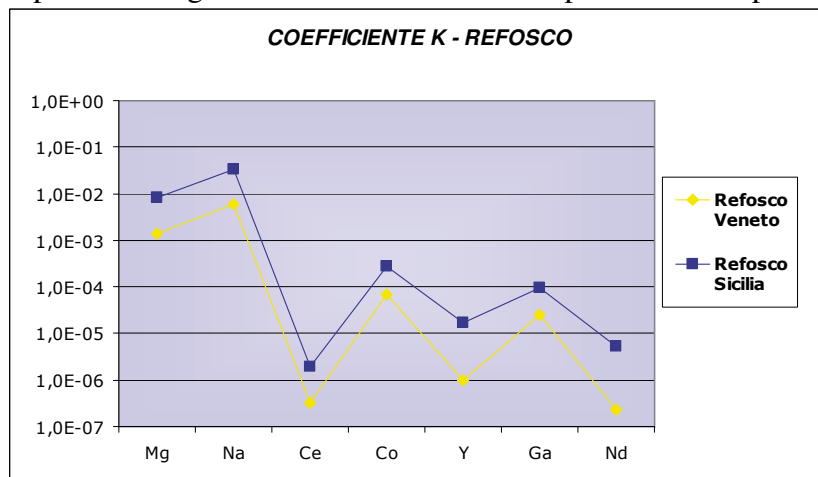


Fig. 2. Trend del fattore K per i metalli candidati a markers geochimici riferiti al vino Refosco p.r. nei due ambienti.

Il presente studio mette le basi non solo per definire i criteri geochimici per la tracciabilità dei vini siciliani ma anche per comprendere gli effetti delle condizioni climatiche sulle caratteristiche di qualità del prodotto. La letteratura scientifica (Riou et al. 1991) mette in evidenza l'importanza dei fattori energetici (insolazione e temperatura) sull'invasatura e sull'arricchimento in zucchero dell'uva, fattori che possono essere connessi a maggiori o minori tassi di assimilazione dei metalli. Il Nero D'Avola rappresenta la varietà con la maggior capacità di assimilazione tra quelle osservate: assimila maggiormente Al, Fe, Mg, Na, Co, Sr, Zn ed Y (quest'ultimo dello stesso ordine di grandezza del Fiano). Il Refosco assimila maggiormente il K e il Rb. Analogamente però rappresenta la varietà con il minor tasso di assimilazione di Ce, Nb, Pb, V, Zr e Nd. Il Fiano assimila maggiormente le Terre Rare (Ce, La e Nd) e in aggiunta Nb, V ed Y. Il Fiano rappresenta inoltre la varietà con il minor tasso di assimilazione di Cu. Il Verdicchio, infine, assimila maggiormente Pb e Cu.

## BIBLIOGRAFIA

- **D'Angelo U., Vernuccio S.** (1994) – Note illustrative della carta geologica Marsala (F°. 617 scala 1:50.000) – *Bollettino Società Geologica Italiana*, Vol. 113, Roma, 55-67.
- **Ruggieri G., Unti M.** (1974) – Pliocene e Pleistocene nell'entroterra di Marsala – *Bollettino Società Geologica Italiana*, **93**, Roma, 723-733.
- **D.M. 29 dicembre 1986** - Caratteristiche e limiti di alcune sostanze contenute nei vini.
- **Regolamento (CEE) n. 466/2001** della Commissione dell'8 marzo 2001 che definisce i tenori massimi di taluni contaminanti presenti nelle derrate alimentari.
- **Regolamento (CEE) N. 1881/2006** della Commissione del 19 dicembre 2006 che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari.
- **Riou C.** (1991) L'analyse agrométéorologique et ses applications: un exemple en viticulture. *1er colloque sur les applications de la météorologie et leurs intérêts économiques*. 24-26 Avril 1991, Salines Royale d'Arc et Senans: 1-7.