

UVE E VINI IN VULCANITI BASICHE ANOROGENICHE DEI LESSINI MERIDIONALI, IMPRONTA PETROCHIMICA E ASSIMILAZIONE DI METALLI PESANTI.

D. G. Ferioli¹, P. Bartolomei², M. Esposito¹, E. Marrocchino³, L. Sansone⁴, M. Borgo⁴, N. Belfiore⁴, D. Tomasi⁴, R. Tassinari³, C. Vaccaro³, M. Niero⁴, P. Biondini⁵

1 U-SERIES, Via Ferrarese, 131, 40128 Bologna - E-mail info@u-series.com

2 ENEA, via dei Colli, 16; 40136 Bologna

3 Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Ferrara, Via Saragat 1, 44100 Ferrara.

4 CRA-Centro di Ricerca per la Viticoltura, Viale XXVIII Aprile, 26 31015 Conegliano (TV).

5 Delegazione Pontificia per il Santuario della Santa Casa di Loreto, Piazza della Madonna, 1 60025 Loreto (AN)

RIASSUNTO

Nel 2009 sono stati prelevati e analizzati mediante XRF (X-ray fluorescence) campioni di suolo, in vigneti sperimentali siti nelle province di Vicenza e di Ancona. Sono stati inoltre determinati in 2 campioni di mosto e 2 di vino delle varietà Verdicchio e Refosco dal peduncolo rosso, ed in 2 di uva Refosco dal peduncolo rosso, gli elementi in traccia mediante ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass spectrometry). Lo studio ha consentito di definire la qualità di uva e vini, i rapporti caratteristici per ogni tipologia di suolo, e caratterizzare l'impronta geochimica in un ampio areale in cui le modeste differenze climatiche non influiscono sulle dinamiche di assimilazione. Sono state definite le relazioni fra matrice suolo e vino attraverso il confronto fra le concentrazioni dei metalli analizzati nelle varie matrici e varietà di uva.

PAROLE CHIAVE

Uva – vino – suolo – impronta geochimica

ABSTRACT

In 2009, 18 samples of soils, coming from experimental vineyards in Vicenza and Ancona, were collected and analysed using XRF technique, to characterize major and minor element concentration. Moreover, 2 samples of must, 2 samples of wine (one of each varieties Verdicchio and Refosco dal peduncolo rosso) and 2 samples of grapes Refosco dal peduncolo rosso, were investigated using ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass spectrometry) technique in order to define their trace elements concentrations. The aim of this study has been not only to characterize the quality of the grapes and the wines, but also to define the typical ratios between these two variable for each soils, and to outline geochemical fingerprints in a wide area where climatic differences have limited influence on the assimilation processes. The comparison of heavy metals concentrations between the several matrix and the varieties of grapes allow to define the relationship between soil matrix and wine.

