

ELEMENTI IN TRACCIA E ULTRATRACCIA NELL'UVA: POSSIBILI APPLICAZIONI AI FINI DELLA TRACCIABILITA' GEOGRAFICA

F. A. Faccia⁽¹⁾, C. Vaccaro⁽¹⁾, L. Sansone⁽²⁾, E. Marrocchino⁽¹⁾, R. Tassinari⁽¹⁾

⁽¹⁾Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Ferrara
Via Saragat 1, 44100 Ferrara, Italia
geostoria@gmail.com

⁽²⁾CRA-Centro di ricerca per la viticoltura
Viale XXVIII Aprile 26, 31015 Conegliano (TV), Italia
luigi.sansone@entecra.it

RIASSUNTO

Nel presente studio si è ricercata la possibilità di associare l'uva al territorio mediante parametri chimici indipendenti da variabili climatiche ed antropiche.

Nei Colli Euganei, la presenza di vitigni allevati su terreni con un'elevata eterogeneità geochimica in un areale ristretto, ha permesso di minimizzare tali variabili oggetto di disturbo ai fini della comprensione dei processi di mobilità degli elementi dal suolo alla vite, in funzione del luogo di coltivazione. Sono stati prelevati campioni di suolo ed uva provenienti da aree differenti, determinate le concentrazioni di alcuni elementi in traccia ed ultratraccia e ricercate possibili correlazioni in funzione dell'areale di allevamento.

PAROLE CHIAVE

Colli Euganei – tracciabilità – impronta digitale – suolo – alimenti – uva – elementi in traccia

ABSTRACT

In this study we sought the possibility of linking the grape vine to the territory by using chemical parameters not related to anthropogenic climatic variables. In the Euganean Hills, the presence of vines grown on soils with high geochemical heterogeneity in a narrow range, allowed us to minimize these variables usually interfering with understanding the process of mobility of elements from soil to vine, depending on the site of cultivation. Soil samples and grapes from different areas have been collected and have been determined the concentrations of certain trace and ultra trace elements and have been sought possible correlations according to the breeding area.

KEYWORD

Euganean Hills – traceability – fingerprint – soil – food – grape – trace elements

INTRODUZIONE

Negli ultimi decenni la richiesta da parte di consumatori e produttori di informazioni e criteri che possano collegare la vite al territorio è diventata indispensabile per poter differenziare e tutelare prodotti qualitativamente superiori, sicuri, in quanto privi di sofisticazioni e contraffazioni. Il vino può beneficiare maggiormente di un sistema scientifico, che permette di collegarlo all'area d'origine, in quanto le sue caratteristiche qualitative ed organolettiche sono imprescindibilmente legate al territorio. Il riferimento di un prodotto ad un territorio non intende valutarne esclusivamente le caratteristiche in funzione dell'aspetto pedologico ma fa riferimento ad un'interazione sinergica tra suolo, clima e tradizioni di

vinificazione che determinano per un vino la sua unicità legata all'areale geografico su cui è cresciuta la vite.

Ad oggi esistono numerosi studi sulla tracciabilità alimentare, ad esempio sull'olio d'oliva si ricerca il legame tra territorio di provenienza e prodotto, analizzando i rapporti degli isotopi stabili del Carbonio nei numerosi acidi grassi che compongono la parte saponificabile dell'olio (Spangenberg et al. 1998; Royer et al. 1999) e all'interno della frazione sterolica (Diaz et al. 2005).

Altri studi elaborano i dati acquisiti da spettri ^1H NMR mediante metodi chemiometrici (Mannina et al. 2001; Mannina et al. 2003; Buzas et al. 2003), oppure utilizzando il rapporto isotopico dell'Ossigeno, rilevatosi determinante per evidenziare possibili diluizioni del vino, ma non sufficientemente risolutivo ai fini della tracciabilità (Förstel, 2007; Hermann, Voerkelius, 2008). Molti di questi studi hanno evidenziato come i fattori climatici e biologici siano delle variabili che, in alcuni casi, portano a errori nella determinazione dell'area d'origine.