KEYWORD

Grape – wine – soil – geochemical fingerprints

INTRODUZIONE

La risposta delle differenti varietà di uva all'ambiente geolitologico e microclimatico può fornire preziose informazioni per definire l'impronta geochimica dei prodotti alimentari e caratterizzare i contenuti dei macro e micronutrienti essenziali per l'alimentazione umana nei prodotti alimentari. Questi dati caratteristici dell'ambiente geolitologico e microclimatico consentono di procedere all'identificazione delle aree di origine e quindi alla certificazione dei prodotti. La conoscenza delle concentrazioni dei macro e micronutrienti inorganici nei prodotti alimentari è indispensabile per la tutela dei consumatori e per la valorizzazione dei prodotti alimentari e risponde alla crescente richiesta di prodotti certificati sulla base dell'origine geografica. Le attuali etichettature, importante passo avanti verso la tracciabilità dei prodotti, informano i consumatori dell'origine e delle procedure agronomiche, rendendoli consapevoli della storia degli alimenti. Una più completa descrizione delle caratteristiche del prodotto si potrebbe ottenere integrando l'etichetta con l'indicazione del contenuto in macro e micronutrienti inorganici. Questa strategia ridurrebbe i rischi di immissione nel mercato di prodotti non locali ottenuti con pratiche agronomiche intensive e su suoli qualitativamente non idonei (sia per processi di impoverimento dei nutrienti minerali sia per eccesso di metalli inquinanti). Per attuare questo sistema di difesa e tutela dei prodotti autoctoni, occorre conoscere le caratteristiche geochimiche dei siti produttivi, e quindi fornire l'impronta digitale del prodotto certificato e accertare mescolanze e/o sostituzioni con prodotti di altra provenienza. La verifica della congruità della provenienza geografica dichiarata in etichetta, potrebbe avvenire tramite il confronto con la distribuzione dei macro e micronutrienti inorganici tipici dell'area di produzione. L'analisi geochimica conoscitiva risulta quindi indispensabile per una corretta valutazione della provenienza dei prodotti alimentari e la verifica della qualità dichiarata in etichetta e dell'assenza di manipolazioni. Si propone con questo lavoro lo sviluppo di una metodologia analitica per la tracciabilità e la realizzazione di una banca dati nazionale sulla qualità dei prodotti e sui range di composizione tipici e caratteristici delle aree di provenienza. Il presente lavoro è stato condotto in un'area caratterizzata da vigneti che producono uve di elevata qualità, impiantati su suoli particolarmente ricchi in metalli di transizione (Cr, Ni, Co, V, di elevato valore nutrizionale in basse concentrazioni ma potenzialmente tossico-nocivi se in elevate concentrazioni) al fine di mostrare la capacità delle cultivar nel selezionare gli elementi chimici e quindi fornire le corrette dosi dei macro e micronutrienti essenziali anche in presenza di anomali arricchimenti e disponibilità nei suoli. La definizione dell'importanza nutrizionale di questi elementi nelle uve e nei vini ha stimolato il presente studio condotto in una delle aree vulcaniche basiche famose per gli antichi e pregiati vitigni.

MATERIALI E METODI

Inquadramento geologico

I due campi sperimentali di Verdicchio e Refosco, oggetto della presente sperimentazione, sono localizzati, rispettivamente, nei comuni di Gambellara e Mason in provincia di Vicenza. Sono costituiti da suoli vulcanici basici riferibili al magmatismo anorogenico terziario, che ha interessato la porzione meridionale del Sudalpino Veneto. Nei Lessini affiorano prodotti vulcanici basici subaerei e vulcanoclastici sottomarini, questi ultimi nel settore più meridionale dell'area (ove insistono i campi sperimentali del CRA-VIT), caratterizzati dalle tipiche strutture ialoclastiche di ambiente sottomarino di mare poco profondo. Le vulcaniti affiorano nella zona centrale delle Prealpi Venete in corrispondenza ed allineati lungo il prolungamento della cosiddetta "Flessura pedemontana" (Caputo e Bosellini 1994), importante struttura tettonica che si estende dalla Linea Schio-Vicenza, a ovest, all'accidente trasversale Fadalto-Vittorio Veneto, a est, per una distanza di circa 80 km. Si tratta a grande

scala di due pieghe parallele, una anticlinale, a nord, ed una sinclinale, a sud, con asse in direzione ENE-WSW (Caputo e Bosellini 1994) che collega l'altopiano di Asiago con la pianura alluvionale della fossa tettonica di Schio, struttura lungo la quale si sono realizzate importanti discontinuità tettoniche che hanno consentito la risalita di magmi basici poco differenziati che rappresentano oggi i depositi ialoclastici che si appoggiano sulla struttura a pieghe.

L'evoluzione tettonica tardo Eocenica - Oligocenica, ha portato allo sviluppo di sistemi di faglie regionali con andamento NNE che hanno consentito la risalita di basalti alcalini. Nelle aree più settentrionali le colate sono sub-aeree ed i magmi alcalini ad affinità sodica, mentre nelle aree più meridionali le colate sono di ambiente sottomarino ed affiorano rocce appartenenti alle tre serie: magmi alcalini sodici, magmi transizionali e magmi alcalino potassici. I suoli dei vigneti sono il prodotto delle trasformazioni pedogenetiche di depositi ialoclastici e brecciole a pillows lava, derivate da eruzioni in ambiente sottomarino. La natura ialoclastica ha favorito i processi pedogenetici e quindi lo sviluppo di suoli idonei alla coltivazione della vite. I campi sperimentali, come mostrano i dati petrochimici sui suoli, non derivano da un'unica colata, ma da manifestazioni vulcaniche differenti, infatti i campi più settentrionali sono impostati su colate basaltiche alcalino-sodiche in cui la composizione dei suoli è omogenea, mentre il sito sperimentale più meridionale, ubicato nel settore geograficamente attribuibile alla transizione con l'area Berica, è impostato su una serie di colate basaltiche sottomarine in cui si ha una significativa variazione del rapporto $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$. Anche i suoli dei vigneti dell'area di Gambellara sono derivati da varie colate basaltiche di composizione sia alcalina sodica che potassica, questo comporta una variazione del rapporto $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ nei suoli che si riflette anche sulle uve. Le significative differenze nei rapporti fra gli alcali non possono essere dovute a weathering in quanto i terreni, che distano uno dall'altro meno di 3 km, hanno stessa età, morfologia, condizioni climatiche, esposizione e strutture vulcaniche (entrambi i siti sono impostati su colate sottomarine ialoclastiche). Essendo gli elementi alcalini estremamente mobili, il mantenimento delle originarie differenze composizionali consente di affermare che i processi alterativi non hanno potuto differenziare in maniera significativa le caratteristiche geochimiche di questi suoli, che sono stati interessati dalla stessa storia.

Misure in spettrometria γ hanno consentito di escludere concentrazioni significative di elementi radioattivi e quindi il rispetto dei requisiti previsti dalla radioprotezione nonostante nel 1986 l'Italia settentrionale, ed in particolar modo le regioni Friuli Venezia Giulia e Veneto, sia stata interessata dalla ricaduta radioattiva conseguente all'incidente di Chernobyl.

Campionatura
Campioni di suolo, in numero variabile da tre a cinque, in funzione dell'estensione del vigneto, sono stati prelevati a tre profondità (0-10; 10-30; 30-60cm), nella zona del sottofila, in entrambe le province di Vicenza e Ancona (vigneti sperimentali della Delegazione Pontificia per il Santuario della Santa Casa di Loreto – Ancona). Sono state considerate due varietà, il Verdicchio ed il Refosco p.r. e per ciascuna di esse è stato analizzato un campione di vino del 2007 vinificato dalla medesima azienda. Per meglio comprendere il processo di trasferimento dei metalli dal suolo, alla pianta ed al vino, durante la vendemmia del 2009, per la varietà Refosco, sono stati indagati anche i prodotti delle varie fasi di vinificazione (uva, mosto e vino). Per evidenziare i contributi dovuti al succo e alle bucce, si sono separati, per centrifugazione, il residuo solido (buccia e semi) ed il succo (polpa) da sottoporre ad analisi (Ferioli 2010).

Metodologie analitiche

I “metalli pesanti” e le 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^{ED} per la riduzione/eliminazione delle principali interferenze poliatomiche ed isobariche, in dotazione al Dipartimento di Scienze della Terra dell’Università di Ferrara.

Ogni campione è stato sottoposto a due cicli di analisi; un primo per la determinazione di Li, Be, B, Na, Al, K, Rb, Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Fe, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, Bi, U ed un secondo per la determinazione delle concentrazioni di Rb, Sr, Y, Zr, Nb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U.