La georeferenziazione dei vini mediante la determinazione dei rapporti isotopici di elementi leggeri non è quindi esente da problematiche, tra le quali non di bassa rilevanza è l'elevata influenzabilità di questi rapporti da fattori quali temperatura, piovosità, tipologia dell'acqua d'irrigazione, età del vigneto e giorno della vendemmia, variabili di anno in anno.

Nel presente lavoro si sono ricercati dei parametri caratteristici nell'uva partendo dal presupposto che tali markers, essendo legati al territorio, debbano essere presenti prima nei suoli e successivamente ereditati dalla vite. All'interno della frazione inorganica del suolo oltre agli elementi maggiori, che assimilati dalla pianta andranno ad influire maggiormente negli aspetti organolettici del vino, sono presenti elementi in traccia e ultratraccia in concentrazioni caratteristiche probabilmente correlabili alle litologie che hanno originato il suolo.

MATERIALI E METODI

Il campionamento, eseguito nel Settembre 2008, è stato effettuato su 20 punti all'interno di 4 aziende vinicole dell'area euganea e della vicina pianura nei quali sono stati prelevati campioni di suolo ed uva "Fig. 1".

I 20 punti di campionamento, georeferenziati mediante GPS, sono stati scelti in modo da poter prelevare campioni di differenti cultivars presenti sullo stesso substrato pedologico e una stessa varietà presente su sistemi di suoli (great soilscapes) differenti.

I grappoli d'uva sono stati soggetti a una separazione del succo dal residuo solido al fine di poterli analizzare separatamente e osservare eventuali fenomeni di bioaccumulo differenziato all'interno delle due frazioni. Il liquido ottenuto attraverso una centrifuga "succo" e il rimanente residuo solido sono stati analizzati mediante ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass spectrometry); metodologia che ha consentito di rilevare le concentrazioni di alcuni metalli pesanti e terre rare con particolare attenzione a quest'ultime essendo elementi affini tra loro che tendono a contenere fenomeni differenziativi attraverso i processi chimico-fisico biologici.

Ogni campione è stato analizzato due volte mediante spettrometria di plasma massa (ICP-MS), presso il dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara. Lo strumento utilizzato è uno spettrometro Serie X della Thermo Electron Corporation:

§ durante la prima analisi si sono determinati elementi, tra i quali alcuni "metalli pesanti", significativi in un contesto ambientale: 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.

§ nella seconda analisi sono state determinate le concentrazioni di elementi solitamente utilizzati per la caratterizzazione petrológica tra i quali le terre rare (REE): Rb, Sr, Y, Zr, Nb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U.