La determinazione degli elementi maggiori e in traccia nei suoli è stata eseguita mediante XRF (X-ray fluorescence), (spettrometro a dispersione di lunghezza d’onda ARL Advant’XP in dotazione ai laboratori del Dipartimento di Scienze della Terra dell’Università di Ferrara).

La composizione chimica dei suoli è espressa in percentuale in peso dei seguenti ossidi (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅) ed in ppm dei seguenti elementi in traccia: Ba, Ce, Co, Cr, La, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr, Cu, Ga, Nd, S, Sc. Il contenuto totale in fasi volatili nei suoli è stato determinato come perdita in peso dopo calcinazione in muffola a 1000° Celsius (Loss On Ignition). Infine nei suoli, nelle uve, mosti e vini sono stati misurati i radionuclidi naturali (Ra-226 e K-40) ed artificiali (Cs-137) attraverso spettrometria gamma e condotte secondo la norma UNI 10797 - 1999. 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 effettuate 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) 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

Dalla classificazione petrologica si deduce che i suoli di Gambellara derivano da ialoclastiti ed hanno composizione alcali basaltica di serie sodica mentre quelli di Mason da colate di serie transizionale debolmente ricche in Potassio. I suoli veneti sono stati confrontati coi suoli derivati da rocce sedimentarie di omologhi vigneti sperimentali presenti nelle Marche.

L’elaborazione dei dati relativi a Co, Cr, Ni, Pb, V, Zn, Cu normalizzati ai limiti di legge (D.Lgs. 152/2006) ha evidenziato il superamento dei parametri per Co, Cr, Ni e V “Fig. 1”.

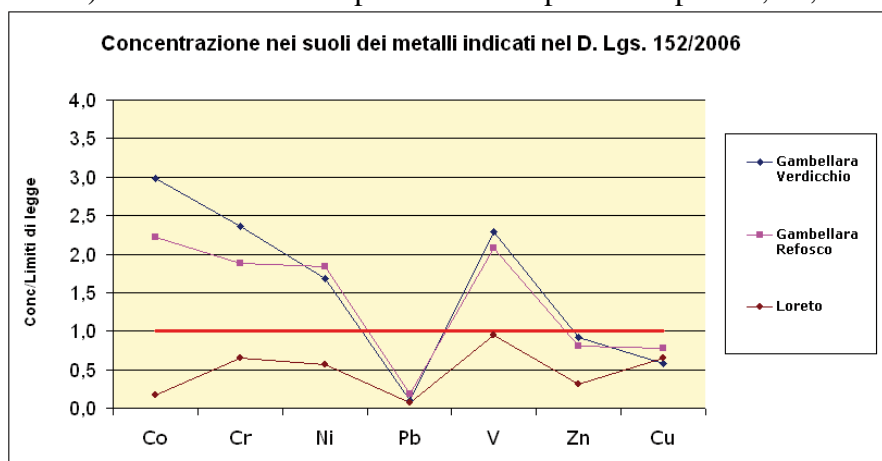


Fig. 1 Concentrazioni in ppm dei metalli nei suoli normalizzati ai valori limiti D.Lgs. 152/2006 per uso verde pubblico, privato e residenziale.

Questi superamenti sono da imputare a cause naturali essendo le elevate concentrazioni in elementi di transizione caratteristiche dei suoli di origine vulcanica basica. Tale anomalia non viene trasferita alle uve e ai vini dei Lessini che hanno infatti concentrazioni significativamente inferiori ai limiti previsti dal Decreto Ministeriale 29 dicembre 1986 “Caratteristiche e limiti di alcune sostanze contenute nei vini”, dal regolamento europeo 2006/1881 CE, che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari e dalle linee guida dettate dal O.I.V. (Office International de la Vigne et du Vin). A parità di concentrazione nei suoli veneti inoltre il Refosco assimila i metalli con un ordine di grandezza superiore (scala logaritmica) rispetto al Verdicchio.

Le concentrazioni degli elementi di interesse ambientale nei suoli dei vigneti a Verdicchio e a Refosco dei Lessini sono state inoltre confrontate con quelli di Loreto (AN - Marche) coltivati anch’essi a Verdicchio e Refosco p. r. Nelle Marche, uve e vini di Refosco e Verdicchio mostrano basse concentrazioni di questi elementi essenziali “Fig. 2”.

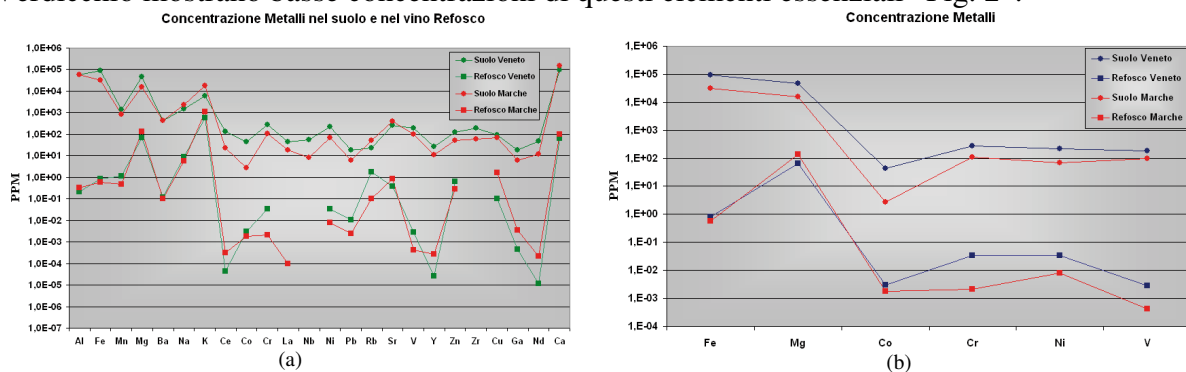


Fig.2. Confronto dei trends di concentrazione dei metalli (a) e di quelli di interesse ambientale (b) nel Refosco dei vigneti del Veneto e Marche.

Il rapporto fra i vari metalli nei suoli e nelle cultivars consente di discriminare i contributi dovuti al suolo e i rapporti legati alle capacità di assimilazione delle piante. Ad esempio le concentrazioni di Magnesio e Stronzio nelle uve e nei vini per la stessa cultivar ottenute nel Veneto e nelle Marche sono confrontabili, nonostante le forti differenze riscontrate fra i suoli vulcanici dei Lessini e sedimentari carbonatici delle Marche per cui essi sono caratteristici e non sono significativi ai fini della tracciabilità geografica “Fig. 2, 3”.

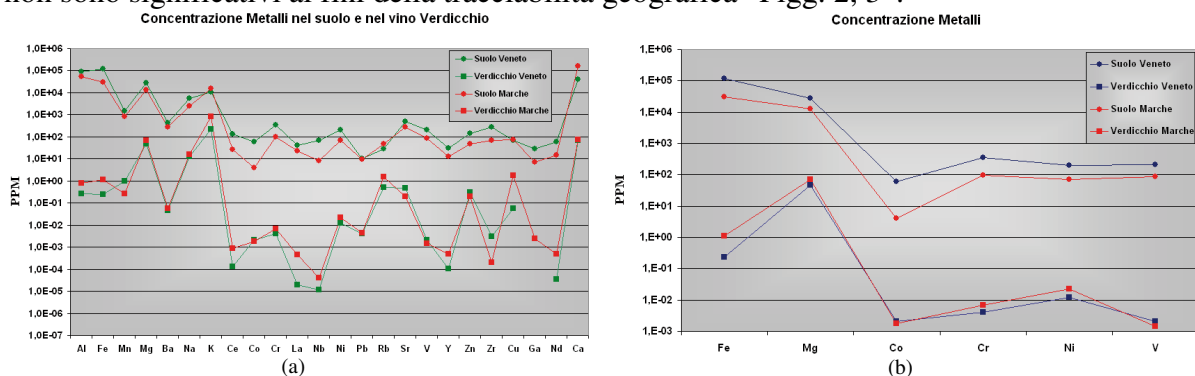


Fig.3. Confronto dei trends di concentrazione dei metalli(a) e di quelli di interesse ambientale (b) nel Verdicchio dei vigneti del Veneto e Marche.