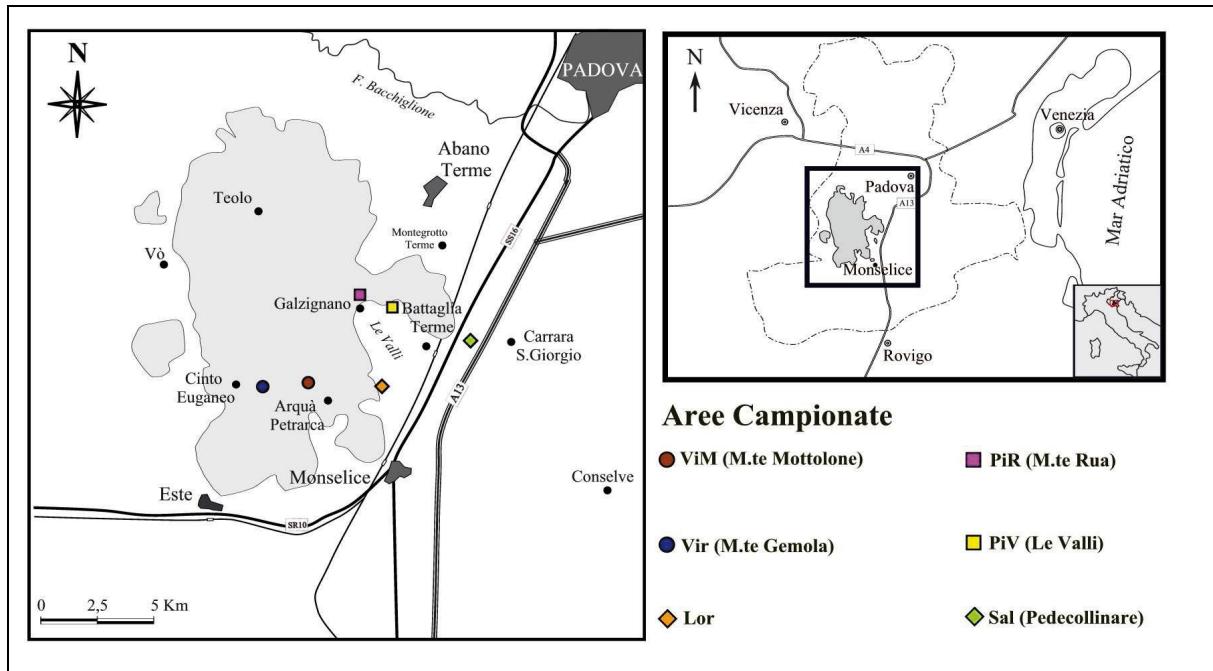


Fig. 1 Ubicazione delle aree campionate nell'areale euganeo.

La composizione chimica dei suoli e dei campioni di rocce è stata determinata tramite analisi in fluorescenza di Raggi-X condotte presso il dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara con uno spettrometro a dispersione di lunghezza d'onda "ARL Advant-XP". Tale tecnica ha permesso la determinazione degli elementi maggiori, espressi come percentuale in peso del relativo ossido (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5) e dei seguenti elementi in traccia riportati in ppm (parti per milione): Ba, Ce, Co, Cr, La, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr, Cu, Ga, Nd, S, Sc.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Il diagramma Ce-Mn "Fig. 2" evidenzia come il rapporto tra questi elementi all'interno del succo d'uva, raggruppi i campioni con poche sovrapposizioni in funzione del suolo. E' inoltre evidente come suoli carbonatici tendano a presentare elevate concentrazioni di Mn e bassi valori di Ce.

Con la sigla "Con" sono indicizzati alcuni campioni di succhi d'uva prelevati in vigneti sperimentali del CRA-

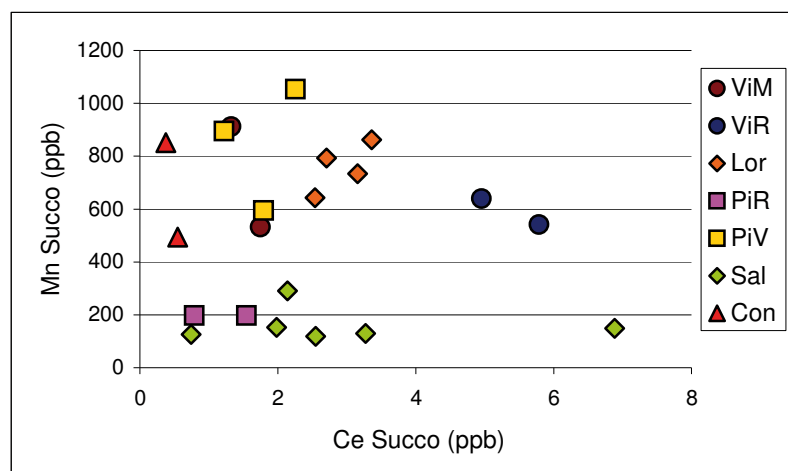


Fig. 2 Diagramma binario Ce-Mn determinati nei succhi d'uva.

VIT siti nei comuni di Spresiano (TV) e Susegana (TV) dai quali i campioni euganei si distinguono prevalentemente per alti valori in Ce. Nel diagramma triangolare in “Fig. 3” sono plottate le concentrazioni di Mn, Rb/2 e Sr dai rapporti dei quali è possibile constatare come tendano a raggrupparsi secondo l’areale di provenienza. In particolare, fatta eccezione per i campioni Sal, ogni area di campionamento tende a mantenere costante un caratteristico rapporto Mn-Sr. Nelle valli intracollinari presenti tra i rilievi euganei si sono formati suoli principalmente derivanti dall’erosione di litologie calcaree, magmatico acide e magmatico basiche, per ciascuna delle quali si hanno concentrazioni massime di uno dei tre elementi riportati nel grafico in “Fig. 3”. E’ quindi lecito ipotizzare che i rapporti tra questi tre elementi osservati nei succhi siano legati ai contributi relativi, delle differenti litologie madri, ai sedimenti che hanno generato il suolo su cui la pianta è cresciuta.

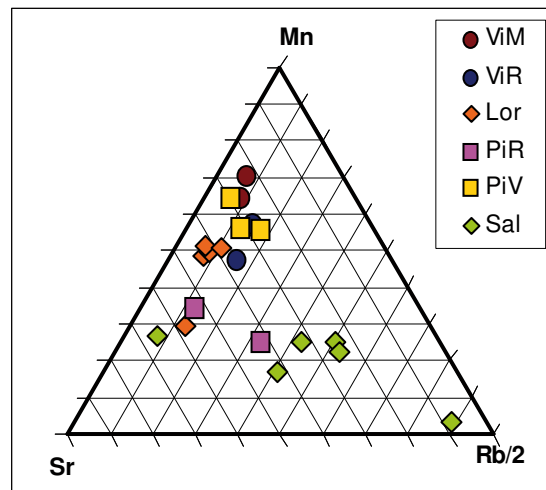


Fig. 3 Diagramma triangolare Mn-Rb-Sr riportante le concentrazioni determinate nei succhi d’uva.

La tendenza della pianta a mantenere invariati, nei processi d’assimilazione radicale, i rapporti presenti nel suolo di alcuni elementi, è ancor più evidente dai grafici in “Fig. 4” e “Fig. 5”.

I due grafici rappresentano i pattern di distribuzione delle REE nei succhi d’uva normalizzate a valori chondritici (McDonough, Sun, 1995) riportate su scala logaritmica.

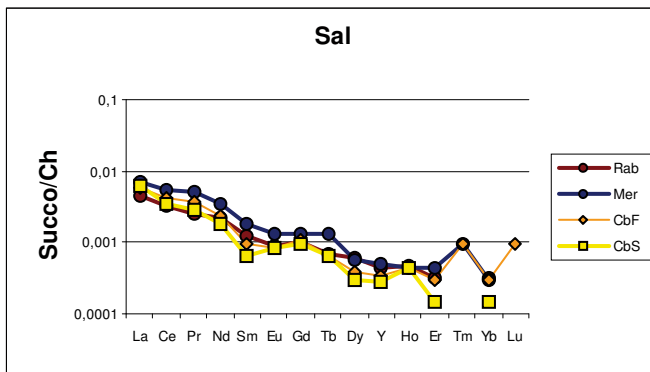


Fig. 4 Distribuzione delle REE nei succhi d’uva di cultivars differenti nell’ area “Sal”.

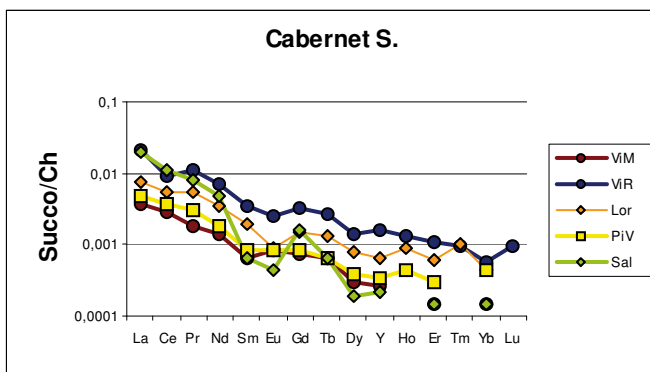


Fig. 5 Distribuzione delle REE nei succhi d’uva di Cabernet s. cresciuti su differenti suoli.

La “Fig. 4” si riferisce a varietà differenti campionate sullo stesso suolo, il grafico riportato in “Fig. 5” si riferisce a campioni di Cabernet Sauvignon prelevati su differenti aree. La forma di ogni pattern, caratteristico di ogni campione, visualizza intuitivamente i rapporti tra REE. È evidente come le similitudini tra i pattern di distribuzione siano maggiori tra i campioni d’uva cresciuti sullo stesso suolo, come a suggerire che “l’impronta digitale geochimica” sia ereditata dal suolo e non sia caratteristica e specifica per ogni cultivar.

CONCLUSIONI

La distribuzione delle REE all'interno dei campioni d'uva ha evidenziato come differenti varietà di vite coltivate sullo stesso suolo esprimono pattern analoghi.

È inoltre evidente come, anche nei processi d'assimilazione da parte delle piante, l'Europio presenti delle anomalie che sono state evidenziate anche in altri prodotti agricoli (Ding et al. 2006).

Sono stati inoltre identificati possibili elementi "traccianti" come Ce e Mn che raggruppano cultivar differenti in relazione al suolo su cui sono cresciute.

È ipotizzabile come una possibile tecnica, che utilizzi i sopra citati parametri chimici ai fini della tracciabilità, sia soggetta ad una risoluzione spaziale molto variabile. Suoli molto maturi distribuiti su di un vasto areale potrebbero esprimere un'elevata omogeneità e conseguentemente imprimere nell'uva la stessa impronta geochimica.

Le misure del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ hanno evidenziato una relazione significativa tra succhi e terreni, correlabile alle diverse zone geologiche (Horn et al. 1993; Almeida, Vasconcelos, 2004). La determinazione delle REE associata alle concentrazioni di alcuni metalli e al rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ potrebbe rivelarsi risolutiva ai fini della tracciabilità.

BIBLIOGRAFIA

- Almeida R. Marisa C., Vasconcelos M. Teresa S. D., 2004. Does the winemaking process influence the wine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$? A case study. *Food Chemistry*, 85 (1): 7-12.
- Buzas M. C., Chira N., Deleanu C., Rosca S., 2003. Identification and Quantitative Measurement by ^1H -NMR Spectroscopy of Several Compounds Present in Romanian Wines. *Revista de Chimie*, 54 (10): 831-833.
- Diaz T. G., Meràs I. D., Casas J. S., Franco M. F. A., 2005. Characterization of virgin olive oils according to its triglycerides and sterols composition by chemometric methods. *Food Control*, 16: 339-347.
- Ding S. M., Liang T., Zhan C. S., Wang L. J., Sun Q., 2006. Accumulation and Fractionation of Rare Earth Elements in a Soil-Wheat System. *Pedosphere*, 16 (1): 82-90.
- Förstel H., 2007. The natural fingerprint of stable isotopes - use of IRMS to test food authenticity. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 388 (3): 541-544.
- Hermann A., Voerkelius S., 2008. Meteorological Impact on Oxygen Isotope Ratios of German Wines, *American Journal of Enology and Viticulture*, 59 (2): 194-199.
- Horn P., Schaaf P., Holbach B., Holz Z., Eschnauer H., 1993. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from rock and soil into vine and wine. *Z Lebensm Unters Forsch*, 196: 407-409.
- Mannina L., Patumi M., Proietti N., Bassi D., Segre A. L., 2001. Geographical Characterization of Italian Extra Virgin Olive Oils Using High-Field ^1H NMR Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49 (6): 2687-2696.
- Mannina L., Sobolev A. P., Segre A. L., 2003. Olive oil as seen by NMR and chemometrics. *Spectroscopy Europe*, 15 (3): 7-14.

McDonough W. F., Sun S. S., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120: 223-253.

Royer A., Gerard C., Naulet N., Lees M., Martin G. J., 1999. Stable Isotope Characterization of Olive Oils. Compositional and Carbon-13 Profiles of Fatty Acids. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76 (3): 357-363.

Spangenberg J. E., Macko S. A., Hunziker J., 1998. Characterization of Olive Oil by Carbon Isotope Analysis of Individual Fatty Acids: Implications for Authentication. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 4179-4184.