Le due varietà sono state caratterizzate mediante i coefficienti di assimilazione K espressi come rapporto fra concentrazione dell'elemento $C_{ipianta}$ nella pianta e la concentrazione dell'elemento C_{isuolo} nel suolo ($K = C_{ipianta} / C_{isuolo}$).

Il fattore di assimilazione è influenzato dal potenziale ionico dei diversi elementi considerati, dal pH, dalla temperatura e dalle caratteristiche della pianta.

Infine sono state eseguite analisi di bucce e vinaccioli che hanno mostrato un generale arricchimento in metalli, ed in particolare in metalli alcalino-terrosi, per cui la permanenza dei residui a contatto con i succhi può influire sulla concentrazione in metalli.

CONCLUSIONI

Nell'area veneta indagata, i vigneti a DOC e DOCG devono l'elevata qualità e le caratteristiche organolettiche alla natura vulcanica dei suoli. Grazie all'analisi del rapporto fra concentrazione dei macro e micronutrienti nei suoli e nei vini sono stati definiti i coefficienti di assimilazione per le due varietà Verdicchio e Refosco p.r. e l'impronta geochimica del suolo. La metodologia proposta non solo consente di verificare il rispetto dei contenuti in metalli e tutelare la salute dei consumatori, ma anche di evitare la commercializzazione di prodotti qualitativamente non idonei.

La qualità della produzione vitivinicola in suoli vulcanici ad elevate concentrazioni di metalli di transizione richiede il controllo del rispetto dei limiti normativi e del corretto valore nutrizionale in termini di macro e micronutrienti, caratteristiche riscontrate per Refosco p.r. e Verdicchio dei Lessini che hanno basse ma corrette concentrazioni di Cromo, Nichel, Cobalto e Vanadio. Va segnalato che il Refosco p.r. è risultato più sensibile rispetto al Verdicchio all'assimilazione di Cr, Ni e V per cui, in casi di forti anomalie del contenuto di questi metalli, il Verdicchio fornisce maggiori garanzie del rispetto dei parametri nutrizionali.

Le misure di radioattività naturale e antropica hanno messo in evidenza l'assenza di rischio.

Eventuali futuri monitoraggi potranno aiutare a definire la stabilità composizionale e quindi il mantenimento delle caratteristiche geochimiche riscontrate per uva e vino.

BIBLIOGRAFIA

Caputo R. & Bosellini A. 1994- La flessura pedemontana del Veneto centrale: anticlinale di rampa a sviluppo bloccato da condotti vulcanici. The pedalpine flexure Zone of central Venetian Alps: a ramp anticline halted by volcanic conduits. *Atti Tic. Sc. Terra 1994 (Serie speciale), 1*: 255-268.

Feroli D.G. 2010 Tesi di Dottorato in Scienze della Terra - Tracciabilità delle provenienze e valorizzazione dei prodotti alimentari attraverso nuovi sistemi di caratterizzazione geochimica.

D.M. 29 dicembre 1986 - Caratteristiche e limiti di alcune sostanze contenute nei vini.

D.M. 25 ottobre 1999, n.471

Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'articolo 17 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, e successive modificazioni e integrazioni.

Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152 Norme in materia ambientale.

Regolamento (CEE) N. 1881/2006 della Commissione del 19 dicembre 2006 che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari.