



# Università degli Studi di Ferrara

## DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE DELLA TERRA

CICLO XXII

COORDINATORE Prof. Luigi Beccaluva

“Tracciabilità delle provenienze e valorizzazione dei  
prodotti alimentari attraverso nuovi sistemi di  
caratterizzazione geochimica”

Settore Scientifico Disciplinare 04/GE007

**Dottorando**

Dott. Dino Giuliano Ferioli

**Tutore**

Prof.ssa Carmela Vaccaro

Anni 2007/2009

# INDICE

## INTRODUZIONE

## CAPITOLO 1

### Il problema della tracciabilità e della sicurezza alimentare

1.1 Quadro socio-economico nel quale si colloca la tracciabilità oggi	2
1.2 Quadro legislativo sulla tracciabilità	4

## CAPITOLO 2

### Metodologie di misura per la tracciabilità

2.1 Metodologie in uso per la tracciabilità alimentare	6
2.1.1 Etichettatura	9
2.1.2 Analisi sui prodotti	12
2.2 Metodi analitici geochimici per la tracciabilità e la sicurezza alimentare	13
2.2.1 Analisi metalli pesanti	13
2.2.2 Analisi Terre Rare	15
2.2.3 Studio rapporti Isotopici	17
2.2.4 Analisi dei livelli di radioattività presente nei suoli e negli alimenti	17
2.3 Tecniche di misura utilizzate per la tracciabilità e la sicurezza alimentare	20
2.3.1 Spettrometria di Massa	21
2.3.1.1 IRMS	21
2.3.1.2 ICP-MS	23
2.3.1.3 PTR-MS	24
2.3.1.4 GC-MS	25
2.3.2 XRF	25
2.3.3 Spettrometria Gamma	26

## **CAPITOLO 3**

### **Materiali e metodi: individuazione prodotti oggetto di studio**

<b>3.1 Vino</b>	<b>31</b>
<b>3.1.1 Tecniche isotopiche con carbonio, ossigeno e idrogeno finalizzate alla tracciabilità e all'individuazione di frodi nei prodotti enologici</b>	<b>33</b>
<b>3.1.2 Metodi Genetici</b>	<b>37</b>
<b>3.2 Miele</b>	<b>38</b>
<b>3.2.1 Tecniche analitiche finalizzate alla tracciabilità e all'individuazione di frodi nel miele</b>	<b>42</b>
<b>3.2.1.1 Le analisi Melissopalinologiche</b>	<b>42</b>
<b>3.2.1.2 L'individuazione delle frodi</b>	<b>44</b>
<b>3.3 Fertilizzanti</b>	<b>46</b>
<b>3.3.1 Concimi</b>	<b>46</b>
<b>3.3.1.2 Ammendanti</b>	<b>50</b>
<b>3.3.1.3 Correttivi</b>	<b>51</b>
<b>3.4 Tecniche e metodi utilizzati sui campioni oggetto di studio</b>	<b>52</b>
<b>3.4.1 ICP-MS</b>	<b>52</b>
<b>3.4.2 XRF</b>	<b>54</b>
<b>3.4.3 Spettrometria Gamma</b>	<b>55</b>
<b>3.4.4 Criticità</b>	<b>56</b>

## **CAPITOLO 4**

### **Risultati ed elaborazione dati**

<b>4.1 Metodologia Adottata</b>	<b>57</b>
<b>4.2 Campi Sperimentali CRA</b>	<b>59</b>
<b>4.3 Prodotti Enologici</b>	<b>62</b>
<b>4.3.1 Veneto</b>	<b>62</b>
<b>4.3.1.1 Suolo dell'area veneta</b>	<b>62</b>
<b>4.3.1.2 Prodotti</b>	<b>69</b>
<b>4.3.1.3 Sistema Pianta-Suolo</b>	<b>74</b>
<b>4.3.2 Sicilia</b>	<b>75</b>
<b>4.3.2.1 Suolo</b>	<b>79</b>
<b>4.3.2.2 Prodotti</b>	<b>79</b>

4.3.2.3 Sistema Pianta-Suolo	79
4.3.3 Marche	81
4.3.3.1 Suolo	82
4.3.3.2 Prodotti	83
4.3.3.3 Sistema Pianta-Suolo	83
4.3.4 Confronto tra le caratteristiche geochimiche del suolo	86
4.3.5 Confronto Veneto-Sicilia	92
4.3.6 Confronto Veneto-Marche	99
4.3.7 Analisi Tecniche Isotopiche	103
4.4 Miele	104
4.4.1 Confronto Mieli	105
4.4.2 Miele proveniente dalla Campania	110
4.4.2.1 Sistema suolo-miele	111
<b>CAPITOLO 5</b>	
5.1 Metalli e Radioattività	114
5.2 Normativa di riferimento	117
5.3 Caratteristiche qualitative dei campioni	119
5.4 Caratteristiche qualitative dell’uva, del mosto e del vino	120
5.5 Caratteristiche qualitative del miele	120
5.6 Radioattività	121
5.6.1 Radioattività nei suoli	121
5.6.2 Radioattività negli alimenti	122
5.6.3 Radioattività nei fertilizzanti	123
<b>CONCLUSIONI</b>	124
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	

# INTRODUZIONE

In un mercato sempre più omologato a livello internazionale, le produzioni tipiche rappresentano un elemento dalle valenze economiche e sociali fondamentali per contrastare la costante pressione che i prodotti a basso costo di produzione e bassa qualità dei paesi in via di sviluppo esercitano sugli agricoltori dell'Unione Europea.

I bassi costi di produzione, inoltre, sono sostenuti dal massiccio uso di fertilizzanti, diserbanti e fanghi di depurazioni che da un lato permettono l'uso intensivo dei suoli di produzione ma dall'altro provocano un irreversibile impoverimento del suolo e l'immissione sul mercato di prodotti qualitativamente non garantiti.

Per questi e altri motivi già dal 1992 sono stati emanati dalla Comunità Europea due regolamenti comunitari (n.2081 e n.2082) per tutelare in ambito europeo le produzioni tipiche legate all'origine geografica, al territorio e alla specificità del processo produttivo.

Attualmente esistono numerosi studi finalizzati a definire la "carta d'identità" degli alimenti, come ad esempio la creazione di mappature genetiche.

Il genoma delle piante coltivate e degli animali che sono destinati all'alimentazione umana può essere identificato tramite analisi che prevedono l'estrazione e l'amplificazione del Dna. Questi tipi di analisi sono in grado di distinguere le varietà animali e vegetali ma non si possono correlare all'areale di origine e per questo inutilizzabili se si vuole risalire al territorio di provenienza. Altri studi riguardano alcune matrici specifiche come l'olio, 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 (Galeano et al. 2005). Altri studi riguardano l'uso dell'analisi melissopalinoologica per il controllo dell'origine geografica e dell'origine botanica del miele o l'uso del rapporto isotopico dell'Ossigeno per il Vino. Molti di questi studi hanno evidenziato la notevole variabilità dei fattori climatici e biologici che possono portare errori nella determinazione dell'area di origine.

Le denominazioni DOP (denominazione di origine protetta) e IGP (indicazione geografica protetta) sono marchi assegnati ai prodotti agricoli ed alimentari realizzati in tutte le fasi del processo produttivo in un'area geografica delimitata con un processo produttivo conforme ad un disciplinare di produzione.

La comunità scientifica ha elaborato vari metodi oggettivi per la rintracciabilità dell'origine di un prodotto che si basano su parametri che tengono conto del clima, del suolo e di eventuali tipologie di fertilizzanti che influenzano la composizione chimica e fisica del prodotto distintive degli areali di origine.

Le peculiarità geochimiche del suolo danno 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 (Pb, Cd, As,...). Le condizioni climatiche e la quota di coltivazione, inoltre, influiscono sul frazionamento degli isotopi stabili leggeri quali ossigeno, azoto, carbonio caratterizzando la zona di provenienza.

Per questo è essenziale individuare marker geochimici non soggetti a variazioni in grado di fornire indicazioni attendibili sull'origine geografica dei prodotti alimentari.

Scopo di questa tesi è quindi di riconoscere le caratteristiche geochimiche del vino e del miele che riflettono e sono l'influenza geochimica del suolo. Inoltre l'analisi dei diversi cultivar è stata finalizzata allo studio della capacità di assimilazione di alcuni metalli in suoli provenienti da aree geografiche italiane.

Lo studio geochimico dei metalli è stato affiancato da uno studio del frazionamento isotopico degli elementi leggeri nei campioni di vino per verificarne la relazione con la provenienza e dall'analisi della radioattività nei suoli per individuare eventuali livelli massimi di radioattività.

Sono stati prefissati i seguenti obiettivi:

- a) individuazione dei possibili candidati a marker geochimici presenti nel suolo ereditati dal prodotto affinché possano discriminare i suoli di provenienza;
- b) caratterizzazione del frazionamento degli isotopi leggeri (O, C e H) per fornire informazioni di natura climatica;
- c) individuazione dei fenomeni di bioaccumulo di alcuni metalli pesanti ereditati dal suolo d'origine;
- d) individuazione dei livelli di radioattività di origine naturale e antropica nei prodotti finiti provenienti dal suolo;
- e) individuazione di eventuali interferenze durante il processo produttivo del vino attraverso l'analisi del processo di vinificazione, dalle uve alle matrici intermedie di produzione (mosto).

Sono stati analizzati i metalli e definiti gli elementi si fissano nell'uva e nel miele in proporzioni correlabili con la natura del suolo.

Grazie alla collaborazione con il CRA (Consiglio per la Ricerca e la Sperimentazione in Agricoltura) del Veneto sono state individuate 4 varietà di vino (Verdicchio, Fiano, Refosco e Nero D'Avola) prodotte su campi sperimentali in 3 regioni italiane: Veneto, Sicilia e Marche.

Con la Collaborazione dell'Istituto Nazionale di Apicoltura di Bologna sono stati prelevati 30 campioni di miele di diversa origine botanica provenienti da tutta Italia, in particolare Emilia Romagna, Lombardia e Veneto. Per il miele è stata inoltre stretta un'interessante collaborazione con un Apicoltore della Campania per lo studio di 4 varietà specifiche (Arancio, Castagno, Eucalipto e Millefiori). Le aree di campionamento sono state scelte in base alle differenze pedologiche e climatiche.

Per raggiungere tali obiettivi sono state utilizzate le seguenti tecniche: ICP-MS (Spettrometria di plasma-massa) per lo studio del chimismo del vino, del mosto, dell'uva e del miele, IRMS sui campioni di vino per la caratterizzazione climatica, XRF (Fluorescenza a raggi X) per lo studio elementare dei campioni di suolo, Spettrometria Gamma su tutti i campioni per lo studio dei livelli massima di radioattività.

I metalli indagati sono alcuni elementi alcalini (Na, K e Rb), alcuni elementi alcalino-terrosi (Mg, Sr e Ba), elementi di transizione (Fe, Mn, Co, Cr, Nb, Ni, Y, V, Zr, Zn e Cu), post-transizione (Al, Pb e Ga) e infine alcune Terre Rare (Ce, La e Nd). L'ordine di grandezza è dell'ordine di punti percentuali per i macronutrienti come il Potassio, il Sodio e il Magnesio, dell'ordine dei ppm per i metalli di transizione e dei ppb nel caso degli elementi appartenenti alle terre rare.





# Capitolo 1

## Il problema della Tracciabilità e della sicurezza alimentare

### 1.1 Quadro socio-economico nel quale si colloca la tracciabilità oggi

La diffusione dei sistemi di tracciabilità che si è avuta negli anni più recenti viene di norma fatta risalire alla necessità di dare una risposta ad una serie di “scandali alimentari” di cui i più eclatanti sono quelli della BSE bovina o dell'adulterazione del Brunello di Montalcino nel 2008.

Questi fenomeni hanno avuto un impatto notevole sulle abitudini di consumo nei Paesi UE e hanno determinato una condizione di forte sfiducia verso il sistema produttivo agroalimentare. Collocare la tracciabilità delle filiere agroalimentari nell'ottica di una pura e semplice risposta ai forti impatti emotivi che le emergenze alimentari hanno suscitato nei consumatori è decisamente riduttivo, poiché si tratta di uno strumento le cui potenzialità sono molto più ampie e articolate, che possono essere comprese solo alla luce del complesso processo di trasformazione che sta coinvolgendo il sistema produttivo agroalimentare negli ultimi anni (Regione Lombardia – Cod.IReR 2003A020).

Le profonde modifiche nella produzione agricola e nella trasformazione industriale sono riconducibili principalmente a 3 fattori fondamentali:

- 1) la diffusione di tecnologie di coltivazione intensiva e di produzione industriale alimentare sempre più articolate che, da un lato hanno incrementato in misura consistente le rese dei terreni e risolto molti problemi di gestione degli alimenti (rendendo disponibile una quantità di cibo molto superiore che in passato), ma nel contempo hanno generato notevoli impatti ambientali e una consistente crescita dei costi per le imprese agricole,

soprattutto quando si trattava di piccole e medie imprese con notevoli problemi di scala produttiva;

- 2) lo spostamento del potere contrattuale e di controllo del mercato dalle imprese della produzione primaria alle imprese di distribuzione, anche in seguito a massicci processi di concentrazione tra imprese e ad elevati investimenti nelle aree periferiche dei centri urbani maggiori;
- 3) o spostamento di parte dei processi di filiera in Paesi esteri (soprattutto nei Paesi in via di sviluppo) al fine di ovviare ai problemi di stagionalità che caratterizzavano le produzioni agroalimentari nazionali e di ottenere costi in genere molto bassi; la maggior parte di questi Paesi, però, non ha sistemi di controllo e tecnologie produttive paragonabili ai Paesi Sviluppati.

In questo contesto si possono identificare due modelli principali:

- 1) il modello europeo, dove la produzione di carattere intensivo e tecnologicamente avanzata si innesta su un ampio complesso di produzioni e tecniche di lavorazione tradizionali, dando luogo a situazioni molto articolate nelle quali è molto forte il legame fra specificità delle produzioni alimentari e territorio;
- 2) il modello americano, che è prevalentemente costituito da grandi imprese agricole e di trasformazione con un uso molto ampio di tecnologie moderne, di cui l'area biotech (OGM inclusi) costituisce uno degli aspetti più evidenti; questo sistema che dà luogo a produzioni standard non caratterizzate dall'origine, ha comunque sempre prestato una forte attenzione agli aspetti igienico-sanitari, nonché alle componenti salutistiche del cibo.

Le conseguenze di questo complesso processo di trasformazioni riguardo la tracciabilità sono il progressivo distacco del consumatore dalla conoscenza dei prodotti e della loro origine, la diffusa sensazione di appiattimento della qualità e della "specificità sensoriale dei cibi" sia freschi che trasformati, una consapevolezza sempre maggiore dello scarso potere di controllo sulla qualità del cibo che viene consumato.

Date queste premesse, non stupisce se eventi come le emergenze alimentari degli anni '90 (BSE, polli alla diossina, etc.) hanno avuto un effetto particolarmente dirompente, tale da richiedere una risposta forte da parte sia della UE sia dei singoli Stati Membri. Questa risposta ha trovato nel *Libro Bianco sulla Sicurezza Alimentare*, nel *Regolamento 178 del 28 gennaio 2002* e nella creazione dell'*Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare* i suoi principali punti di forza, sebbene questi atti si collochino in un processo normativo sulla sicurezza alimentare già molto articolato e sviluppato.

## 1.2 Quadro legislativo sulla tracciabilità

La liberalizzazione dei mercati e lo sviluppo della circolazione degli alimenti naturali e trasformati sul territorio dell'Unione europea ha comportato l'esigenza di fare sempre più conoscere ai consumatori ed agli organi preposti alla tutela sanitaria gli elementi che concorrono all'identificabilità dei prodotti.

A livello legislativo ha allora assunto crescente frequenza la previsione della tracciabilità come strumento idoneo a soddisfare tale esigenza, in quanto consente di stabilire l'identità, la storia e l'origine del prodotto.

L'evoluzione della disciplina della tracciabilità si è compiuta in due fasi successive: in un primo tempo la tracciabilità è stata prevista solo per determinati prodotti (non alimentari) e per alcuni singoli alimenti. In un secondo momento, essa è stata estesa a tutti i prodotti e a tutti gli alimenti.

Più specificatamente, si ricorda che di tracciabilità si cominciò a parlare con riferimento agli apparecchi di controllo nel settore dei trasporti su strada (Reg. CEE del 20.12.1985, n. 3821), in seguito la tracciabilità è stata prevista anche per i dispositivi medici (dir. CEE 14.6.1993, n. 42 Allegato II), per le attrezzature a pressione (dir. CE 29.5.1997, n. 23 Allegato I), per i dispositivi medico - diagnostici in vitro (dir. CE 27.10.1998, n. 79 Allegato I).

Da ultimo, la dir. CE 3.12.2001, n. 95 sulla sicurezza in generale dei prodotti ha assunto la tracciabilità come strumento idoneo a garantire la sicurezza di tutti i prodotti. L'art. 19 § 2 co. 2 ha infatti previsto che la Commissione CE fornisca informazioni sulla sicurezza dei prodotti di consumo, ed in particolare "sul miglioramento della tracciabilità dei prodotti" nell'ambito della relazione triennale che essa deve presentare al Parlamento europeo ed al Consiglio CE in merito all'applicazione della direttiva in questione.

Nel settore alimentare di tracciabilità si cominciò a parlare con riferimento al metodo di produzione biologico dei prodotti agricoli, relativamente al quale il Reg. CEE 24.6.1991, n. 2092 all'art. 9 co. 12 dispose che "gli Stati membri assicurano che i controlli interessino tutte le fasi di produzione, macellazione, sezionamento ed eventuali altre preparazioni fino alla vendita al consumatore onde garantire, per quanto tecnicamente possibile, la tracciabilità dei prodotti."

Poco dopo, il D.lgs. 30.12.1992, n.530, attuativo della dir. CEE 15.7.1991, n. 492, recante le norme sanitarie da applicare alla produzione e commercializzazione dei molluschi bivalvi vivi, disponeva che i lotti di tali molluschi dovessero essere identificati da un documento di registrazione contenente in particolare il numero di riconoscimento della *zona di stabulazione*, la *sua durata* e qualsiasi altra indicazione necessaria per l'identificazione e la tracciabilità del

prodotto.

A causa della crisi della encefalopatia spongiforme bovina (BSE), l'alimento che maggiormente ha motivato la disciplina della tracciabilità è comunque stato quello delle carni bovine, relativamente al quale è stata dettata in modo dettagliato la procedura da seguire per effettuare la tracciabilità consentendo di risalire dalla confezione finale del prodotto (quale la bistecca in vendita dal macellaio) all'animale, alla sua storia.

Altri alimenti per i quali è stata specificatamente prevista nel tempo la tracciabilità sono i grassi (Reg. CE 20.7.98, n. 1638 art. 4 bis); le uova (Reg. CE 14.8.2001, n. 1651 in "Premessa", recante le modalità di attuazione al Reg. CE n. 1907/1990 relativo a talune norme sulla commercializzazione delle uova.); l'uva e la sua trasformazione in vino (D.M. 29.5.2001); l'olio d'oliva.

Successivamente, la tracciabilità è stata estesa a tutti gli alimenti nell'ambito nazionale, dal D.L. 18.5.2001, n. 228, che ha previsto la tracciabilità (però solo volontaria) delle filiere alimentari italiane (agli art. 16, 18 e 28); in particolare, il comma 1 dell'art. 18 prevedeva un atto di indirizzo e coordinamento da parte del Consiglio dei Ministri (su proposta del Ministro per le Politiche Agricole) per la promozione di un sistema volontario di tracciabilità degli alimenti, dei mangimi e degli animali destinati alla produzione alimentare e delle sostanze destinate o atte a far parte di un alimento.

Per concludere nel 2009 il Consiglio dei ministri ha approvato un disegno di legge che completa il pacchetto delle misure tese a rafforzare la competitività del settore agroalimentare con interventi finalizzati principalmente al contrasto delle frodi nel settore, ad una migliore funzionalità delle società controllate, ad un efficace impiego delle risorse destinate. Inoltre, il disegno di legge dispone una rafforzata tutela della competitività dei prodotti a denominazione protetta, incentiva la produzione di energia da biomasse, reca una nuova disciplina delle etichettature dei prodotti (indicazione obbligatoria del luogo di origine del prodotto e - se è trasformato- del luogo dell'ultima trasformazione sostanziale e dell'origine del prodotto principale) prevedendo sanzioni fino a 10.000 euro per gli inadempienti e, come anticipato, una lista dei prodotti da tutelare, stilata insieme ai produttori, filiera per filiera.

# Capitolo 2

## Metodologie di misura per la tracciabilità

### 2.1 Metodologie in uso per la tracciabilità alimentare

L'obbligo di tracciabilità alimentare, istituito dal Regolamento CEE n. 178 del 28/01/2002 (Art. 18), è uno dei provvedimenti europei che, facendo riferimento al *Libro Bianco sulla sicurezza alimentare* (Bruxelles, 12/01/2000 - Com (1999) 719 def.), ne attua alcune disposizioni volte a mettere a disposizione dei cittadini europei gli standard più elevati possibili di sicurezza alimentare.

Se nel nostro Paese la normativa comunitaria del 2002 in materia di tracciabilità alimentare risulta essere ampiamente applicata (in base a queste disposizioni, ciascun operatore del settore deve essere in grado di indicare i propri clienti e fornitori e disporre di quei sistemi e procedure che consentano di identificare il prodotto, in modo che ne sia facilitato il ritiro in caso di pericolo per la salute del consumatore.), manca un vero impegno verso quella che è stata definita “tracciabilità evoluta”, ovvero una vasta gamma di metodologie che puntano al monitoraggio di svariati processi di produzione, al controllo delle tecniche di miscelazione e trattamento delle materie prime e alla tutela della zona di provenienza.

Pertanto, se da un lato sono estremamente positive le scelte politiche nazionali indirizzate alla salvaguardia, tutela e sviluppo delle "tipicità" locali come sinonimo di qualità ed in un'ottica di massima bio-diversità, dall'altro lato è estremamente complesso, per le autorità preposte al

controllo, riuscire a garantire quegli aspetti igienico-sanitari che risiedono alla base delle norme sulla sicurezza alimentare per i consumatori. È evidente come in un contesto così articolato ogni azione volta ad introdurre sul mercato prodotti a basso costo derivanti da imitazioni, sofisticazioni e contraffazioni di alimenti tradizionali rappresenti un rischio potenziale per la salute dei consumatori. Pertanto, lo sviluppo di tecniche e metodologie innovative per il controllo dei prodotti alimentari rappresenta una priorità assoluta all'interno dei piani di sviluppo sia Comunitari che Nazionali, per perseguire gli obiettivi di una sempre maggiore sicurezza e tutela della qualità in questo ambito. Sulla base di queste considerazioni e con discreto margine di approssimazione, possiamo ricordare che l'autenticità di un alimento, intesa nella sua accezione più ampia, comporta la verifica contemporanea di due aspetti fra di loro strettamente correlati: i) la caratterizzazione dell'alimento, per il monitoraggio e la verifica dei suoi costituenti; ii) individuare la sua origine geografica, ovvero poter stabilire la provenienza delle materie prime costituenti. L'autenticità di prodotto e la tracciabilità geografica rappresentano pertanto due aspetti fondamentali per un prodotto alimentare. In un contesto sovranazionale globalizzato, la circolazione delle merci non conosce frontiere, ed i controlli generici sono tanto aleatori quanto improbabili per le tempistiche spesso disgiunte dalle impellenti necessità commerciali. Per queste ragioni il mondo dei consumatori richiede, insistentemente, informazioni sempre maggiori ed accurate circa i parametri nutrizionali a garanzia della "qualità" dei prodotti alimentari. L'autenticazione di un prodotto alimentare è la procedura mediante la quale si verifica che il prodotto sia conforme a quanto dichiarato in etichetta, ed eventualmente a quanto stabilito nelle normative vigenti in merito. In particolare, l'uso di metodologie analitiche non distruttive, rapide per l'applicazione, veloci per la refertazione, efficaci ed altamente performanti rispetto alle matrici indagate, se correttamente applicate per verificare l'autenticità di prodotto, rappresentano un valido ed insostituibile strumento per le autorità preposte ad espletare le funzioni di controllo. Inoltre, l'innovazione scientifica e l'evoluzione tecnologica di strumentazioni e metodologie, possono consentire di individuare rapidamente frodi e adulterazioni particolarmente sofisticate, o specificamente progettate per sfuggire ai controlli "di legge" correntemente applicati.

Per definizione, l'autenticazione di prodotto investe problematiche anche molto diverse fra di loro, che dipendono soprattutto dal tipo di frode maggiormente praticato per ciascun alimento, e comprendono sia l'individuazione di eventuali sofisticazioni e adulterazioni, sia la differenziazione da prodotti succedanei, la differenziazione per età, fino all'identificazione dell'origine sia geografica che varietale.

Lo sviluppo di metodologie dirette sui prodotti di interesse permette di fornire prodotti di

qualità ai consumatori che attualmente si attua con il sistema di rintracciabilità di filiera, con i marchi a denominazione d'origine controllata e con la repressione delle frodi alimentari:

**La rintracciabilità di filiera** garantisce ai consumatori il controllo relativo alla provenienza, alla produzione e alla distribuzione del prodotto tramite lo sforzo coordinato di più organizzazioni che hanno come obiettivo comune la salvaguardia dell'integrità del prodotto. Gli standard per la rintracciabilità dei prodotti agroalimentari sono strumenti tecnici concepiti per facilitare il rispetto di specifiche normative o di requisiti definiti. Questi standard hanno lo scopo di documentare la storia o la provenienza di un prodotto o delle sue componenti principali, sia all'interno di una singola azienda sia lungo l'intera filiera agroalimentare. La certificazione di rintracciabilità della filiera agroalimentare permette di identificare e tenere traccia di ogni aspetto dell'attività degli operatori coinvolti nel processo, a partire dall'azienda agricola per concludersi sulla tavola dei consumatori. La rintracciabilità è un aspetto chiave sia della legislazione che regola il settore agroalimentare, come la legge dell'Unione Europea 178/2002, sia delle norme volontarie per la sicurezza agroalimentare adottate dalle aziende, come lo standard ISO 22000. La certificazione di rintracciabilità della filiera rende maggiormente visibili e affidabili i processi aziendali e consente di comunicare fiducia e responsabilità ai consumatori.

**L'origine geografica dei prodotti alimentari** rappresenta la creazione delle categorie di prodotti tipici che possono fregiarsi dei marchi di qualità (DOP, IGP, ecc.) è legata alla necessità di diversificare le produzioni agroalimentari, per conseguire un migliore equilibrio tra offerta e domanda sul mercato. Nella tutela di un alimento tipico rivestono una grande importanza i concetti di tracciabilità ed autenticità, intesi come processi di identificazione che seguono l'alimento durante tutte le fasi della sua produzione: un insieme di informazioni sull'origine delle materie prime, sul luogo di produzione, e sulle tecniche di trasformazione fino all'ottenimento del prodotto finito.

I prodotti DOP del sistema-qualità agroalimentare dell'Emilia-Romagna, per le loro eccezionali caratteristiche, hanno ottenuto dall'Unione Europea la riconoscibilità ufficiale di denominazione di origine protetta. Il marchio DOP è applicato a quei beni per i quali tutto il processo produttivo, compreso l'approvvigionamento della materia prima, avviene in un'area geografica delimitata, di ridotte dimensioni, e nella quale si determina un legame univoco e specifico tra prodotto e territorio, secondo precisi standard. Tutte le denominazioni registrate ai sensi del regolamento 510/2006 presuppongono, a garanzia del consumatore, un sistema di controllo e certificazione. L'attività di controllo è regolata dall'art. 14 della Legge 526/99. L'applicazione di tale adempimento comporta che ogni produzione riconosciuta sia soggetta al controllo di un solo organismo, i quali per poter svolgere la loro funzione devono ottenere

l'autorizzazione ministeriale. Gli organismi che vengono incaricati di questi controlli devono rispettare le condizioni dettate dalla norma UNI CEI EN 45011, che indica i requisiti che devono possedere i controlli di prodotto. Si tratta, in pratica, di garantire la terzietà, la competenza e la solidità aziendale. Al momento dell'autorizzazione, il Ministro delle Politiche Agricole e Forestali approva anche il piano dei controlli, che stabilisce ogni passaggio dalla cadenza delle visite ispettive alla creazione degli elenchi dei produttori, dalle operazioni di marchiatura o etichettatura a quelle di esclusione dal ciclo produttivo, dalle procedure di campionamento alle tariffe richieste. E' inteso che, come stabilito dai regolamenti che riguardano la materia, i costi sono a carico dei produttori che usufruiscono della denominazione.

**Per quel che riguarda le frodi alimentari**, negli ultimi anni i sequestri effettuati dai Nas sono aumentati del 7 per cento. I casi più eclatanti sono segnalati nel rapporto «Truffe a tavola 2006», terzo rapporto sulle frodi alimentari in Italia realizzato dal Movimento difesa del cittadino e Legambiente. Il direttore generale di Legambiente sottolinea come una maggiore sicurezza potrebbe essere ottenuta attraverso l'applicazione di norme più severe sull'etichettatura e la tracciabilità dei prodotti alimentari, sia italiani sia provenienti dall'estero e soprattutto inserendo tempi certi per i procedimenti giudiziari che riguardano gli alimenti. Inoltre effettuare le analisi in tempi rapidi permetterebbe di controllare efficacemente la filiera e di risalire alla fase del danno prima che si perdano le tracce dei responsabili e prima che i prodotti adulterati vengano dispersi nei vari passaggi della catena della distribuzione.

### **2.1.1 Etichettatura**

L'etichetta è la carta di identità di un prodotto, uno strumento che si avvale di immagini, marchi, messaggi, colori studiati per richiamare l'attenzione e l'acquisto. Da questo fondamentale strumento il consumatore può trarre informazioni sulle caratteristiche merceologiche e di valore d'uso degli alimenti. Proprio per questo, l'etichetta deve contenere informazioni che rendano possibile all'atto dell'acquisto o del consumo la comparazione (anche in ordine alla qualità e al prezzo), la corretta manipolazione, l'impiego in sicurezza del prodotto.

Secondo della Direttiva n. 2000/13/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 20 marzo 2000, relativa al ravvicinamento della legislazione degli Stati membri concernenti l'etichettatura e la presentazione dei prodotti alimentari, nonché la relativa pubblicità, per etichettatura s'intende: *menzioni, indicazioni, marchi di fabbrica o di commercio, immagini o*



*simboli riferitesì ad un prodotto alimentare e figuranti su qualsiasi imballaggio, documento, cartello, etichetta, anello o fascetta che accompagni tale prodotto alimentare o che ad esso si riferisca.*

L'etichetta, inoltre, nel momento stesso in cui svolge il suo ruolo principale di veicolare l'informazione, ha lo scopo di assicurare trasparenza ad un mercato "speciale" fornendogli di sicurezza. Una cosa molto importante da non dimenticare è che l'etichetta non deve avere alcun tipo di scritta o immagine che possa trarre in inganno il consumatore.

Dalle etichette si possono trarre numerose informazioni, non solo di carattere merceologico e nutrizionale, ma anche in merito ad aspetti complessi legati alla filiera.

Il consumatore riceve costanti notizie sulle buone pratiche alimentari, sulla filiera produttiva, sulle tecniche e sui metodi di allevamento degli animali, sui prodotti legati a specifici territori, sui principi salutistici e dispone quindi degli strumenti per potersi ritenere più esigente all'atto dell'acquisto.

L'etichettatura è da intendersi come uno strumento multifunzionale e articolato, punto di collegamento tra il consumatore e gli alimenti; è il perno prioritario per la chiarezza dell'informazione fornita al consumatore; può diventare il mezzo che consenta un facile orientamento tra gli scaffali di un supermercato o tra le bancarelle di un mercato. Leggere le etichette vuole anche dire avere la capacità di discriminare e di interpretare la moltitudine di dati obbligatori e facoltativi che figurano su di esse.

Negli anni il diritto alimentare ha messo in campo una serie di provvedimenti legislativi in tema di etichettatura degli alimenti, definendo in primo luogo il nucleo di informazioni essenziali, da riportare obbligatoriamente:

- denominazione di vendita
- quantità
- termine minimo di conservazione o data di scadenza
- elenco degli ingredienti
- nome o ragione sociale
- sede dello stabilimento
- codice relativo al lotto
- condizioni particolari di conservazione e di utilizzo

Nel poco spazio a disposizione vengono riportate (con scelte diverse a seconda della strategia di marca) le caratteristiche dell'alimento fornendo informazioni sulle materie prime, sulla qualità, sui controlli e offrendo un prodotto non solo commercialmente accattivante, ma in prima linea rassicurante.

Oggi sulle etichette compaiono notizie in merito a origine, validità del prodotto, qualità,

gusto, valore nutrizionale, impiego o rifiuto di determinati ingredienti, scelte etiche e tanto altro. Un concentrato di informazioni che sono proposte, per scelta o per obbligo, sulla carta di identità del prodotto.

Gli allarmi relativi agli episodi di insicurezza alimentare, scandalo mucca pazza in primis, hanno condotto il sistema legislativo italiano e europeo ad adottare misure dirette a dettare regole comuni sulla sicurezza alimentare.

L'istituzione dell'Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare (EFSA) ha introdotto termini come rintracciabilità, tracciabilità, principio di precauzione, filiera che mettono in risalto l'interesse "orizzontale" verso tutti gli alimenti e le diverse fasi della catena alimentare. "Tracciabilità" e "rintracciabilità" sono da considerare entrambi "strumenti" che si riferiscono alla "capacità di ricostruire la storia e di seguire l'utilizzo di un prodotto mediante identificazioni documentate relativamente ai flussi materiali ed agli operatori di filiera" come definito nella norma UNI 10939. Per tracciabilità si intende il processo informativo che segue il prodotto dal principio alla fine del suo percorso lungo la filiera produttiva; per rintracciabilità si intende il processo che permette di risalire "da valle a monte". Il regolamento 178/2002 "stabilisce i principi ed i requisiti generali della legislazione alimentare e disciplina tutte le fasi della produzione, della trasformazione e della distribuzione degli alimenti". "Gli operatori del settore alimentare e dei mangimi devono essere in grado di individuare chi abbia fornito loro un alimento, un mangime, un animale destinato alla produzione alimentare o qualsiasi sostanza destinata o atta ad entrare a far parte di un alimento o di un mangime. A tal fine detti operatori devono disporre di sistemi e di procedure che consentano di mettere a disposizione delle autorità competenti, che lo richiedano, le informazioni al riguardo". "Gli alimenti ed i mangimi che sono immessi sul mercato devono essere adeguatamente etichettati o identificati per agevolarne la rintracciabilità".

Si possono individuare una rintracciabilità cogente ed una rintracciabilità volontaria: la prima fa riferimento innanzi tutto alla 178 (già citata) che stabilisce le norme orizzontali a cui si accompagnano diverse norme verticali come, per esempio, il regolamento 1760 "sistema di identificazione e di registrazione dei bovini e relativo all'etichettatura delle carni bovine e dei prodotti a base di carne bovine". Per quanto riguarda la parte volontaria spesso si fa riferimento alla norma tecnica UNI 10939, che tratta i principi per una corretta attuazione della rintracciabilità nelle filiere agroalimentari ed alla 11020 rintracciabilità all'interno di una azienda trattate ora dall'unica norma UNI EN ISO 22005: 2008 e UNI 11020:02.

## 2.1.2 Analisi sui prodotti

Queste metodologie sono state ad oggi poco sviluppate avendo concentrato le attenzioni sulla mappatura genetica. Il genoma delle piante coltivate e degli animali che sono destinati all'alimentazione umana viene quindi identificato tramite analisi che prevedono l'estrazione e l'amplificazione del Dna. Questi tipi di analisi sono in grado di distinguere le varietà animali e vegetali ma non si possono correlare all'areale di origine e sono quindi totalmente inutili se si vuole risalire al territorio da cui provengono.

Nel contesto della tracciabilità geografica, va chiarito che è possibile classificare i parametri "analitici" indicatori della provenienza geografica (markers) in due categorie principali: i) indicatori diretti o primari, che comprendono variabili in grado di mettere direttamente in relazione alcune caratteristiche chimiche dell'alimento con le stesse caratteristiche misurate nel territorio (i.e., metalli e speciazione isotopica); ii) indicatori indiretti o secondari, che sono legati alle caratteristiche compositive dell'alimento ed ai processi di trasformazione (mediante una caratterizzazione estesa della matrice, e determinazione di un gran numero di variabili con diverse tecniche analitiche), che consentono di classificare come "simili" i prodotti della stessa provenienza d'origine o protetti da denominazione d'origine, distinguendoli così da tutti gli altri. In questo caso, l'elaborazione chemiometrica dei dati analitici, ovvero l'uso di modelli matematici di classificazione e la loro validazione, sono strumenti indispensabili per le finalità sopradescritte.

Infatti, molti di questi parametri sono anche soggetti a variazioni climatiche ed ambientali di contesto, pertanto richiedono una valutazione attenta delle procedure di campionamento annuale /stagionale / sistematico delle matrici, per aggiornare con continuità i data-base che si arricchiscono progressivamente di informazione chimica, ed aggiornamento costante nel tempo dei modelli matematici rappresentativi.

In particolare, per quanto riguarda l'individuazione di "indicatori diretti", recentemente, grande attenzione è stata posta dai ricercatori al problema dello sviluppo di tecniche e modelli di tracciabilità geografica basati su approcci analitici innovativi a partire dalla determinazione dei rapporti isotopici di isotopi leggeri come stabili. Alcuni fra gli elementi più rappresentativi che a tutt'oggi hanno fornito le migliori informazioni nel contesto della tracciabilità geografica di alimenti sono: lo stronzio, Sr (88Sr, 87Sr, 86Sr, 84Sr) (Boari E. et al., 2008) ; il piombo, Pb (204Pb, 206Pb, 207Pb e 208Pb); il calcio, Ca (40Ca, 42Ca, 43Ca, 44Ca, 46Ca, 48Ca); il neodimio, Nd (142Nd, 143Nd, 144Nd, 145Nd, 146Nd, 148Nd, 150Nd).

## **2.2 Metodi analitici geochimici per la tracciabilità e la sicurezza alimentare**

La tracciabilità dei prodotti agroalimentari sta assumendo una rilevanza sempre maggiore per l'economia italiana, in ragione della pressione che i consumatori esercitano per conoscere sempre meglio non solo il valore nutritivo dei cibi ma anche la loro provenienza e autenticità.

Da una tracciabilità intesa come monitoraggio dei flussi materiali, fatta principalmente di documentazione, si cerca pertanto di passare alla tracciabilità "scientifica" degli alimenti. Per alcuni di questi, quali vino, olio, pane, pasta, la salvaguardia dell'autenticità e la genuinità delle materie prime impiegate sono aspetti fondamentali per la tutela del consumatore ed un cospicuo valore aggiunto all'immagine dell'azienda produttrice o del territorio.

È opportuno precisare la differenza tra *autenticazione* e *tracciabilità*. L'autenticazione è basata sulla possibilità di distinguere produzioni differenti per 1) area geografica, 2) varietà botanica/animale, 3) tecnologia di produzione. La tracciabilità, invece, presuppone la possibilità di trovare un legame, in termini chimici, tra un alimento e il territorio da cui provengono le materie prime per produrlo.

### **2.2.1 Analisi metalli pesanti**

La Geomedicina può essere definita come la scienza che si occupa dell'influenza dei fattori ambientali "esterni" sulla distribuzione geografica di problemi patologici e nutrizionali che condizionano la salute sia dell'uomo sia degli animali. I fattori ambientali "interni" ai posti di lavoro sono esclusi e sono oggetto di attenzione da parte della medicina del lavoro. Fra i fattori ambientali esterni ci sono quelli climatici per la loro influenza sulla qualità dei suoli, e quelli legati alla natura del terreno che controllano sia la qualità dei suoli sia la qualità delle acque.

Note sono le relazioni da tempo provate fra salute umana e caratteristiche geochimiche locali per quanto riguarda carenze o eccessi di elementi quali iodio (I), fluoro (F), selenio (Se) ed arsenico (As). Suoli (ed acque) deficitari di I sono responsabili dell'ingrossamento della tiroide (gozzo) che colpisce milioni di persone prevalentemente in paesi del terzo mondo. Così milioni di persone soffrono di fluorosi dentaria in Cina per eccesso di F (come fluoruro) nella acque potabili. La carenza di Se nei suoli correla positivamente con l'incidenza di miocarditi, ed ancora l'inquinamento da As delle acque sviluppa generalizzati sintomi d'avvelenamento e fenomeni di carcinogenesi. Le acque meteoriche possono essere

considerate soluzioni diluite leggermente acide (pH ~ 5.5). La loro interazione con pirite (FeS<sub>2</sub>) e calcopirite (FeCuS<sub>2</sub>) in aree minerarie a solfuri metallici aumenta fortemente l'acidità delle soluzioni e quindi la loro aggressività nei confronti di rocce e minerali, creando problemi di dispersione di metalli pesanti (in quantità potenzialmente tossiche) in suoli, acque e piante:

- ossidazione della pirite:  $4\text{FeS}_2(\text{pirite}) + 15\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{limonite}) + \text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$
- dissoluzione di minerali silicatici:  $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 (\text{feldspato}) + 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 (\text{caolinite}) + 2\text{K}^+ + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$
- dissoluzione di rocce carbonatiche:  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$

La presenza di materiale sospeso influenza la composizione (e la qualità) chimica delle acque attraverso adsorbimento, assorbimento e desorbimento. Minerali argillosi (montmorillonite, illite, caolinite) e materia organica sono particolarmente coinvolti in questi processi. Così il trasporto degli ioni in soluzione può avvenire in forma diretta o in forme complessate con molecole organiche o gruppi inorganici quali ossidrili, carbonati e solfati.

Non tutti e non solo gli elementi in traccia sono essenziali per la vita, ma lo sono ovviamente anche numerosi elementi maggiori. Sulla base delle necessità vitali, gli elementi possono essere distinti in macronutrienti essenziali (>100 mg/giorno; Ca, Cl, Mg, P, K, Na, S) e micronutrienti essenziali (<10ng/giorno; Cr, Co, Cu, F, I, Fe, Mn, Mo, Se, Zn, e possibilmente Ni, Si, Sn, V). Ad essi si contrappongono elementi maggiori e in traccia considerati o noti come tossici o indesiderabili o non-essenziali, ed altri che potrebbero anch'essi essere essenziali.

I rapporti fra ambiente e catena alimentare umana sono controllati sia da fattori geologici (petrografia e mineralogia delle rocce, paesaggio e clima) sia da fattori specificatamente geochimici relativi ai processi di trasferimento degli elementi dalle rocce ai suoli, alle piante ed al corpo umano. La suscettibilità all'alterazione supergenica delle rocce è maggiore per le rocce ignee piuttosto che per le rocce metamorfiche e sedimentarie. Nei suoli il comportamento degli elementi in traccia è influenzato fortemente dalle argille (minerali a scheletro Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) o dal grado di alterazione della roccia primaria. Fra le argille, i minerali del gruppo della smectite si formano precocemente nell'ambito dei processi di alterazione delle rocce, e tendono a "degradare" nel tempo in caolinite ed infine in gibbsite. A livello di smectite, i suoli risultano arricchiti rispetto ai valori cristallini in una serie di elementi in traccia compresi i metalli pesanti. L'arricchimento diminuisce con l'invecchiamento del suolo, a causa della trasformazione dei minerali smentitici in altre forme mineralogiche "sterili". Gli elementi nutritivi presenti nelle smectiti risultano facilmente disponibili per le piante, e questo comportamento controlla ovviamente la fertilità dei suoli. La disponibilità di

elementi è fortemente depressa dalla presenza di Fe-Mn-Al-idrossidi in grado di adsorbire sia gli elementi nutritivi ed essenziali che quelli indesiderati o non-essenziali. Pertanto in suoli lateritici, ricchi di idrossidi di Al e Fe, la disponibilità degli elementi essenziali è scarsa, con ripercussioni negative importanti sia sulle colture sia sulla salute umana ed animale. Con riferimento al Potassio (un elemento essenziale per le colture), la sua disponibilità nei suoli e quindi la fertilità degli stessi evolvono nel tempo. La relazione fra geochimica ambientale (limitatamente all'alterazione di rocce e minerali) e catena alimentare è esemplificata:

- ✓ roccia + H<sub>2</sub>O → smectite + H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> + K<sup>+</sup> + Na<sup>+</sup> + Mg<sup>2+</sup> + Ca<sup>2+</sup> ..etc. (feldspati, pirosseni, anfiboli, etc) (fertilità crescente)
- ✓ smectite + soluzione + pianta → vegetali (alimenti) (con Mg, K, Fe, Mn, Cu, Zn) (massimo di fertilità del suolo)
- ✓ smectite + H<sub>2</sub>O → caolinite + soluzione (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, etc.) (fertilità decrescente)
- ✓ caolinite + H<sub>2</sub>O → gibbsite + H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (minimo di fertilità del suolo)

### 2.2.2 Analisi Terre Rare

Ai fini della tracciabilità particolare attenzione è stata posta sullo studio di distribuzione degli elementi appartenenti al gruppo dei lantanidi o “terre rare” (Rare Earth Elements, REE). Il gruppo dei lantanidi desta notevole interesse proprio perché, in virtù della loro grande similarità chimica, essi potrebbero non essere soggetti a frazionamenti selettivi nella distribuzione di concentrazione dal terreno all'alimento. Da informazioni reperibili in letteratura, e in particolare in studi sull'interazione tra terreno e piante, è infatti ragionevole ipotizzare che, pur presenti in concentrazioni basse (a livello di ppb o ppt), questi elementi possano essere significativamente rintracciabili anche negli alimenti secondo una distribuzione che in qualche modo rifletta quella di partenza, ovvero quella presente nel terreno. Ciò potrebbe essere particolarmente vero per quegli alimenti che non subiscono trattamenti prima di arrivare alla commercializzazione, come i prodotti ortofrutticoli; ma è interessante verificare questa ipotesi anche per prodotti derivanti da filiere più complesse, come quella del vino, o intermedie come il miele.

Nel campo dell'autenticazione dei vini ci sono numerosi studi basati sulla determinazione del profilo elementare. Più complesso è invece studiare la tracciabilità di un vino. Per questo è necessario disporre di campioni che non subiscano, in fase di lavorazione, taglio assemblaggi in modo tale che le concentrazioni degli oligoelementi ricercati dipendano soltanto, o almeno

principalmente, dalla composizione del terreno della regione di coltura. In questo senso è necessario disporre di campioni di vini vinificati in purezza, ovvero monovitigno, dei quali è stata investigata l'intera filiera costituita da terreno, uva, mosto e vino imbottigliato. Da molti studi è stato infatti possibile affermare che, mentre il contenuto dei lantanidi diminuisce in termini assoluti nei vari passaggi della filiera, la loro distribuzione rimane costante dal terreno fino al mosto e sembra esserci differenza da filiera a filiera. Per quanto riguarda il passaggio dai mosti ai vini corrispondenti, si verifica una forte incertezza nella stima della distribuzione dei suddetti traccianti, sicuramente collegabile alle bassissime concentrazioni di alcuni lantanidi presenti nei vini (ng/l o frazioni), in particolare quelli a maggior peso atomico, e ciò non consente una trattazione statistica robusta dei dati in nostro possesso.

Il discorso è diverso per quanto riguarda la relazione tra terreno e tartufi o terreno e funghi laddove cioè non esistono intermedi di lavorazione. I risultati preliminari, provenienti dall'analisi di campioni nostrani, mostrano in primo luogo che le concentrazioni di lantanidi in questi due alimenti sono rilevanti: a titolo di esempio per il Cerio, il lantanide più abbondante in natura, la concentrazione può arrivare a decine di ppm nei funghi e qualche ppm nei tartufi. Ciò consente di disporre di dati analiticamente molto affidabili. Le prime indicazioni dall'analisi dei terreni corrispondenti mostrano una discreta correlazione per quanto riguarda le distribuzioni di lantanidi; in questo caso una grossa difficoltà nel rendere operativo il metodo di tracciabilità e/o autenticazione consiste nel reperire campioni di terreno corrispondenti ai tanti campioni di funghi e tartufi esteri disponibili sul mercato italiano.

Interessanti sono anche i dati provenienti dall'analisi delle nocciole. La nocciola è assimilabile a funghi e tartufi per quanto riguarda la filiera, in quanto non ci sono passaggi intermedi tra la raccolta e la consumazione del prodotto, fatta salva l'eventuale tostatura. Una differenza non lieve consiste nei livelli di concentrazione dei lantanidi, che nelle nocciole sono molto inferiori, in virtù del fatto che il frutto è confinato in una zona della pianta lontana dal terreno. I risultati preliminari mostrano differenze significative in nocciole provenienti da zone diverse.

Infine è allo studio la possibilità di autenticare o tracciare un alimento con caratteristiche intermedie dal punto di vista della filiera, quale può essere considerato il miele. Nella produzione del miele intervengono alcuni passaggi "naturali" che potrebbero influenzare la distribuzione dei lantanidi nel terreno, ma studi precedenti sull'analisi dei metalli suggeriscono almeno la possibilità di differenziare mieli provenienti da regioni diverse. L'impiego dei lantanidi non può che aumentare questa possibilità. Si potrà in seguito verificare l'applicabilità del metodo a numerosi altri alimenti di qualità.

Alcuni esempi interessanti potrebbero essere lo zafferano DOP, il caffè e il tè (autenticazione

di varietà pure) o alimenti di matrice più complessa ma con filiere semplici come il caviale.

### **2.2.3 Studio rapporti isotopici**

Le metodologie isotopiche hanno assunto negli ultimi anni un ruolo sempre più importante sia in ricerche interdisciplinari e applicate, sia in un numero sempre crescente di procedure di analisi e di controllo in campo industriale, ambientale, biomedico e alimentare.

Si tratta, in generale, di metodi di misura sviluppati nell'ambito della ricerca di base in fisica che, una volta definite le potenzialità, le procedure e le precisioni ottenibili, sono entrati nella pratica di laboratorio in vari campi.

I rapporti isotopici di tutti gli elementi presenti in natura subiscono, nel corso dei processi chimici e fisici che caratterizzano l'evoluzione dell'ecosistema terrestre, effetti di frazionamento apprezzabili con le moderne tecniche di misura. La spettrometria di massa di isotopi stabili degli elementi più abbondanti in natura costituisce quindi un potente mezzo di indagine largamente utilizzato in un ampio spettro delle scienze applicate alla diagnostica dei beni culturali e ambientali. La determinazione della composizione isotopica di elementi quali il C, l'O e l'N, nei diversi comparti ambientali, come atmosfera, suolo, vegetazione, acque, etc. si è dimostrata un potente mezzo per quantificare piccole variazioni dei flussi di questi elementi e studiare meccanismi ancora poco chiari.

### **2.2.4 Analisi dei livelli di radioattività presente nei suoli e negli alimenti**

Le radiazioni ionizzanti consistono nell'emissione di particelle e di energia da parte di alcuni elementi instabili, detti radionuclidi. Possono essere di origine naturale o risultare da attività umane.

#### **La radioattività naturale**

La radioattività naturale è costituita dalle radiazioni cosmiche, dal cosiddetto "fondo gamma" (dovuto alla presenza più o meno consistente di radionuclidi naturali – famiglie dell'Uranio e del Torio – nel suolo) e dal gas radon. Quest'ultimo rappresenta un gas radioattivo, derivante dal decadimento dell'Uranio, naturalmente presente in natura in misura diversa a seconda della struttura geologica del suolo stesso.

All'aperto le concentrazioni di radon non sono significative, mentre al chiuso, a seconda delle caratteristiche costruttive degli edifici e in particolare al loro più o meno efficace isolamento



dal suolo, il radon si può concentrare provocando il cosiddetto inquinamento “indoor”. Le principali sorgenti di radon indoor sono rappresentate dal suolo (85-90%), i materiali da costruzione – tufo viterbese, pozzolana (2- 5%) e l’acqua (<1%).

Il radon appartiene al limitato gruppo di sostanze per le quali è stata provata la cancerogenità sugli esseri umani; si ritiene che rappresenti per la popolazione la principale fonte di esposizione alle radiazioni ionizzanti e che sia uno dei principali fattori di rischio per il tumore al polmone. Nel febbraio del 1990 l’Unione Europea ha approvato una raccomandazione in cui si invitano i Paesi membri ad adottare misure tali che nelle nuove abitazioni i valori di radon indoor non superino i 200 Bq/m<sup>3</sup>, e che, ove si superino i 400 Bq/m<sup>3</sup>, vengano messi in atto interventi di risanamento.

### **La radioattività artificiale**

Le sorgenti di radioattività di tipo artificiale sono generalmente utilizzate per scopi medici (uso di raggi X e radionuclidi in medicina), militari (esplosioni nucleari sperimentali ed armamenti atomici), industriali (reattori nucleari e acceleratori utilizzati sia per produzione di energia elettrica sia per la produzione di radionuclidi artificiali , altri impianti del ciclo del combustibile, sorgenti per uso industriale), di ricerca.

Tra queste sorgenti, la principale fonte di esposizione per la popolazione è rappresentata dall’uso di raggi X e radionuclidi in diagnostica medica; si è per questo posta l’esigenza di contenere la dose da radiazioni ionizzanti assorbita dal paziente ai livelli più bassi ottenibili, compatibilmente con la necessità di produrre immagini di elevata qualità. A tale proposito, le Regioni si sono occupate di effettuare l’inventario delle apparecchiature radiologiche a uso domestico, odontoiatrico, e di quelle di medicina nucleare. In Lombardia, le 12.500 apparecchiature censite risultano distribuite in modo molto disomogeneo dal punto di vista geografico, con la maggior densità rilevata a Pavia (169 apparecchiature per 100.000 abitanti) e la minor densità a Mantova e Bergamo (rispettivamente, 103 e 105 apparecchiature per 100.000 abitanti).

E’ necessario, tuttavia, distinguere tra immissioni di sostanze radioattive in ambiente che avvengono in maniera controllata e a livelli ritenuti accettabili, e immissioni accidentali. In Italia, ad esempio, l’attività di monitoraggio ambientale delle radiazioni ionizzanti ha preso avvio in maniera sistematica a seguito dell’incidente nucleare di Chernobyl avvenuto nell’aprile del 1986.

Le principali matrici ambientali sottoposte a controllo sono l’aria (particolato atmosferico), le ricadute umide e secche (*fall-out*), il terreno, le acque ad uso potabile e il detrito minerale organico. Le matrici alimentari campionate sono costituite dai principali alimenti presenti

nella dieta media (latte e derivati, carni, uova, cereali, ortaggi, frutta) o da quelli che hanno la proprietà di essere indicatori di accumulo in relazione a particolari sostanze radioattive (es. funghi).

### **La radioattività negli alimenti**

Dal 1986 l'Italia, e in particolar modo la regione Friuli Venezia Giulia, è stata particolarmente interessata dalla ricaduta radioattiva conseguente all'incidente di Chernobyl. Il periodo immediatamente successivo all'incidente Chernobyl, allo scopo di effettuare le opportune considerazioni di radioprotezione e di prendere decisioni in merito alle eventuali necessità di restrizioni per il consumo di alimenti da parte della popolazione e di foraggio da parte del bestiame, sono stati effettuati campionamenti e misure di spettrometria gamma su una grande quantità di matrici alimentari.

Campionamenti e misure sono poi proseguiti allo scopo di studiare l'andamento nel tempo della contaminazione degli alimenti, i coefficienti di trasferimento dal suolo al foraggio ed, attraverso la catena alimentare, all'uomo, e di effettuare valutazioni di dose alla popolazione del Friuli Venezia Giulia. I campionamenti e le misure, inizialmente effettuati sulla base di necessità contingenti, sono ormai da anni inseriti all'interno di programmi, sia nazionali che regionali, di monitoraggio della radioattività ambientale.

Tra gli elementi radioattivi sprigionati il Cs-137 è quello dall'effetto più vasto.

All'inizio del rilascio si sono rilevati anche stronzio e plutonio, ma si tratta di elementi con una natura tale che i livelli di rischio non sono andati oltre i 100-200 chilometri oltre la centrale. Il Cesio invece è più volatile: anche se lo Iodio, per esempio, è molto volatile e un tasso alto di quest'elemento si è rilevato più o meno in tutta Europa, ma comincia a deperire dopo 8 giorni, mentre il cesio ha vita di 30 anni, dopodichè diminuisce del 50%. Il che significa che dopo sessant'anni ci sarà ancora in giro il 25% di quello che è stato sprigionato (Fesenko SV et al, 1998).

Tra il 1990 e il 2001 le concentrazioni di Cesio 137 si sono ridotte in tutti gli alimenti, benché nell'ultimo triennio alcuni, in particolare le castagne, la carne bovina e il latte, presentino ancora evidenti tracce di tale isotopo.

Il miele è una matrice molto attraente per la mappatura territoriale delle ricadute radioattive: ad una procedura di preparazione del campione e di analisi relativamente semplice si accompagna l'effetto di integrazione spaziale realizzato in modo naturale e molto fine attraverso le modalità di raccolta del nettare in ambiente da parte delle api. Negli anni 2002 – 2004 sono stati analizzati 136 campioni di miele millefiori provenienti da tutta la regione, acquisiti con la collaborazione del Consorzio Apistico della Valle d'Aosta, che ha anche

fornito consulenza per la caratterizzazione del tipo di miele. Le analisi radiometriche sono state eseguite con spettrometria gamma in geometria bicchiere 60 cc, e calibrazione per densità di matrice 1,4 kg/dm (Agnesod et al, ARPA ) I risultati dello studio sono riportati nella seguente Figura 2.1.

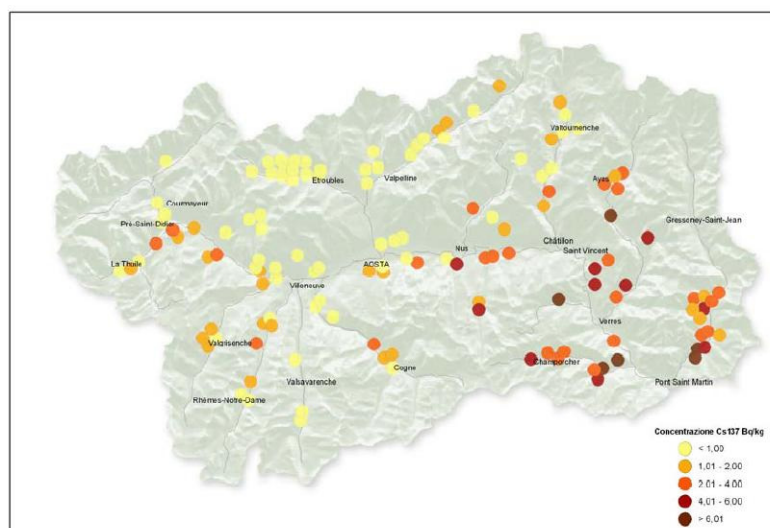


Fig. 2.1 Concentrazioni di  $^{137}\text{Cesio}$  nei mieli millefiori della Valle d'Aosta

### 2.3 Tecniche di misura utilizzate per la tracciabilità e la sicurezza alimentare

Per loro natura, i prodotti alimentari sono caratterizzati da una forte identificazione territoriale e quindi un'origine geografica.

Negli ultimi dieci anni i consumatori hanno mostrato un rinnovato interesse per i cibi fortemente legati al luogo di origine, in particolare la Food Standards Agency ha rivelato che l'etichettatura dei prodotti alimentari riportante il loro paese di origine è in cima alla lista delle richieste per i consumatori.

Le ragioni per questo rinnovato interesse è scaturito da varie ragioni:

- 1) specifiche qualità culinarie ed organolettiche tipiche dei prodotti regionali;
- 2) salute;
- 3) attenzione dei media;
- 4) sfiducia nei confronti della qualità e nella sicurezza dei prodotti provenienti al di fuori della propria regione, nazione o al di fuori dell'UE;
- 5) preoccupazione per il benessere degli animali e dell'ambiente con metodi di produzione più rispettosi adottati produttori regionali.

Il regolamento UE consente l'applicazione delle seguenti indicazioni geografiche ad un

alimento

prodotto: denominazione di origine protetta (DOP, *attribuita a quegli alimenti le cui peculiari caratteristiche qualitative dipendono essenzialmente o esclusivamente dal territorio in cui sono prodotti*), indicazione geografica protetta (IGP, *attribuita a quei prodotti agricoli e alimentari per i quali una determinata qualità, la reputazione o un'altra caratteristica dipende dall'origine geografica, e la cui produzione, trasformazione e/o elaborazione avviene in un'area geografica determinata*) e la specialità tradizionale garantita (STG, *si rivolge a prodotti agricoli e alimentari che abbiano una "specificità" legata al metodo di produzione o alla composizione legata alla tradizione di una zona, ma che non vengano prodotti necessariamente solo in tale zona*).

Per la determinazione dell'origine dei prodotti alimentari state adottate tecniche sulla base dei composti organici, sulla composizione mineralogica e sul rapporto degli isotopi, sia leggeri che pesanti. Le suddette tecniche rappresentano un potente strumento poiché in un campione è possibile determinare più di un componente contemporaneamente.

### **2.3.1 Spettrometria di Massa**

La Spettrometria di Massa (MS) è stata concepita per descrivere quantitativamente la composizione di un campione attraverso uno spettro di massa che rappresenta le masse dei componenti del campione, tecnicamente misura il rapporto massa/carica di una miscela di ioni, questo si ottiene prima ionizzando il campione, separando quindi gli ioni con differenti masse e registrare la loro abbondanza misurando l'intensità del flusso di ioni.

La MS è spesso in combinazione con altre tecniche:

- 1) IRMS (Spettrometria di massa per rapporti isotopici);
- 2) ICP-MS (Spettrometria di massa con sorgente al plasma);
- 3) PTR-MS (Spettrometria di massa con trasferimento di protoni);
- 4) GC-MS (Spettrometria di massa con Gas Cromatografia).

#### **2.3.1.1 IRMS**

IRMS rappresenta una tecnica capace di distinguere chimicamente composti identici in base al loro contenuto isotopico, è possibile determinare il rapporto isotopico degli elementi che costituiscono la quasi totalità biologica materiale,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  e  $^2\text{H}/^1\text{H}$ . In aggiunta è possibile includere altri elementi, come  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ , per migliorare il potere

discriminante della tecnica.

In generale, la composizione isotopica dei componenti dei prodotti agricoli (proteine, carboidrati, grassi, minerali) dipende da vari fattori, alcuni dei quali legati alla provenienza geografica e a diversi fattori di produzione.

Questi fattori includono l'uso di fertilizzanti, l'uso di taluni alimenti presenti nella dieta degli animali da allevamento, dalle variazioni stagionali e da fattori geologici (ad esempio, la composizione del suolo, altitudine, ecc.) questi ultimi in particolare influenzano il rapporto isotopico e possono essere utilizzati così per assegnare l'origine dei prodotti agricoli regionali. Ad esempio, il rapporto  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  dipende in larga misura dalla distanza dal mare e dall'altitudine sul livello del mare del sito di produzione.

I due strumenti più comuni di IRMS sono a flusso continuo (CF-IRMS) e a doppio ingresso (DI-IRMS). Per l'utilizzazione della tecnica a doppio ingresso DI-IRMS, i campioni per l'analisi sono preparati (convertiti in gas semplice) off-line.

La procedura off-line di preparazione del campione utilizza un apparecchio appositamente progettato che coinvolge le linee di vuoto, pompe di compressione, concentratori, forni di reazione, e apparecchi di micro-distillazione. Questa tecnica richiede tempi lunghi, campioni più grandi con il rischio di contaminazione e frazionamento isotopico durante le fasi di trattamento.

Per la tecnica a flusso continuo CF-IRMS, invece, il campione è costituito da un gas che trasporta il gas da analizzare nella sorgente di ioni dell'IRMS. E' possibile utilizzare questa tecnica accoppiata ad una gamma di *devices* automatica prepara-campioni.

Mentre il DI-IRMS è generalmente più preciso per misurazioni di rapporti isotopici stabili, la spettrometria di massa a flusso continuo offre la linea di preparazione del campione on-line, la dimensione del campione più piccolo, l'analisi semplificata e più veloce, una maggiore efficacia dei costi, e la possibilità di interfacciarsi con altre tecniche di preparazione, compresa l'analisi elementare, gas-cromatografia (GC) e, più recentemente, la cromatografia liquida (LC).

I prodotti alimentari sui quali è possibile applicare questa tecnica vanno da quelli lattiero-caseari a quelli di origine animale, dalle verdure e gli aromi naturali al miele, al vino, al caffè e ai succhi di frutta.

Per esempio, la determinazione del rapporto isotopico di elementi leggeri (C, N, O, S; bio-elementi) ed elementi pesanti, Sr, sono stati utilizzati per l'assegnazione di origine regionale di burro.

Per la determinazione della provenienza geografica del vino, inoltre, sono stati utilizzati una combinazione di rapporti isotopici del carbonio (etanolo) e dell'ossigeno (acqua nel vino).

Per l'applicazione di tale tecnica è necessario approfondire la conoscenza di base degli effetti di frazionamento degli isotopi stabili in natura per tutti gli elementi in questione, e necessita inoltre la creazione e la disponibilità di un data-base.

Nonostante il costo di acquisto e gestione degli strumenti MS sia piuttosto alto e dispendioso in termini di tempo di preparazione del campione, l'IRMS è uno strumento potente e versatile per la determinazione della provenienza geografica di numerosi prodotti alimentari.

### **2.3.1.2 ICP-MS**

ICP-MS è un potente strumento per la determinazione quantitativa di metalli e non metalli con livelli di concentrazione in tracce (ppb-ppm) e ultra-tracce (-ppb). Con l'ICP-MS il campione viene introdotto nebulizzato dal tubo centrale della torcia tramite il flusso di argon che funge da carrier. L'analita subisce quindi l'evaporazione della fase liquida a cui segue la vaporizzazione e atomizzazione dei solidi presenti, infine viene analizzato in base al loro rapporto massa e carica.

ICP-MS comprende quattro processi principali, introduzione del campione e generazione aerosol, ionizzazione attraverso una sorgente di plasma di argon, discriminazione di massa e sistema di rilevamento. Tale tecnica presenta indubbi vantaggi nelle sue caratteristiche multi-elemento, velocità di analisi, limiti di rilevamento e capacità isotopica. L'ICP-MS può inoltre analizzare campioni solidi e liquidi.

ICP-MS può controllare la provenienza geografica dei prodotti alimentari prodotti attraverso l'analisi di numerosi elementi inorganici e ottenere così le impronte digitali dell'elemento (Ariyama e Yasui, 2006). Tale tecnica ha avuto successo su numerose matrici alimentari: ortaggi, noci, tè e vini (Coetzee et al., 2005). Ad esempio, la provenienza geografica di cipolle è stato determinato mediante analisi di 26 elementi (Ariyama et al., 2006).

Anche se le condizioni di fertilizzazione, anno di raccolta, la varietà di cipolla, il tipo di suolo, e anno di produzione hanno causato variazioni di concentrazione di vari elementi, tali variazioni sono state inferiori alle differenze osservate tra i luoghi di produzione.

In modo simile i vini sono stati classificati in base alla loro origine geografica (Coetzee et al., 2005). In questo caso il metodo è stato basato sul presupposto che il suolo di provenienza è un fattore importante per la composizione in traccia di un vino. La combinazione di elementi che caratterizzano il vino di una regione particolare sembrano essere diversi in ciascuna regione.

ICP-MS oltre ad essere combinato con l'IRMS può essere accoppiato con la spettrometria atomica di assorbimento/emissione per il controllo simultaneo di analisi elementare, ma anche con LC (Gómez-Ariza et al., 2006).

### 2.3.1.3 PTR-MS

PTR-MS consente un monitoraggio on-line quantitativo on-line dei composti organici volatili. La differenza fondamentale tra un tradizionale MS e un PTR-MS è la metodo di ionizzazione morbida usata per ionizzare le molecole organiche.

PTR-MS utilizza ionizzazione chimica, in cui le molecole analiti di VOC (*Volatile organic compounds*) reagiscono con gli ioni carichi, nella maggior parte dei casi ioni idrossido ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) prodotti da una sorgente esterna di ioni che opera in vapore d'acqua pura. Gli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  trasferiscono i loro protoni esclusivamente alle molecole di VOC che hanno affinità protonica superiore a quella dell'acqua, formando così analiti protonati VOC. Nel PTR-MS è presente un campo elettrico che accelera gli ioni attraverso la camera di reazione (Critchley et al., 2004). La presenza di questo campo può portare a collisioni indotte e quindi alla dissociazione di ioni. Dopo aver analizzato il range di massa, è possibile ottenere l'impronta digitale della componente volatile. Il vantaggio nell'utilizzo della tecnica PTR-MS, oltre a dare concentrazioni assolute in tempi brevissimi, è la frammentazione molto ridotta della molecola analita per cui gli spettri di massa ottenuti sono molto più facili da interpretare e più semplici da quantificare (Hansel e Mark, 2004; Lindinger et al., 1998). Questa tecnica piuttosto nuova consente una grande varietà di analisi di specie organiche (come alcheni, alcoli, aldeidi, composti aromatici, chetoni, nitrili, solfuri e molti altri) in matrici complesse da monitorare in tempo reale (pochi secondi), con limiti di rilevazione molto bassi come poche parti per trilione. Il PTR-MS strumento può essere completamente automatizzato e non sono necessari operatori esperti (Boscaini E. et al., 2004).

In più PTR-MS è una tecnica mono-dimensionale che caratterizza composti solo attraverso la loro massa la quale non è sufficiente per l'identificazione positiva dei singoli VOC.

L'"aroma" tipico, vale a dire i composti volatili, di prodotti regionali può essere misurata dal PTR-MS. Tale tecnica è stata anche esplorata per la sua capacità in materia di autenticazione geografica degli oli di oliva. Statistiche avanzate hanno rilevato che il paese di origine degli oli d'oliva è stata classificata al 90% correttamente la loro massa di dati spettrali.

Altrove, l'origine di tartufi, formaggio grana e vino è stato valutato da PTR-MS (Aprea E. et al. 2007; Boscaini E. et al., 2003; Spitaler et al., 2007). Anche se PTR-MS è una tecnica relativamente nuova che ha bisogno di ulteriori ricerche per il miglioramento, ha il potenziale per diventare una tecnica adatta per determinare l'origine geografica dei prodotti alimentari.

### **2.3.1.4 GC-MS**

GC-MS è una tecnica strumentale, costituito da un gas cromatografo accoppiato ad uno spettrometro di massa (Gohlke e McLafferty, 1993). GC separa i componenti di una miscela e MS caratterizza ognuno dei componenti singolarmente. In questo modo, si può sia analizzare sia qualitativamente che quantitativamente miscele complesse contenente numerosi composti. Al fine di essere analizzato mediante GC-MS, un composto deve essere sufficientemente volatile e termicamente stabile.

In GC-MS, gli ioni richiesti per l'analisi di massa sono generalmente costituiti a seguito di un impatto degli elettroni. Le molecole di gas in eccitazione del GC sono bombardate da un fascio di elettroni ad alta energia (70 eV).

Un importante presupposto per l'utilizzo di tale tecnica è la pulizia accurata del campione.

Sebbene GC-MS è piuttosto costosa e dispendiosa in termini di tempo, essa rappresenta una delle tecniche più utilizzate grazie alla sua alta riproducibilità. Per la determinazione dei prodotti alimentari sono stati analizzati prodotti lattiero-caseari, come ad esempio il formaggio Emmental. GC-MS, Inoltre, ha permesso di chiarire la relazione tra la capacità di aromatizzare e l'origine geografica del siero di latte utilizzato per la produzione della tradizionale mozzarella di bufala (Mauriello, Moio, Genovese, e Ercolini, 2003).

GC-MS ha inoltre contribuito alla individuazione di marcatori specifici a rintracciare l'origine geografica dei prodotti alimentari (Fernandez et al., 2003). In questo modo è stata dimostrata l'influenza del pascolo di una certa regione sui composti volatili presenti nei prodotti di origine ovina (Povolo, Contarini, Mele, e Secchiari, 2007). Marcatori specifici sono stati anche trovati nel miele (Radovic et al., 2001). Questi marcatori indicano se il miele è stato da Danimarca, Inghilterra, Paesi Bassi, Spagna o il Portogallo.

### **2.3.2 XRF**

L'analisi di fluorescenza di Raggi-X si basa sul principio che per cui ogni elemento, investito da un fascio di raggi-x, emette uno spettro di radiazioni X di lunghezza d'onda caratteristica.

L'emissione di tale lunghezza d'onda è provocata dalla transizione di elettroni tra i vari orbitali. Dipende appunto dal GAP energetico esistente fra questi ultimi, la lunghezza d'onda dei fotoni X emessi. La presenza, nell'apparecchiatura di fluorescenza di RX, di un cristallo analizzatore, la cui funzione è basata sulla legge di Bragg, permette di isolare ogni singola lunghezza d'onda dello spettro emesso ed inviarla ad un rivelatore che ne misurerà l'intensità.

L'intensità delle radiazioni caratteristiche di ogni elemento è proporzionale alla sua concentrazione all'interno della matrice in cui si trova.



Il passaggio dalla misura dell'intensità di una radiazione caratteristica, alla determinazione della concentrazione, espressa in percentuale in peso di un elemento, è reso possibile grazie ad una metodologia che permette le correzioni degli effetti matrice. Con tale termine si intende l'insieme delle influenze, fonti di errori, che vengono esercitate dalla natura del campione (a composizione sempre complessa) sull'intensità di una riga caratteristica di un qualsiasi suo elemento componente. E' noto infatti che l'intensità di una riga oltre ad essere in funzione della concentrazione dell'elemento in esame è condizionata anche della natura e concentrazione degli altri costituenti il campione, vale a dire della matrice in cui è immerso l'elemento da determinare.

### 2.3.3 Spettrometria Gamma

La spettrometria gamma è un metodo di analisi che consente la determinazione qualitativa e quantitativa di nuclidi radioattivi gamma-emittenti in un materiale.

Si definisce radioattivo un nuclide che si trova in uno stato instabile e si trasforma spontaneamente in un nuclide diverso con emissione di una particella carica ( $\alpha$ ,  $\beta^+$ ,  $\beta^-$ ) e/o di radiazione elettromagnetica ( $\gamma$ ). Dopo una o più fasi di trasformazione (decadimenti), che portano alla formazione di prodotti intermedi (figli), si forma un prodotto finale stabile. I raggi gamma sono onde elettromagnetiche, quindi della stessa natura dei raggi x, ma a differenza di questi provengono da transizioni nucleari tra due diversi livelli energetici. Si possono rappresentare come quantità discrete di energia (fotoni) che si propagano nel vuoto alla velocità della luce (300.000 km/s). L'energia di un fotone è proporzionale alla frequenza della radiazione:  $E=h\nu$ .

Si tratta di radiazioni ionizzanti, cioè la loro energia è maggiore dell'energia minima richiesta per produrre, interagendo con la materia, fenomeni di ionizzazione nel mezzo attraversato (12 eV nei sistemi biologici).

L'assorbimento delle radiazioni  $\gamma$  (e x) nella materia avviene in modo sostanzialmente diverso da quello degli elettroni e delle particelle cariche, che rallentano gradualmente attraverso molte simultanee interazioni con gli atomi del mezzo, ed hanno percorsi ben definiti. I raggi  $\gamma$  interagiscono in modo discontinuo e la loro intensità non viene mai ridotta a zero, anche da spessori via via crescenti di materia. L'interazione dei raggi  $\gamma$  con la materia avviene attraverso tre processi fondamentali:

- ✓ Effetto Compton;
- ✓ Effetto fotoelettrico;
- ✓ Produzione di coppie.

Il primo produce un parziale trasferimento dell'energia del fotone ad un elettrone del mezzo, mentre il fotone viene deviato di un certo angolo; negli altri due casi il fotone scompare, e trasferisce tutta la propria energia rispettivamente ad un elettrone o a un elettrone e a un positrone. Se però una di queste interazioni non si verifica, la radiazione può passare attraverso il materiale. La ionizzazione prodotta viene detta secondaria, cioè si ha una limitata produzione diretta di elettroni (primari), che a loro volta cedono la propria energia al mezzo, producendo la maggior parte della ionizzazione.

Lo spettrometro gamma è un sistema in grado di determinare la distribuzione energetica dei fotoni  $\gamma$ . I dati ottenuti sono espressi come numero degli impulsi in funzione dell'energia delle radiazioni (spettro).

Lo spettrometro si può considerare composto di tre parti principali:

- 1) sistema di rivelazione, comprendente rivelatore e schermatura;
- 2) sistema di analisi degli impulsi composto da preamplificatore, amplificatore, convertitore analogico-digitale;
- 3) sistema di registrazione, visualizzazione, analisi dei dati.

Un fotone incidente, interagendo con il rivelatore, cede ad esso, totalmente o parzialmente a seconda del tipo di interazione, la propria energia. La funzione del rivelatore è quella di trasformare tale energia in una quantità di carica elettrica, ad essa proporzionale, che viene raccolta per dar luogo ad un segnale elettrico. Un rivelatore deve quindi essere costituito da un materiale opportuno e avere dimensioni adatte, in modo che esista una buona probabilità di interazione del fotone e che siano minimizzate le fughe di elettroni secondari (che invece devono andare a costituire il segnale). I rivelatori a stato solido (a scintillazione o a semiconduttore) sono i più indicati per la misura dei raggi  $\gamma$ , a causa della loro elevata efficienza.

La schermatura ha invece lo scopo di ridurre al minimo possibile i conteggi di fondo. Tutti i rivelatori di radiazione producono questi conteggi di fondo, dovuti alla radioattività naturale dei materiali costituenti il rivelatore stesso e l'equipaggiamento associato, alla radioattività della superficie terrestre e dei muri del laboratorio, alla radioattività dell'aria che circonda il rivelatore e alla radiazione cosmica secondaria. Per diminuire il numero di conteggi di fondo, i rivelatori vengono schermati mediante strutture di materiale opportuno (quello più comunemente usato è il Piombo). L'entità dei conteggi di fondo determina la minima attività rilevabile, cioè la minima attività contenuta in un campione che dà luogo ad un numero di conteggi al secondo distinguibile dal fondo.

Gli impulsi elettrici in uscita dal rivelatore, inizialmente deboli, devono essere opportunamente amplificati e formati da preamplificatore e amplificatore in modo da renderli adatti alla successiva analisi, conservando però la proporzionalità tra la loro ampiezza e l'energia ceduta dal fotone al rivelatore. Gli impulsi amplificati vengono quindi inviati ad un Analizzatore Multicanale (MCA), che li "classifica" in predeterminati intervalli di energia in funzione della loro ampiezza. Il circuito fondamentale dell'MCA è il Convertitore Analogico - Digitale (ADC), che converte un segnale analogico (l'ampiezza dell'impulso) in un numero ad essa proporzionale. Associata all'ADC vi è una memoria costituita da tante locazioni (canali), ciascuna delle quali corrisponde ad intervallo di ampiezza compreso tra un valore e lo stesso aumentato di una piccola quantità ( $H \div H + \Delta H$ ). Dopo che il segnale in uscita dal rivelatore è stato analizzato, il contenuto della locazione di memoria corrispondente alla sua ampiezza viene incrementato di una unità.

Lo spettro delle ampiezze degli impulsi così ottenuto può venire registrato per poter essere richiamato, visualizzato sullo schermo di un computer e analizzato tramite un software opportuno.

Il sistema deve venire calibrato in energia (per trovare la corrispondenza tra canale, cioè ampiezza dell'impulso, ed energia ceduta dalla radiazione al rivelatore) e in efficienza (per quantificare la risposta del rivelatore alla radiazione in funzione dell'energia della radiazione stessa). La calibrazione viene fatta per confronto usando delle sorgenti contenenti quantità note di radionuclidi che emettono fotoni  $\gamma$  di opportune energie. Poiché l'efficienza dipende dalla geometria di misura (posizione reciproca del campione da analizzare e del rivelatore, forma del campione) e dall'autoassorbimento, quindi dallo stato fisico, del campione (matrice solida o liquida), la calibrazione deve venire effettuata con diversi tipi di sorgenti.

Esempi di rivelatori a stato solido sono a semiconduttore (Germanio Iperpuro - HPGe) e a scintillazione (Ioduro di Sodio attivato al Tallio - NaI(Tl)). Essi differiscono per l'efficienza e la risoluzione. Della prima è già stato detto; per quanto riguarda la risoluzione, bisogna premettere che anche avendo fotoni monoenergetici, che depositino nel rivelatore la stessa quantità di energia, si registra una fluttuazione da impulso a impulso, per cui i segnali risultanti non cadono tutti nello stesso canale, ma interessano in parte anche canali adiacenti. La larghezza di questa distribuzione determina la capacità del rivelatore di distinguere tra fotoni di energia molto vicina.

I rivelatori a NaI(Tl) hanno un'elevata efficienza, ma bassa risoluzione; i rivelatori al Ge hanno efficienza molto inferiore, ma migliore risoluzione (da cinque a otto volte superiore).

Generalmente, l'efficienza di un rivelatore al Ge viene fornita esprimendola rispetto a quella di un standard.

Le loro diverse caratteristiche fanno sì che i rivelatori a scintillazione e quelli a semiconduttore vengano usati in condizioni e per scopi differenti: la buona risoluzione di un rivelatore al Ge permette la separazione di eventi molto vicini energeticamente, e quindi l'analisi di spettri complessi ottenuti dalla misura effettuata su campioni contenenti uno o più radionuclidi, che decadano emettendo molti fotoni anche a energie vicine tra loro (ad esempio, analisi di campioni incogniti); l'elevata efficienza di un rivelatore allo NaI(Tl) viene usata per misurare l'attività di campioni contenenti radionuclidi noti, ma di bassa intensità.

# Capitolo 3

## **Materiali e metodi: individuazione dei prodotti oggetto di studio.**

In questi ultimi anni si parla molto di qualità dei prodotti agroalimentari sotto ogni aspetto: ambientale, igienico-sanitaria, nutrizionale, organolettico-sensoriale o come conformità a particolari requisiti. La qualità dei prodotti è inoltre connessa con la sicurezza dei processi produttivi e con l'informazione degli attori coinvolti nella filiera, consumatore compreso. Un alimento di qualità deve risultare vantaggioso per tutti, in quanto va a soddisfare le esigenze dei consumatori integrandole con le esigenze della produzione.

In seguito agli scandali alimentari degli ultimi anni, i consumatori sono diventati più critici ed hanno iniziato ad esigere maggiori garanzie dai produttori. Questi hanno risposto ricorrendo a certificazioni e sistemi di tracciabilità a tutela della qualità, anche per la necessità di evitare frodi alimentari e di far acquisire un valore aggiunto - anche promozionale - alle aziende che attuano la tracciabilità e che certificano i propri prodotti.

I metodi adottati per effettuare la tracciabilità alimentare sono fondamentalmente due:

Etichettatura, utilizzata per rispondere ad una esigenza di trasparenza e correttezza delle informazioni che devono essere fornite al consumatore soprattutto per quanto attiene la composizione ed il tipo di prodotto che sta acquistando, evitando così possibili confusioni. Essa, dunque, deve assicurare la corretta e trasparente informazione del consumatore, mettendo eventualmente in rilievo, anche attraverso la raffigurazione grafica, ingredienti o materie prime, allo scopo di aiutare l'acquirente nella scelta dei prodotti.

Metodi analitici da effettuare direttamente sul prodotto, utilizzata soprattutto da parte dei produttori (anche Consorzi e GDO) per smascherare eventuali frodi presenti nella filiera di produzione. Grazie ad analisi fatte ad hoc sui prodotti della filiera o sul prodotto finale è possibile definire la composizione e successivamente l'origine geografica di produzione.

I metodi geochimici adatti per la tracciabilità sono due: l'analisi dei metalli e dei lantanidi in traccia ed ultratraccia presenti nel suolo, nella pianta e nel prodotto finito e l'analisi dei rapporti isotopici degli elementi stabili leggeri (O,C, N, D) e pesanti (Sr) presenti nel prodotto finito tal quale o un' estrazione dello stesso.

### **3.1 Vino**

Il vino è il prodotto della fermentazione alcolica degli acini di uva opportunamente schiacciati (mosto) che, in presenza o in assenza di vinacce, viene operata dai lieviti (presenti sulla buccia dell'acino).

Il succo contenuto nell'acino si trasforma da liquido zuccherino a liquido alcolico tramite delle reazioni chimiche.

Il mosto è costituito fondamentalmente da acqua (70-80%), glucosio, fruttosio e contiene un elevato numero di sostanze tra cui le più importanti sono l'acido tartarico, l'acido malico e l'acido citrico. Il vino, diversamente dal mosto, è costituito da una soluzione idroalcolica dove l'alcool è presente in quantità oscillanti, in genere, tra gli 80 ed i 140 millilitri di alcool etilico per litro ( 8° e 14° alcolici).

Il vino contiene circa 600 sostanze ( molte delle quali sono già presenti nel mosto), tra cui come già visto per il mosto, gli acidi. Tali acidi si dividono in acidi fissi (tartarico, malico, succinico etc.) e quelli volatili (che possono distillare se il vino è portato all'ebollizione) come l'acido acetico (se è troppo elevata la quantità di acido acetico si ha un vino che è prossimo dal diventare aceto). La somma di tutti gli acidi presenti nel vino danno un valore chiamato acidità totale. Vi sono poi i sali degli acidi suddetti, le sostanze coloranti (diverse tra vino bianco e rosso), altri tipi di alcool, la glicerina, sostanze proteiche, dei minerali, alcune vitamine, i componenti delle sostanze che danno i profumi ed i sapori, l'anidride carbonica, che se presente in grandi quantità rende i vini frizzanti ed infine i tannini che sono presenti nei vini rossi ed hanno un gusto amarognolo ed astringente.

Le tecniche di vinificazione maggiormente utilizzate sono due: con o senza macerazione. Con macerazione significa che non vengono eliminate le bucce nei primi giorni in cui il mosto comincia a fermentare (questa tecnica è usata soprattutto per i rossi). Senza macerazione, detta in bianco, quando vengono eliminate le bucce prima della fermentazione (tecnica usata

per i vini bianchi).

La vinificazione con macerazione dona il colore al vino oltre che i tannini e gli aromi. Se ciò avvenisse per i vini bianchi, inizialmente risulterebbero più aromatici ma passerebbe in soluzione un eccesso di sostanza colorante, un eccesso di tannini e soprattutto delle sostanze ossidabili.

Ne conseguirebbe una maggiore facilità all'ossidazione del vino, gli aromi si perderebbero in breve tempo e la vita organolettica diminuirebbe. L'uva portata in cantina viene pigiata e diraspata (si raccolgono gli acini e vengono eliminati i raspi); quindi si procederà alla pressatura delle bucce per ottenere ancora vino (il rimanente andrà in distilleria).

Con l'aggiunta di modeste quantità di anidride solforosa (per disinfettare i vasi e disinfettare la massa che talvolta può essere leggermente rovinata) il mosto viene messo a fermentare all'interno di vasi e ad una temperatura controllata di circa 18°-20° mediante dei refrigeratori (se la temperatura superasse i 37 gradi la fermentazione alcolica cesserebbe). Subito i lieviti (organismi monocellulari presenti nelle bucce, ma che spesso vengono aggiunti) danno il via alla fermentazione alcolica dove avviene la trasformazione degli zuccheri in alcol e anidride carbonica, con emissione di calore. Dopo alcuni giorni di fermentazione gli zuccheri vengono tutti trasformati in alcool e il processo si completa (non avendo più "carburante"), quindi ne risulterà un vino già secco. Oltre all'alcol si ottengono un gran numero di sostanze.

Dopo si procede al travaso in un'altro tino, rigorosamente impermeabile all'ossigeno, si eliminano le fecce depositate sul fondo, quindi si procede alla filtrazione del vino. Nel vino rosso invece le bucce rimangono per alcuni giorni per far sciogliere delle sostanze tra cui quelle coloranti. La temperatura del mosto nella fermentazione delle uve rosse deve aggirarsi intorno ai 26°. I gas che si sviluppano portano in superficie le bucce che devono essere spinte di tanto in tanto in basso per ossigenare i lieviti e rimescolare le masse per una perfetta riuscita. Alcuni tini sono dotati di una barriera ad una certa altezza per le bucce in modo che non salgano oltre un certo livello e rimangano sempre immerse nel mosto.

Oltre al colore rosso al vino viene rilasciata una certa quantità di tannini necessari per ottenere dei vini corposi. Le sostanze coloranti sono ossidabili ma non rilasciano al vino il sapore di ossidato quindi hanno la funzione di barriera contro l'ossigeno. Le bucce vengono pressate e aggiunte al mosto già ottenuto. In seguito il vino viene posto in un'altro contenitore dove proseguirà la fermentazione e, dopo la svinatura, necessaria per separare le fecce dal mosto, può passare in botti di rovere a maturare, dove vengono migliorate le caratteristiche organolettiche del vino. A questo punto i vini restano in cantina a maturare ed il freddo dell'inverno aiuterà questo processo.

Facendo un accenno ad altri due metodi di vinificazione possiamo dire che esiste la

vinificazione in rosato dove le bucce restano a contatto con il mosto solo per far diventare il vino rosato; quindi la macerazione carbonica, dove l'uva viene inserita in un contenitore per circa 15 giorni insieme ad anidride carbonica, successivamente viene fatta fermentare per 2 o 3 giorni e pochi giorni dopo il vino è pronto per la commercializzazione, questa tecnica è usata per ottenere il vino novello.

Il vino è una bevanda antichissima, forse nata per un caso, che solo con il passare del tempo è stato affinato per mezzo di tecniche di vinificazione sempre migliori.

I vini a denominazione d'origine, DOC e DOCG, sono controllati durante tutte le fasi di produzione, dal vigneto alla bottiglia. Da oggi è possibile tracciare la storia di ogni singola bottiglia e verificare ogni singolo controllo che i Consorzi di tutela hanno effettuato. Il sistema della tracciabilità affida per la prima volta i controlli della filiera dei vini a denominazione d'origine ai Consorzi di Tutela in possesso di particolari requisiti ed autorizzati con Decreto Ministeriale.

La legge 164/92 divide in categorie la produzione vitivinicola:

- Vini da tavola, che devono avere un tenore alcolico di almeno 10°;
- Vini IGT (indicazione geografica tipica). Essi devono attenersi ad alcune norme specifiche sui vitigni e di altra natura, come l'obbligo di apposizione sull'etichetta dell'anno di produzione;
- Vini DOC (denominazione di origine controllata) che interessa 700 produzioni in tutta Italia. Ogni produzione DOC contiene specifiche precise, come ad esempio i modi e i tempi di affinamento e i parametri analitici (alcolicità, percentuale delle ceneri, acidità);
- Vini DOCG (denominazione di origine controllata e garantita). Essi sono poco più di 20 e comprendono, fra gli altri, vini come il Chianti, il Barolo, il Brunello di Montalcino, l'Asti, il Franciacorta... e sono soggetti a rigidi disciplinari di produzione. Ad esempio prevedono accurati controlli organolettici su ogni singola partita di vino.

### **3.1.1 Tecniche isotopiche con carbonio, ossigeno e idrogeno finalizzate alla tracciabilità e all'individuazione di frodi nei prodotti enologici**

#### *Generalità*

Il metodo si basa sull'assunto che la composizione isotopica delle specie vegetali dipende dall'ambiente in cui si sono sviluppate nonché dalla loro fisiologia. Da ciò risulta che i prodotti commestibili derivanti dalle diverse specie vegetali possono essere distinti sulla base delle loro caratteristiche isotopiche.



### *Rapporto isotopico $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$*

Il carbonio utilizzato dalle piante nei processi fotosintetici naturali, deriva interamente dal carbonio della  $\text{CO}_2$  atmosferica, il quale, dal punto di vista isotopico, è estremamente omogeneo.

Durante i processi di fotosintesi si verifica un frazionamento isotopico tra la  $\text{CO}_2$  dell'atmosfera e la specie vegetale, che determina, in quest'ultima, un impoverimento dell'isotopo più pesante ( $^{13}\text{C}$ ). Tale frazionamento funzione del ciclo fotosintetico seguito dalla pianta, nella quasi totalità delle specie riconducibile o al "Ciclo di Calvin" (detto "C3") e al "Ciclo di Hatch and Slack" (detto "C4"). Il contenuto in  $^{13}\text{C}$  caratteristico dei due cicli fotosintetici è molto differente e quindi facilmente distinguibile dal punto di vista isotopico.

La vite segue il ciclo di fotosintesi C3, ed il processo di fermentazione non altera la composizione isotopica. La frazione alcolica del vino naturale mostra di conseguenza un valore di  $^{13}\text{C}$  tipico delle specie vegetali che seguono il ciclo C3. Le variazioni del tenore in  $^{13}\text{C}$  nell'ambito dell'intervallo indicato per tale ciclo, dipendono anche da fattori climatici locali quali esposizione del vigneto, radiazione globale, quota, evapotraspirazione, ecc.

La misura del rapporto isotopico del  $^{13}\text{C}$  trova diretta applicazione nel fatto che una delle comuni tecniche di sofisticazione del vino è attuata aggiungendo allo stesso zuccheri di origine diversa (canna e barbabietola) miscelati in proporzioni diverse, al fine di aumentarne il naturale grado alcolico. Poiché la canna da zucchero segue il ciclo di fotosintesi C4, uno spostamento del rapporto isotopico del  $^{13}\text{C}$  di un vino verso valori tipici del ciclo C4 è indice di una aggiunta nel vino di zucchero di canna.

### *Rapporti isotopici $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e $^2\text{H}/^1\text{H}$*

L'ossigeno e l'idrogeno, così come il carbonio, rappresentano gli elementi più abbondanti nella materia organica. Le variazioni del tenore in  $^{18}\text{O}$  nelle specie vegetali sono dovute a diversi e articolati processi che a loro volta sono controllati sia dal metabolismo dell'ossigeno, sia dalle molteplici fonti da cui può arrivare (acque meteoriche, acque di falda,  $\text{CO}_2$  atmosferica). Analogamente si può essere per il deuterio.

In estrema sintesi, si può affermare che il contenuto in  $^{18}\text{O}$  e in  $^2\text{H}$  della materia organica dipende dalle condizioni climatiche della zona da cui quest'ultima proviene. Infatti il tenore in tali isotopi di una specie vegetale è strettamente correlato a fattori quali temperatura, precipitazioni meteoriche, assorbimento dell'acqua presente nel terreno da parte delle radici, evapotraspirazione, ossigeno dell'atmosfera, fotosintesi, ecc., fattori che a loro volta sono dipendenti dal clima locale (Lajtha e Marshall, 1994).

Si possono distinguere due principali applicazioni derivanti dalla conoscenza del rapporto isotopico  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  e  $^2\text{H}/^1\text{H}$  dei prodotti enologici:

- 1) definire una caratterizzazione isotopica dei vini di qualità in modo da poterli distinguere non solo sulla base di analisi sensoriali o delle caratteristiche fisico-chimiche, ma anche sulla base del contenuto isotopico;
- 2) valutare la diluizione di un vino con aggiunta di acqua.

Nel primo caso, l'insieme di risultati analitici permette di creare una banca dati che dovrebbe essere la più completa possibile; i dati isotopici in essa riportati devono provenire da analisi effettuate su diversi vini di qualità distinti in base alla loro tipologia, regione o area di provenienza, grado alcolico e anno di produzione, in modo da permettere un adeguato confronto tra loro.

Nel secondo caso è possibile riconoscere una diluizione del vino con aggiunta di acqua proveniente dalle reti acquedottistiche oppure dalla falda idrica. L'aggiunta di acqua modifica infatti il naturale rapporto isotopico di  $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$ .

Con le informazioni derivanti dall'analisi di questi isotopi si costruiscono *database* utili per individuare l'origine degli alimenti. Tuttavia la variabilità stagionale e climatica a cui sono soggetti questi dati rende necessario l'aggiornamento annuale delle banche dati ottenute, allo scopo di controllarne le variazioni (Guyon F. et al, 2006).

Gli elementi pesanti, al contrario, non dovrebbero risentire di questo problema, e per essi dovrebbero essere sufficienti singole banche dati. Gli isotopi di questi ultimi elementi sono degli ottimi traccianti naturali, in quanto dovrebbero essere assorbiti da piante ed animali nelle stesse proporzioni in cui si trovano nei terreni e nelle precipitazioni.

Le informazioni acquisite con l'analisi di isotopi leggeri e pesanti sono spesso complementari tra loro. I primi, infatti, permettono di differenziare zone con climi e latitudini diverse, nonché prodotti ottenuti con processi diversi tra loro, mentre i secondi consentono di avere indicazioni sulla geologia del territorio e sono spesso utili per distinguere aree che potrebbero risultare sovrapposte dall'esame dei soli isotopi leggeri e viceversa.

Nel settore agroalimentare i metodi isotopici sono stati applicati a numerosi alimenti e per alcuni di essi (vino, succhi di frutta e miele) sono stati istituiti *database* ufficiali. La maggior parte dei metodi ufficiali di analisi isotopica è basata sulla determinazione degli isotopi di un elemento leggero, che potrebbe consentire la determinazione dell'autenticità di una sostanza specifica, di un ingrediente dell'alimento o del prodotto intero.

Il *database* ufficiale per i vini è stato stabilito nel 1990 dall'Unione europea ed è fondato principalmente sui rapporti isotopici dell'idrogeno (*EU regulations 2670/90, 2347/91, 2348/91*). Dal 1997 sono stati inseriti in questa banca dati anche gli isotopi dell'ossigeno

determinati nell'acqua del vino e si stanno raccogliendo i dati sul carbonio dell'etanolo. Questa banca dati è ampiamente utilizzata per il controllo dello zuccheraggio e dell'annacquamento.

In merito allo studio isotopico dell'ossigeno e del deuterio nelle acque meteoriche risulta indispensabile citare uno studio eseguito dal Dipartimento di Scienze della Terra di Parma (Longinelli e Selmo, 2003) nel quale sono stati raccolti mensilmente campioni di precipitazioni atmosferiche in un periodo complessivo di 7 anni in 77 siti sparsi su tutta la penisola italiana (Fig. 3.2).



Fig. 3.2 Siti di raccolta delle precipitazioni atmosferiche

Per ogni campione prelevato è stato misurato il loro rapporto isotopico dell'ossigeno e dell'Idrogeno al fine di ottenere le informazioni fondamentali per gli studi idrogeologici e meteorologici nell'area. Sulla base dei risultati ottenuti è stata creata una prima mappa della composizione isotopica delle precipitazioni in Italia (Fig. 3.3).

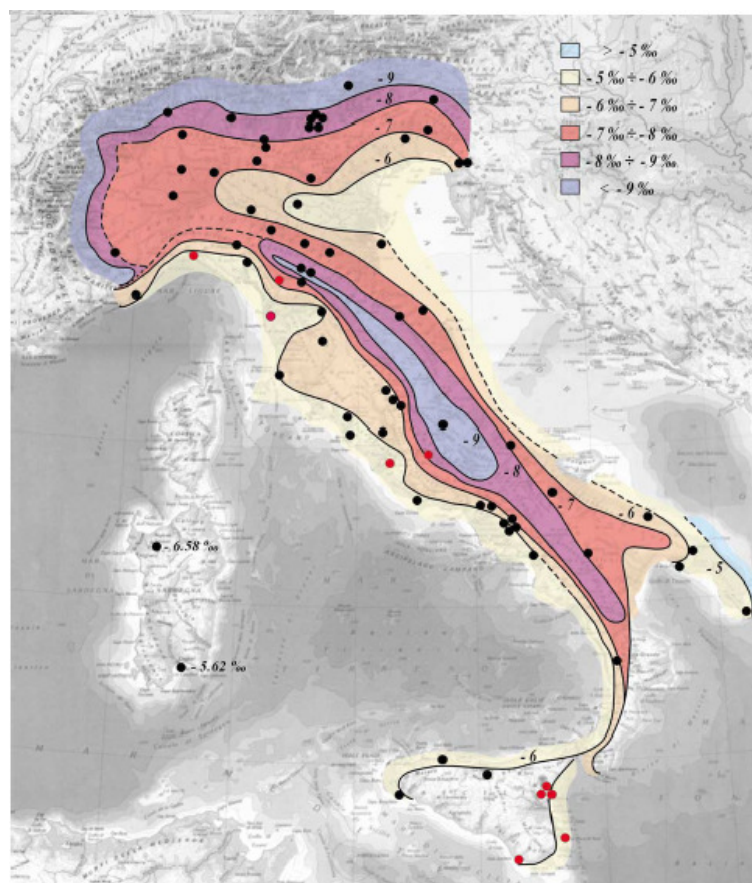


Fig. 3.3 Le linee di contorno presenti sulla mappa limitano la variabilità complessiva della composizione isotopica media dell'ossigeno delle precipitazioni in Italia.

### 3.1.2 Metodi Genetici

Di recente, nel tentativo di sviluppare metodi per identificare nel prodotto commercializzato (vino in bottiglia) la varietà d'uva dal quale è stato prodotto, sono stati utilizzati metodi "genetici", basati sull'estrazione e amplificazione del Dna da mosti, mosti fermentati e vini, mediante tecniche Pcr (*polymerase chain reaction*).

Esistono alcune interessanti pubblicazioni in cui varie caratteristiche compositive sono state utilizzate allo scopo di differenziare alimenti di diversa provenienza. In generale si è osservato che è possibile discriminare vini appartenenti a diverse classi Doc o Docg, anche provenienti da zone geografiche limitate, monitorando contemporaneamente il contenuto di alcune specie organiche caratteristiche della matrice e di alcuni metalli. Tuttavia, questi lavori hanno evidenziato che i risultati ottenuti dipendono significativamente dal tipo di campionamento effettuato. In alcuni di essi, per esempio, le classi da discriminare differiscono non solo per l'origine, ma anche per la diversa tipologia dei vini esaminati, mentre in altri i campioni provengono da diverse varietà che non sono però tutte presenti in entrambe le classi. In questi casi è difficile capire se la discriminazione sia effettivamente

dovuta alla diversa provenienza dei campioni o alla diversa rappresentatività nei campioni di fattori quali colore, varietà, annata.

Una caratterizzazione estesa delle matrici vinose, quindi, porta ad informazioni che possono essere utili per discriminare l'origine geografica dei campioni. Tuttavia, essendo questi parametri sensibili a molti altri fattori, quali varietà, condizioni climatiche, processo di lavorazione dell'uva, ecc., è necessaria un'attenta progettazione del campionamento, per poter poi rendere valutabile, in fase di analisi dei dati, l'effetto e la significatività dovuti a ciascuna fonte di variabilità; è, inoltre, indispensabile testare ed aggiornare costantemente i modelli di discriminazione ottenuti.

Infine, va sottolineato come la valutazione di queste caratteristiche compositive può portare ad una buona discriminazione tra vini di diversa origine geografica, ma non consente di dimostrare una relazione diretta con il territorio di provenienza. Tale relazione può essere evidenziata soltanto nel caso in cui si prendano in esame variabili che è possibile monitorare sia nell'alimento che nel territorio, come metalli ed isotopi. Per quanto concerne questi ultimi, in particolare, si può osservare che i limitati campi d'indagine finora considerati e il numero seppur crescente, ma comunque ancora scarso, di lavori condotti con la tecnica isotopica, sono facilmente giustificabili dall'elevato costo della strumentazioni utilizzate, che comporta a sua volta una bassa reperibilità degli strumenti stessi.

Le elevate potenzialità del metodo isotopico, però, porteranno inevitabilmente ad una sua maggior diffusione, in quanto le informazioni ottenute possiedono un indiscusso valore scientifico, sia nell'indagine dell'autenticità, che della capitalizzazione e della tracciabilità, in una società in cui la ricerca di prodotti tradizionali e regionali riveste un ruolo di crescente importanza, confermata anche dalla nascita delle denominazioni di origine (Doc, Docg, Dop, Igp, Stg) e dall'applicazione del metodo di controllo a livello europeo. ( Regione Emilia-Romagna - Assessorato Agricoltura)

## **3.2 Miele**

Il miele è prodotto dall'ape sulla base di sostanze zuccherine che essa raccoglie in natura. Le principali fonti di approvvigionamento sono il nettare, che è prodotto dalle piante da fiori (angiosperme), e la *melata*, che è un derivato della linfa degli alberi, prodotta da alcuni insetti succhiatori come la metcalfa, che trasformano la linfa delle piante trattenendone l'azoto ed espellendo il liquido in eccesso ricco di zuccheri.

I componenti principali del miele sono il fruttosio, il glucosio, l'acqua, altri zuccheri e sostanze diverse, tra cui acidi organici, sali minerali, enzimi, aromi e molte altre. Il miele è un

alimento di elevato valore nutritivo, facilmente assimilabile. Il glucosio fornisce energia di immediato utilizzo, il fruttosio viene metabolizzato a livello epatico e costituisce una riserva energetica. Cento grammi di miele forniscono 320 calorie ed un potere dolcificante elevato.

I mieli presentano evidenti differenze conseguenti alla diversa origine botanica. Si parla di miele uniflorale quando questo proviene principalmente da un'unica origine botanica e ne risulta sufficientemente caratterizzato dal punto di vista della composizione e delle caratteristiche organolettiche e microscopiche. In altre parole per potersi considerare uniflorale un miele deve essere riconoscibile come tale dal punto di vista delle analisi di laboratorio e, cosa che più ci interessa, per le caratteristiche di aspetto, profumo e gusto. Non esiste ancora però una definizione legale di queste caratteristiche e la distinzione merceologica si basa sugli usi abituali e su studi specifici. La produzione di mieli uniflorali è possibile per quelle specie che sono presenti in grande abbondanza in zone sufficientemente estese.

Tecniche apistiche particolari vengono adottate per incrementare la produzione e per aumentarne la purezza. Il loro pregio consiste nell'unicità delle caratteristiche organolettiche e della composizione e spesso nella rarità.

E' piuttosto diffusa l'abitudine di attribuire ad ogni miele uniflorale, soprattutto a quelli provenienti da piante officinali, un uso terapeutico particolare: anche se è probabile che i mieli derivati da queste piante contengano, in piccole quantità, gli stessi principi presenti nei fiori (già meno probabile se i principi attivi si concentrano nelle foglie, nella corteccia o nelle radici), questo, per il momento, non è ancora stato dimostrato e mancano quindi elementi obiettivi per sostenere queste affermazioni. Il miele, inoltre, è soprattutto un alimento e la sua attività sulla salute è da ricercarsi negli aspetti nutrizionali più che in attività farmacologiche specifiche. Tra i diversi prodotti non può essere fatta una graduatoria di qualità: ogni consumatore sceglierà il preferito secondo il gusto e le abitudini alimentari personali.

Qui di seguito vengono elencati i diversi tipi di miele provenienti da una singola origine botanica e le rispettive zone di produzione:

1. Miele di Acacia, viene prodotto un po' in tutta Italia, nelle zone collinari, ma le Prealpi e la Toscana possono essere considerate le zone più produttive;
2. Miele d'agrumi, le maggiori produzioni si hanno negli agrumeti meridionali ed insulari;
3. Miele di girasole, la produzione di questo miele è cresciuta negli ultimi anni, parallelamente alla diffusione della coltura, si hanno produzioni uniflorali soprattutto nel centro Italia;
4. Miele di lavanda, più che in Italia si produce in Francia e Spagna dove questa coltura è più diffusa. In Spagna e in Sardegna si produce anche miele dalla lavanda selvatica

(*Lavandula stoechas*) che ha caratteristiche diverse, con aroma meno intenso ma molto più fine.

5. Miele di rododendro, viene prodotto solo in montagna, sull'arco Alpino ma con una produzione di miele incostante di anno in anno per via delle condizioni climatiche;
6. Miele di sulla, si produce nell'Italia centrale, meridionale ed insulare;
7. Miele di castagno, si produce in tutta l'Italia, dalle Alpi alla Sicilia, nelle zone di media montagna;
8. Miele di corbezzolo, si produce in autunno in Sardegna, nell'Italia centrale e nella macchia mediterranea;
9. Miele di erica, chiamata in molte parti d'Italia "scopo", è una specie dalla quale le api ricavano un ottimo miele. Dalla Liguria alla Calabria (e nelle grandi isole) si può produrre miele di erica in primavera, sulla tipica macchia mediterranea, significative quantità uniflorali si producono in Liguria, Toscana, Umbria e Sardegna;
10. Miele di eucalipto, viene prodotto nell'Italia centro-meridionale, dove gli eucalipti sono stati piantati come siepi frangivento o per rimboschimento;
11. Miele di melata d'abete, prodotto nell'arco alpino e nell'Appennino tosco-romagnolo, è un dei più conosciuti ed apprezzati;
12. Miele di melata, metcalfa pruinosa è un insetto di origine americana recentemente introdotto nel nostro Paese e diffusosi soprattutto nell'Italia nord-orientale. Attacca molte piante diverse sia spontanee che coltivate e produce un'abbondante melata, raccolta dalle api che ne fanno un miele molto particolare;
13. Miele di Tarassaco, viene prodotto all'inizio della primavera se le colonie di api sono sufficientemente sviluppate al momento di questa fioritura. Zone tipiche per questa produzione sono Lombardia e Piemonte;
14. Miele di tiglio, viene prodotto sui tigli selvatici alle pendici delle Alpi, spesso in miscela con miele di castagno e sulle alberature di viali e parchi, se sufficientemente estesi;
15. Miele di timo, si produce in Sicilia, nelle zone montuose dell'interno;
16. Miele di cardo, tipico della macchia mediterranea, si hanno produzioni uniflorali in Sicilia e Sardegna;
17. Miele di erba medica, grosse produzioni soprattutto nella pianura Padana..

Il miele è indubbiamente un prodotto molto legato al territorio di produzione, in quanto le sue caratteristiche di composizione e organolettiche derivano principalmente dalla tipo di flora bottinata. Oltre alle variazioni di vegetazione, altri elementi legati al territorio influenzano le caratteristiche del prodotto: il tipo di suolo, lo sviluppo delle diverse attività umane con le possibili ricadute negative sulla salubrità del prodotto (inquinamento) oltre che sulla costanza

delle produzioni (diversa diffusione negli anni di piante agricole di interesse apistico, variazioni nelle risorse spontanee), le tecniche di produzione (dal tipo di ape e di alveare fino ai sistemi di lavorazione e di trasporto).

L'elemento origine geografica non permette di stabilire graduatorie qualitative assolute e immutabili, ma è sicuramente alla base di differenze relativamente costanti, riconoscibili sia a livello organolettico che di composizione e che rendono i prodotti di diversa origine geografica non equivalenti l'uno all'altro. Alle differenze obiettive e verificabili a livello analitico devono aggiungersi quelle di immagine che fanno sì che il consumatore preferisca un prodotto all'altro anche senza conoscerne le caratteristiche obiettive.

Questa situazione di fatto è riconosciuta dalla legge italiana sul miele che prevede due livelli di denominazione geografica, uno volontario e l'altro obbligatorio. Il livello volontario (art. 6) stabilisce che il miele può essere commercializzato con una indicazione relativa all'origine geografica, quale un nome regionale, territoriale o topografico, qualora il miele provenga totalmente dall'origine indicata. Il livello obbligatorio (art. 3 della legge 753/82 come successivamente e ripetutamente modificato) discrimina il miele prodotto totalmente o in parte all'esterno della Comunità Europea, ponendo l'obbligo di porre le menzioni indicate nella Tabella 3.1.

Oltre alle caratteristiche "classiche" dei prodotti alimentari (peso netto, produttore, composizione, lotto, etc..) di seguito riportiamo alcune informazioni che debbono riscontrarsi in un'etichetta:

- 1) Origine geografica, in assenza di indicazioni specifiche di provenienza, il miele deve intendersi prodotto nei Paesi della Comunità Europea. Se l'origine del miele è totalmente o parzialmente di Paesi extracomunitari deve essere commercializzato riportando una delle seguenti diciture: "miele extracomunitario", "miscela di mieli comunitari ed extracomunitari", "miscela di mieli extracomunitari". Se il produttore vuole sottolineare che è di provenienza nazionale, può dichiarare "miele italiano";
- 2) Origine botanica; E' consentito completare la denominazione di vendita con un'indicazione relativa all'origine botanica. Il miele proveniente prevalentemente da un'unica specie botanica (monofloreale) potrà recare tale indicazione in etichetta ("miele di castagno", "miele di acacia", etc.); il miele proveniente da diverse specie botaniche potrà recare in etichetta l'indicazione "millefiori". Non è obbligatoria la data di scadenza, essa è facoltativa.



<b>Origine Obbligatoria</b>	<b>Menzioni Obbligatorie</b>
Comunitaria	–
Comunitaria+Extracomunitaria	Miscela di mieli comunitari e extracomunitari + Paesi extracomunitari
Extracomunitaria (di un solo Paese)	Miele extracomunitario + Paese
Extracomunitaria (di più Paesi)	Miele extracomunitario + Paesi

Tabella 3.1. *In assenza di indicazioni specifiche di provenienza, il miele deve intendersi prodotto nei Paesi della Comunità Europea. Se l'origine del miele è totalmente o parzialmente di Paesi extracomunitari deve essere commercializzato riportando una delle suddette diciture.*

Dal punto di vista applicativo, l'Italia ha il “Miele della Lunigiana” come prodotto DOC ed esistono due pratiche attive presso il MIPAF ( “Miele dei colli delle Marche” e “Miele d’Abruzzo”) e molte altre sono in preparazione, anche grazie all’impulso determinato dall’applicazione del regolamento CE 1221/97, che ha reso disponibili finanziamenti destinati al miglioramento della produzione e della commercializzazione del miele (G.U.C.E., 1/7/97).

Un fenomeno particolarmente interessante nella produzione di miele e’ il nomadismo. Per tale pratica, ampiamente diffusa in apicoltura, si intende quel particolare tipo di conduzione dell’allevamento apistico che si basa sull’utilizzazione di differenti zone nettariifere mediante spostamenti degli alveari. La richiesta di permessi per il nomadismo vengono autorizzate da un’apposita Commissione.

### **3.2.1 Tecniche analitiche finalizzate alla tracciabilità e all’individuazione delle frodi nel miele**

#### **3.2.1.1 Le analisi melissopalinologiche**

La base dell'analisi pollinica (o melissopalinologica o microscopica) sta nel fatto che i granuli pollinici delle diverse specie botaniche sono riconoscibili all'osservazione microscopica, così come è possibile risalire a una pianta dal suo seme. Il miele contiene sempre granuli pollinici, in quanto questi possono "contaminare" il nettare nel momento in cui l'ape lo raccoglie. E' quindi possibile, dall'osservazione del polline contenuto nel miele, opportunamente recuperato e montato, risalire all'origine botanica del miele. Il metodo però non è così semplice come si potrebbe credere. La prima difficoltà risiede nell'identificazione dei granuli pollinici, che richiede una notevole esperienza in quanto occorre memorizzare le forme polliniche che devono poi essere riconosciute durante l'analisi vera e propria e i particolari che permettono di distinguere un polline dall'altro possono essere visualizzati solo da un occhio esercitato: di conseguenza è una analisi possibile solo in laboratori specializzati in cui operi personale che si dedica principalmente a questo tipo di determinazione. La seconda difficoltà è dovuta al fatto che la quantità di polline che finisce nel nettare al momento della raccolta di

questo (inquinamento primario), è estremamente variabile a seconda della pianta: questo aspetto è stato studiato attraverso mieli uniflorali sperimentali ottenuti con l'impiego di piccole colonie di api imprigionate in serra assieme alla specie da studiare. In questo modo si è visto che l'inquinamento primario può variare da un centinaio di granuli pollinici per grammo di miele (per esempio per la robinia) fino a diversi milioni (nel caso estremo del non-ti-scordar-di-me). La conseguenza di queste osservazioni consiste nel fatto che non è possibile, in un miele misto, come sono praticamente tutti i mieli naturali, usare semplicemente un conteggio percentuale delle forme polliniche ritrovate per risalire all'origine botanica. Immaginando per esempio un miele che sia prodotto per metà sulla robinia e per metà sul non-ti-scordar-di-me, all'analisi pollinica il sedimento risulterebbe costituito da alcune decine di granuli della prima e di alcuni milioni del secondo: usando un conteggio percentuale la robinia resterebbe completamente mascherata dal non-ti-scordar-di-me. Non è neppure possibile usare dei coefficienti di correzione (o le quantità assolute di polline), in quanto conosciamo la consistenza esatta dell'inquinamento primario solo per una cinquantina di piante mellifere europee, contro le centinaia (o migliaia) che ci interesserebbero; inoltre tali valori non sono costanti, ma variano a seconda delle condizioni: per esempio, anche dalla semplice distanza tra la sorgente nettarifera e l'alveare ha un'influenza sull'entità dell'inquinamento primario. L'analista quindi usa interpretare il risultato del conteggio alla luce della "rappresentatività" dei pollini che sono stati trovati (cioè la tendenza dei vari pollini a essere iper-, normalmente o iporrepresentati rispetto al nettare), del risultato dell'analisi pollinica quantitativa (la quantità totale di polline) e delle altre analisi effettuate (organolettica e fisico-chimiche). Il terzo problema risiede nel ruolo stesso del polline come indicatore di origine botanica e può, in alcuni casi, rendere del tutto impossibile risalire all'origine botanica di un miele attraverso lo spettro pollinico. I pollini che si rinvenivano nel miele non hanno per origine solo i meccanismi di inquinamento primario, l'unico che possa fornire informazioni sull'origine botanica, ma possono anche finire nel miele in fasi successive. Il polline raccolto dalle api come tale può inquinare il miele in formazione durante i processi di maturazione dello stesso (inquinamento secondario) o durante l'estrazione (inquinamento terziario). Infatti nel miele si trovano sempre granuli pollinici di piante che non forniscono nettare (papavero, quercia, cisto, olivo, piantaggine, romice, graminacee ecc.), a volte anche in quantità consistente. I pollini di piante prive di nettare non disturbano la determinazione dell'origine botanica del miele, in quanto vengono conteggiati a parte, ma come sapere se un granulo pollinico di una pianta che è bottinata sia per il polline che per il nettare indica un contributo in nettare o è d'origine secondaria o terziaria? Questa è una ulteriore fonte di imprecisione nella determinazione dell'origine botanica: quando poi le

tecniche di apicoltura portano alla smelatura di favi che hanno contenuto (o che contengono) polline (favi del nido o da alveari con favi di un'unica dimensione, tipo Langstroth o divisibile, o a sviluppo orizzontale, tipo la Layens spagnola) lo spettro pollinico primario risulta completamente mascherato dal polline di origine terziaria e non è più possibile risalire all'origine botanica attraverso l'analisi pollinica.

L'analisi pollinica viene usata anche per la determinazione dell'origine geografica di un miele; questa applicazione in effetti è quella originaria, quella per la quale la tecnica era stata messa a punto: si basa sul fatto che ogni zona presenta una vegetazione caratteristica, che si riflette sullo spettro pollinico del miele. In questo caso l'origine del polline, primaria, secondaria o terziaria, non ha importanza, a meno che agli alveari nomadi non sia stata fatta percorrere una distanza superiore al livello di precisione richiesto alla determinazione. Nei mieli con polline di origine terziaria la determinazione dell'origine geografica risulta addirittura facilitata, data la grande ricchezza di polline che aumenta la probabilità di rinvenire forme polliniche particolari tipiche di una determinata origine. Raramente però la determinazione dell'origine geografica presuppone il ritrovamento di forme polliniche particolari; molto più spesso si basa sulla presenza in associazione di diverse forme (e la contemporanea assenza di altre), nonché sulla loro frequenza. Si parla quindi molto più spesso di spettri tipici, che di forme polliniche tipiche. Anche la determinazione dell'origine geografica attraverso l'analisi pollinica non è una scienza esatta: l'analista dà un responso che ha tante più probabilità di corrispondere alla realtà quanto meno dettagliato è il livello della determinazione, che può variare dall'individuazione delle grandi aree geografiche e vegetazionali alle singole vallate di una stessa regione, e quanto maggiore è la sua competenza in materia. Infatti l'analista ha come supporto per questo lavoro alcune pubblicazioni scientifiche, ma il grosso delle valutazioni le deve fare sulla base della propria personale esperienza, confrontando lo spettro del miele in esame con quello di tutti i prodotti simili precedentemente analizzati. Il compito viene reso ancora più difficile dalle variazioni della vegetazione spontanea e, molto più spesso, da quelle colturali e delle condizioni produttive e di mercato che portano a una situazione tutt'altro che statica e alla necessità, per l'analista, di non considerare mai conclusa la fase di apprendimento.

### **3.2.1.2 L'individuazione delle frodi**

Le determinazioni previste dalla legge 753 dovrebbero, già da sole, permettere di individuare i prodotti fraudolenti, ottenuti per aggiunta di sostanze zuccherine o anche ottenuti dall'alimentazione forzata delle api. In realtà queste analisi permettono di evidenziare solo frodi grossolane che, proprio grazie all'esistenza della legge e dei limiti di composizione che

contiene, non vengono più fatte. Per passare il vaglio delle analisi di legge il frodatore deve escogitare metodi più sofisticati, usare materie prime più simili al miele e maggiormente selezionate e conoscere profondamente il prodotto che vuole imitare: tutto questo porta a un costo tale del prodotto fraudolento che l'inganno non appare sicuramente remunerativo, considerati i rischi e il costo del miele naturale. Le materie prime più simili al miele prodotte dall'industria sono gli sciroppi zuccherini ottenuti per idrolisi (chimica ed enzimatica) e isomerizzazione enzimatica a partire da diversi amidi (di riso, di mais ecc.). Queste sostanze trovano largo impiego nell'industria alimentare e delle bevande. Hanno composizione diversa a seconda delle tecniche utilizzate per la produzione: varia il rapporto fruttosio/glucosio e varia il residuo di oligo- e polisaccaridi. L'identificazione di queste sostanze in miscela con miele richiede un'analisi approfondita della composizione zuccherina: nei laboratori moderni sono possibili analisi strumentali (gascromatografia e HPLC) che permettono di dosare tutti gli zuccheri presenti nel miele. Per alcune di queste frodi, quelle fatte con gli sciroppi più economici, che contengono più glucosio e più polisaccaridi, l'identificazione della frode può essere fatta con questo tipo di analisi, o anche con sistemi ancora più semplici che permettano di evidenziare la componente oligo- e polisaccaridica del prodotto in questione (cromatografia su strato sottile e precipitazione alcolica delle destrine). Quando sono impiegati sciroppi con composizione a più alto contenuto in fruttosio e quantità di oligosaccaridi simile a quella del miele, l'individuazione della frode può essere problematica. Esiste un mezzo analitico che può dire con certezza se gli zuccheri hanno per origine il mais o le piante che normalmente producono miele: nel mais infatti (come anche in altre piante adattate ai climi aridi) il sistema di trasformazione dell'anidride carbonica dell'aria in sostanze organiche differisce da quello della maggior parte delle altre piante. Il ciclo di fissazione del carbonio del mais viene detto C4, quello delle altre piante C3. Un effetto di questo diverso ciclo è che il rapporto tra gli isotopi non radioattivi del carbonio è diverso nelle molecole organiche prodotte con ciclo C4 rispetto a quelle originate in piante a C3: negli zuccheri sintetizzati con il ciclo C4 c'è meno carbonio pesante ( $^{13}\text{C}$ ). Per determinare questa caratteristica i prodotti sospetti devono essere analizzati con uno spettrometro di massa ad alta risoluzione e questo metodo non è alla portata di tutti i laboratori. Nella maggior parte dei casi però non è necessario ricorrere a un mezzo così sofisticato: sottoponendo un miele ad una completa analisi fisico-chimica, organolettica e microscopica deve necessariamente uscire un quadro coerente; in altre parole, a un certo spettro pollinico deve corrispondere una certa composizione e un aspetto, odore e sapore conformi. Anche se non basta un quadro insolito per affermare che si è di fronte a un prodotto fraudolento, in genere è abbastanza per insospettire e approfondire le indagini. Tra le analisi relativamente semplici che possono essere utilizzate per l'indagine in questo senso

viene a volte usato il dosaggio della prolina. Questa è l'aminoacido libero che è presente in maggiore quantità nel miele e deriva principalmente dalle api: una sua carenza può indicare una diluizione con sostanze estranee.

### **3.3 Fertilizzanti**

I fertilizzanti, pur contribuendo in maniera determinante allo sviluppo della moderna agricoltura, sono riconosciuti come una delle principali “pressioni” ambientali generate dall’agricoltura. Il loro accumulo nei suoli ne altera le proprietà fisiche e chimiche, con meccanismi diversi da elemento a elemento e in funzione di numerosi fattori, quali:

- ✓ tipo di suolo e di coltura;
- ✓ sistema di drenaggio;
- ✓ dosi;
- ✓ modalità e periodi di fertilizzazione.

I fertilizzanti si distinguono come:

- ✓ Concimi: arricchiscono il terreno in uno o più elementi nutritivi.
- ✓ Ammendanti: migliorano le proprietà fisiche del terreno modificandone la struttura e/o la tessitura.
- ✓ Correttivi: modificano la reazione dei terreni anomali spostando il pH verso la neutralità.

#### **3.3.1 Componenti aggiunti al suolo responsabili di alterazioni geochimiche del suolo**

##### **3.3.1.1 Concimi**

Gli elementi nutritivi si classificano in base all'essenzialità, ai quantitativi assorbiti, alle funzioni svolte. Secondo il primo criterio si possono distinguere in essenziali per tutte le specie vegetali, essenziali per alcune specie e non essenziali. Questi ultimi sono assorbiti in modo passivo, ma non svolgono alcuna funzione o, in qualche caso, hanno azione fitotossica (es. il fluoro). Di particolare interesse medico-sanitario è il ruolo di alcuni elementi non essenziali per le piante e genericamente denominati metalli pesanti, come ad esempio il piombo, il mercurio, il cadmio. Questi elementi possono essere presenti accidentalmente nel suolo, a seguito di fenomeni di inquinamento, e, assorbiti passivamente dalle piante, si accumulano nei tessuti vegetali ed entrano nella catena alimentare svolgendo un'azione tossica nei confronti dell'uomo e degli altri animali.

Gli elementi essenziali per tutte le specie vegetali sono 16: Carbonio, Ossigeno, Idrogeno, Azoto, Fosforo, Potassio, Calcio, Zolfo, Magnesio, Cloro, Ferro, Rame, Zinco, Manganese, Boro, Molibdeno. Carbonio, Ossigeno e Idrogeno sono però spesso non considerati, come elementi nutritivi, in virtù del differente processo di assunzione da parte delle piante: la nutrizione delle piante si svolge attraverso tre vie:

- ✓ Nutrizione carbonica: consiste nell'assorbimento dell'anidride carbonica attraverso gli scambi gassosi con l'atmosfera per via stomatica. La nutrizione carbonica rappresenta la fonte di approvvigionamento relativa al Carbonio e all'Ossigeno.
- ✓ Nutrizione idrica: consiste nell'assorbimento dell'acqua attraverso le radici e, secondariamente, attraverso gli stomi e le lenticelle. Rappresenta la fonte di approvvigionamento relativa all'Ossigeno e all'Idrogeno.
- ✓ Nutrizione minerale: consiste nell'assorbimento di tutti gli altri elementi nutritivi, sotto forma di sali minerali disciolti nell'acqua. La nutrizione minerale si svolge principalmente attraverso l'assorbimento radicale e secondariamente attraverso le aperture stomatiche. Spesso, parlando di nutrizione delle piante, si fa riferimento implicito, in senso stretto, alla nutrizione minerale senza considerare perciò il carbonio, l'ossigeno e l'idrogeno.

Gli elementi nutritivi essenziali *sensu stricto* si distinguono in macroelementi e microelementi (o elementi oligodinamici), secondo i quantitativi utilizzati dalla pianta: i macroelementi sono presenti, come componenti dei tessuti vegetali, in misura superiore allo 0,1% riferita alla sostanza secca; i microelementi sono invece presenti in misura generalmente inferiore allo 0,1% sulla sostanza secca. Ciò non significa che i microelementi siano meno importanti, tanto è vero che in caso di assenza o scarsità di questi, la pianta può manifestare affezioni più o meno gravi, dette genericamente fisiopatie da carenza.

Gli elementi sono inoltre distinti in plastici e dinamici, secondo la funzione svolta nell'organismo. Sono plastici gli elementi che, entrando nella composizione dei composti strutturali (glucidi, lipidi e proteine strutturali), contribuiscono alla costruzione dei tessuti, sono dinamici quelli che, entrando nella composizione di enzimi, coenzimi, ormoni, ecc., intervengono nei processi fisiologici. Sono elementi plastici il Carbonio, l'Ossigeno, l'Idrogeno, l'Azoto, il Fosforo, lo Zolfo; sono dinamici il Calcio, il Potassio, il Magnesio e tutti i microelementi.

Gli elementi essenziali solo per alcune specie vegetali sono il Sodio, il Selenio, il Silicio, il Cobalto, lo Iodio e il Vanadio. Questi elementi, in genere, sono presenti nelle piante senza svolgere alcuna funzione fisiologica, ma alcune specie possono manifestare sintomi di carenza nei loro confronti.

I macroelementi sono distinti in elementi principali della fertilità (o semplicemente

macroelementi) e in elementi secondari (o mesoelementi). Questa distinzione si basa sulla risposta, da parte delle piante, all'apporto specifico attraverso la concimazione.

In generale, le piante rispondono positivamente alla somministrazione artificiale degli elementi principali perché richiesti in grandi quantità e presenti nel terreno in quantità limitate per carenza effettiva o per immobilizzazione. L'eventuale assenza di risposta si verifica in contesti particolari dovuti per lo più ad elevate dotazioni nel terreno o a limitate esigenze da parte di determinate specie: ad esempio, la risposta delle leguminose alla somministrazione dell'azoto è poco significativa o assente perché queste piante beneficiano dell'azotofissazione simbiotica; per motivi differenti, i cereali autunno-vernini (frumento, orzo) coltivati in terreni argillosi non rispondono alla somministrazione del potassio in quanto beneficiano delle ampie dotazioni nel terreno e degli effetti residui delle concimazioni praticate nelle colture in rotazione.

La risposta alla somministrazione specifica di mesoelementi è in genere assente perché, pur essendo indispensabili e in grandi quantità, sono presenti nel terreno in quantità sufficienti oppure sono somministrati indirettamente con l'apporto di materiali vari (es. ammendanti) o con l'apporto di concimi a basso titolo. L'eventuale carenza si manifesta in piante particolarmente esigenti, su terreni particolari e, nel tempo, con l'impiego sistematico di concimi ad alto titolo. Ad esempio, molte leguminose foraggere e diversi fruttiferi soffrono la carenza di calcio nei terreni acidi.

Sulla base di quanto detto, gli elementi principali della fertilità sono quelli generalmente necessari alla pianta e che in rapporto alla concimazione possono comportarsi come fattori limitanti della produzione. Questi elementi sono perciò somministrati artificialmente con la concimazione in condizioni ordinarie:

- ✓ Azoto, presente soprattutto nelle proteine, negli amminoacidi e negli acidi nucleici;
- ✓ Fosforo, presente soprattutto nei fosfolipidi, negli acidi nucleici e negli zuccheri fosforiti;
- ✓ Potassio, elemento dinamico usato come attivatore degli enzimi, è anche uno dei principali componenti delle ceneri.

I mesoelementi sono invece apparentemente non necessari perché, in condizioni ordinarie, non producono effetti sulla resa:

- ✓ Calcio, presente nella parete cellulare e nella lamella mediana;
- ✓ Magnesio, presente nel gruppo prostetico della clorofilla, come catalizzatore;
- ✓ Zolfo, presente in alcuni aminoacidi;
- ✓ Cloro.

Nelle specie che manifestano esigenza, il sodio si comporta come mesoelemento. In Europa settentrionale, dove questo elemento scarseggia nel suolo, gli si attribuisce però grande

importanza, soprattutto nella concimazione dei pascoli, per arricchire la dieta del bestiame.

I microelementi agiscono in quantità limitatissime, svolgendo però un ruolo fondamentale dato che entrano nella costituzione degli enzimi.

- ✓ Boro, per la riproduzione;
- ✓ Manganese, presente nella clorofilla, attiva gli enzimi;
- ✓ Rame, presente nella clorofilla, attiva gli enzimi;
- ✓ Zinco, presente negli enzimi e nelle auxine;
- ✓ Molibdeno, microelemento usato per l'azotofissazione, è indispensabile per le leguminose;
- ✓ Cobalto, fissa l'azoto;
- ✓ Ferro, usato nella fotosintesi.

La carenza di Ferro si manifesta molto vistosamente, determinando un ingiallimento fogliare che prende il nome di clorosi. Il nome fa riferimento alla causa della decolorazione, l'assenza di clorofilla nelle cellule fogliari. La depigmentazione dei tessuti fotosintetizzanti porta, nei casi più gravi, ad una morte per denutrizione. Vi sono altri elementi, solitamente presenti nel suolo, ma che comunque sono importanti per la crescita delle piante:

- ✓ Cloro, aiuta la crescita delle radici
- ✓ Silicio, rinforza la parete cellulare, aumenta resistenza a caldo e siccità
- ✓ Nichel, rilascia l'azoto

I microelementi vengono impiegati soprattutto nei concimi per coltivazione idroponica, in quanto viene a mancare l'apporto da parte del terreno. Possono però manifestarsi specifiche carenze per fenomeni di insolubilizzazione, dovute prevalentemente a pH anomali; in questo caso si procede alla somministrazione, generalmente attraverso la concimazione fogliare.

La classificazione dei concimi può basarsi su differenti criteri, ma quella più usata è la classificazione merceologica adottata dalla normativa comunitaria sui fertilizzanti. Questa si basa prevalentemente sulla composizione chimica, con riferimento al contenuto in uno o più elementi principali della fertilità e sulla presenza o meno del carbonio legato chimicamente ad uno degli elementi della fertilità. Altre classificazioni secondarie prendono in esame il tipo di formulato, la solubilità, la relazione con l'assorbimento radicale (funzionalità).

In base al tenore in macroelementi principali, i concimi si distinguono in semplici, quando contengono un solo elemento (azoto, fosforo, potassio) e in complessi o composti, quando contengono due o tre macroelementi principali. A loro volta i concimi complessi si distinguono in binari, quando contengono due elementi principali della fertilità (NP, NK, PK), e in ternari, quando contengono tutti i macroelementi principali.

In base al contenuto in carbonio legato chimicamente ad un elemento principale della fertilità,



i concimi si distinguono in organici, organominerali, minerali (o chimici). In realtà la distinzione fra queste categorie è basata su un criterio convenzionale adottato dalla normativa vigente:

- ✓ sono concimi organici quelli prodotti da un'attività biologica e che contengono carbonio legato chimicamente ad un elemento della fertilità;
- ✓ sono concimi organominerali quelli ottenuti dalla miscelazione o da una reazione di uno o più concimi organici con uno o più concimi minerali;
- ✓ sono concimi minerali o chimici quelli ottenuti da giacimenti minerali, usati tali e quali o trattati industrialmente con processi di raffinazione o di trasformazione, quelli ottenuti per via sintetica, quelli ottenuti dal trattamento industriale di prodotti inorganici di origine biologica.

Tale classificazione ha conseguenze nell'inquadramento merceologico-normativo (e di riflesso nella possibilità d'impiego in determinati disciplinari): ad esempio, l'urea, pur essendo un composto organico (il carbonio è legato chimicamente all'azoto), è classificato come concime minerale in quanto proviene da una sintesi chimica industriale. Per motivi diversi, i concimi fosfatici ottenuti dal trattamento industriale delle ossa (fosfato termico, perfosfato d'ossa) sono concimi minerali perché non contengono carbonio, pur essendo di origine biologica.

I concimi possono presentarsi in forma liquida o solida. Quelli in forma liquida possono essere gas liquefatti, soluzioni o sospensioni. Quelli in forma solida possono essere granulari, microgranulari, in cristalli o polverulenti.

A seconda della formulazione i concimi solidi possono essere a lenta cessione; questi concimi contengono l'elemento nutritivo microincapsulato in modo che il suo rilascio nel terreno avvenga gradualmente limitando le perdite.

### **3.3.1.2 Ammendanti**

Gli ammendanti sono quelle sostanze o miscugli che migliorano le caratteristiche fisiche del suolo.

In un terreno sciolto l'apporto di sostanza organica (s.o.), fornita con una letamazione, con un sovescio, con la sansa o interrando i residui della coltura precedente, permette di ridurre i difetti quali la scarsa ritenzione di acqua e nutrienti. Anche le argille presenti in sospensione nelle acque torbide possono fungere da ammendanti; per utilizzarle occorre farle precipitare, fermando le acque dopo che queste abbiano sommerso l'appezzamento.

Nel caso si utilizzino ammendanti in un terreno pesante, compatto, essi vanno a migliorare la struttura.

Il prodotto ideale risulta essere il letame mediamente maturo. L'aggiunta di sabbia è estremamente onerosa, a causa delle ingenti quantità necessarie a permettere di osservare un apprezzabile miglioramento. Risulta praticabile unicamente in orticoltura di pregio e nella preparazione dei tappeti erbosi, più che altro negli stadi.

Anche una calcitazione, nel caso che il terreno sia carente di calcio, può avere un effetto ammendante, grazie alla coagulazione dei colloidi argillosi che essa provoca. L'effetto è però apprezzabile solo dopo 2-3 anni. L'obiettivo deve essere quello di riportare il pH a 7. Esistono sul mercato ammendanti sintetici che vanno a simulare l'azione dei polimeri organici, presentando però una maggiore resistenza agli attacchi da parte dei microrganismi. Tra questi si possono citare il Krilium, il VAMA (acido vinilacetatomaleico), il BMA. Funzionano bene, ma sono eccessivamente costosi. Il Flotal, a base di sali ferrici, è costoso e ne occorrono dosi elevate.

### **3.3.1.3 Correttivi**

I correttivi sono quei fertilizzanti che modificano il pH o reazione del terreno portandolo verso la neutralità. Il loro effetto in genere non è molto efficace a causa del forte potere tampone del terreno, se non incorporando quantitativi di correttivo tali da rivelarsi economicamente onerosi. Quantità moderate possono pertanto modificare il pH di poche decine di unità.

Nei terreni acidi il correttivo più efficace è la calce viva, che ha inoltre un effetto ammendante. Un effetto correttivo minore si ottiene, in ordine decrescente, con la calce spenta e con il calcare finemente macinato. Hanno inoltre un secondario effetto correttivo alcalinizzante i concimi chimici che costituzionalmente basici (per idrolisi salina basica) o fisiologicamente basici (in quanto le piante assorbono in maggiori quantità la frazione anionica). Sono tali, ad esempio, il nitrato di calcio, le scorie Thomas, la calciocianammide. Pur avendo un costo non irrilevante, la calcitazione dei terreni acidi è sovente applicata per il secondario effetto positivo dovuto all'apporto di calcio, ritenendo accettabile la correzione di poche decine di unità di pH.

Nei terreni basici il correttivo più efficace è lo zolfo, che nel terreno viene ossidato ad acido solforico. Per l'elevato costo dell'intervento, tuttavia, lo zolfo non è utilizzato e in genere la correzione dei terreni basici non viene effettuata. In alternativa si può ricorrere al gesso, ma anche in questo caso il beneficio ottenuto è limitato se confrontato al costo. Hanno inoltre effetto acidificante i concimi chimici costituzionalmente o fisiologicamente acidi, come il solfato ammonico, il perfosfato minerale, il solfato potassico e il cloruro potassico.

Sono definiti correttivi anche quei prodotti usati per ridurre la salinità del terreno.

### 3.4 Tecniche e metodi utilizzati sui campioni oggetto di studio

#### 3.4.1 ICP-MS

Le determinazioni del contenuto dei metalli e delle terre rare nei campioni di mosto e residuo solido sono state eseguite 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.

Ogni campione è stato analizzato due volte:

- 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 petrologica tra i quali le REE: Rb, Sr, Y, Zr, Nb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U.

Gli elementi comuni ai due set analitici (Rb, Sr, U) hanno evidenziato uno scostamento nei valori ottenuti inferiore al 10% per Rb e Sr ed inferiore al 35% per U (risultato soddisfacente vista la concentrazione vicina al limite di rilevabilità).

La Tabella 3.2 riporta per ogni elemento l'isotopo analizzato per determinarne la concentrazione. E' riportato inoltre se l'isotopo è stato analizzato in cella di collisione con miscela di idrogeno ed elio (H2) o in cella di collisione con discriminazione dell'energia cinetica (KED) Kinetic Energy Discrimination.

Elemento	Isotopo	H2	KED
Li	7		
Be	9		
B	11		
Na	23	X	
Mg	24	X	
Al	24		
K	39		X
Ca	40	X	
Ca	44		
V	51		X
Cr	52		X
Mn	55		
Fe	56		X
Co	59		

Elemento	Isotopo	H2	KED
Cd	111		
Sb	121		
Te	125		
Ba	137		
La	139		
Ce	140		
Pr	141		
Nd	146		
Sm	147		
Eu	153		
Gd	157		
Tb	159		
Dy	163		
Ho	165		

Ni	60		X	Er	166		
Cu	65			Tm	169		
Zn	68			Yb	172		
Ga	69			Lu	175		
As	75		X	Hf	178		
Se	78	X		Ta	181		
Rb	85			Hg	202		
Sr	88			Tl	205		
Zr	90			Pb	208		
Nb	93			Bi	209		
Mo	95			Th	232		
Ag	107			U	238		

Tab.3.2 *Tabella riportante il numero di massa dell'isotopo su cui è stata determinata la concentrazione di ogni elemento. H2: cella di collisione con miscela di idrogeno ed elio; KED: cella di collisione con discriminazione dell'energia cinetica.*

### ***Preparazione del campione***

Mentre per il vino è stato sufficiente diluire il campione, i campioni d'uva sono stati trattati con la seguente modalità: dopo aver diviso il succo d'uva dalla componente solida, centrifugando e filtrando il grappolo d'uva, si è proceduto alla dissoluzione del campione mediante attacco acido (HNO<sub>3</sub> più H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in sistema aperto su piastra calda.

Per i succhi si è prelevata una quantità pari a 2 g di campione e versata all'interno di un beker in teflon nel quale inizialmente sono stati aggiunti 3 ml di HNO<sub>3</sub> (acido nitrico concentrato) Merck Suprapur, 3 ml di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (acqua ossigenata) Merck Suprapur.

I beker sono stati messi su piastra a temperatura di 70-80 °C per 3 ore e fatti evaporare fino a incipiente secchezza. Il residuo è stato successivamente ripreso con 2 ml di HNO<sub>3</sub> e qualche ml di H<sub>2</sub>O. La soluzione dal beker è stata infine portata a volume in matraccio da 100 ml con acqua pura MilliQ con resistività superiore ai 18,2 mega-Ohm×cm. In ogni soluzione è stato inserito viene inserito uno standard interno multielementare costituito da In, Re, Rh, (Indio, Renio, Rodio) a concentrazione di 10 ppm per il controllo e la correzione della deriva strumentale.

Il campione iniziale risulta così mediamente diluito 50 volte.

Dal residuo solido si è prelevata una quantità pari a 4 g al fine di ottenere una maggiore rappresentatività da un campione così eterogeneo. Al campione, posto all'interno di un beker in teflon, sono stati aggiunti 4 ml di HNO<sub>3</sub> concentrato e 3 ml di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Ai beker, messi su piastra a 70-80 °C per 2 ore, vengono aggiunti 2 ml di HNO<sub>3</sub> per favorire la decomposizione del materiale organico. Dopo 5 ore, raggiunta incipiente secchezza, il residuo è stato successivamente ripreso con 2 ml di HNO<sub>3</sub> e qualche ml di H<sub>2</sub>O. Al termine

alcuni campioni presentavano piccoli residui di solido, quindi si è reso necessario sottoporre tali campioni a 30 minuti di trattamento ultrasonico fino alla totale disgregazione e solubilizzazione del campione. La soluzione dal beker è stata infine portata a volume in matraccio da 100 ml di acqua pura Millipore. In ogni soluzione viene inserito uno standard interno multielementare costituito da In, Re, Rh a concentrazione di 10 ppm, il campione iniziale risulta così mediamente diluito 25 volte.

Nel caso del miele, invece, la procedura è stata testata preliminarmente su 3 campioni di miele (Tarassaco di Gaggio Montano, Castagno di Comparte di Sonico e Millefiori di Cervinia).

Ad 1 grammo di miele sono stati aggiunti 6 ml di HNO<sub>3</sub> e successivamente è stato trattato termicamente su piastra a 150 C per dissolvere la parte organica e facilitare così la diluizione in soluzione acquosa acidificata. La soluzione è stata quindi diluita in acqua fino a raggiungere il volume di 100ml.

Il campione di miele di Castagno proveniente da Comparte di Sonico è stata eseguita la procedura a secco che consiste nell'aggiungere 3 ml di HNO<sub>3</sub> a 0.5 g di campione senza mettere su piastra, la soluzione viene diluita in acqua fino a giungere a 100ml.

A tutti i campioni è stato effettuato un test di recupero

Il L.O.D (Limit Of Detection) o limite di rilevabilità per gli elementi determinati è compreso tra 25 ppb e 1 ppt. La quantità minima di analita rilevabile nei campioni diluiti terrà, ovviamente, conto della diluizione apportata nella preparazione del campione.

Analisi ripetute indicano per ogni elemento una precisione variabile in funzione della concentrazione dell'elemento. Per valori di concentrazione vicini al limite di rivelabilità la precisione è mediamente migliore del 20%.

### **3.4.2 XRF**

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<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 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.

### ***Preparazione del campione***

I campioni di terreno sono stati macinati e portati a polvere di granulometria inferiore ai 2  $\mu\text{m}$ .

Le polveri sono state essiccate in forno a 70 °C e successivamente poste 6 ore in muffola ad una temperatura di 500°C per la rimozione della sostanza organica mediante calcinazione.

Infine si sono preparate le pasticche di polvere pressata su supporto di acido borico.

Le L.O.I. (loss on ignition), di ogni campione sono state determinate calcolando la perdita di peso (0,5 g di campione calcinato) riportata dopo trattamento termico in muffola per 12 ore ad una temperatura di 1000 °C.

L'accuratezza dello strumento, stimata in base ai risultati ottenuti su standards internazionali di campioni geologici, e la precisione, espressa come deviazione standard di analisi replicate, risultano essere comprese fra 2 e 5% per gli elementi maggiori e fra 5 e 10% per gli elementi in traccia.

Il limite di rivelabilità (0.01 % del relativo ossido per gli elementi maggiori) è stimato prossimo al ppm per la maggior parte degli elementi in traccia, ad eccezione dello S per il quale viene considerato 50 ppm

### **3.4.3 Spettrometria Gamma**

I radionuclidi individuati nei campioni di suolo sono sia naturali (Ra-226 appartenente alla catena dell'U-238, Th-232 e K-40) che artificiali (Cs-137).

Mentre le concentrazioni di K-40 e Cs-137 sono misurabili direttamente con la strumentazione a nostra disposizione, 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.

### ***Preparazione del campione***

Le misure sui campioni di suolo sono state condotte secondo la norma UNI 10797:1999 "Radionuclidi naturali nei materiali da costruzione – Determinazione mediante spettrometria gamma ad alta risoluzione".

I campioni sono stati frantumati, setacciati per ottenere una granulometria inferiore ad 1 mm, essiccati per 12 ore a 60° C, chiusi in contenitori di plastica, pesati e sigillati per ottenere l'equilibrio radioattivo fra il  $^{232}\text{Th}$ , il  $^{226}\text{Ra}$  e i loro discendenti a vita breve. Le misure sono effettuate con rivelatori al Germanio Iperpuro (HPGe), calibrati in energia e in efficienza con *standards* radioattivi forniti dalle maggiori organizzazioni internazionali, fra cui in particolare l'IAEA (*International Atomic Energy Agency*), il NIST (*National Institute of Standards and*

*Technology*) e l'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

Le attività dei singoli isotopi sono quindi determinate attraverso le loro emissioni gamma. Tutte le incertezze sono calcolate a due deviazioni standard e tengono conto, in particolare, delle fluttuazioni statistiche dei picchi, degli effetti di fondo e della calibrazione in efficienza. I campioni utilizzati per le misure vengono conservati in un archivio e messi a disposizione per nuove analisi, anche in altri laboratori, su richiesta del committente o di altri soggetti qualificati. E' infatti da sottolineare che la concentrazione di radioattività dovuta ai citati isotopi rimane praticamente costante nel tempo su scala umana e le misure possono essere ripetute sugli stessi campioni.

#### **3.4.4 Criticità**

La procedura di diluizione su tutti i campioni, in particolare quelli di miele, ha rappresentato una delle criticità maggiori.

A causa della notevole differenza di concentrazione dei metalli, infatti, è stato necessario individuare il *range* ottimale di calibrazione.

Nella preparazione del miele, inoltre, sono emerse importanti criticità a causa della mancanza di uno standard di riferimento per verificare soprattutto l'influenza del tipo di matrice. Tale criticità è stata in parte risolta tramite test di recupero eseguiti su tutti i campioni.

Altra criticità di natura tecnica è stata la preparazione delle materie prime di fertilizzanti. Per tali campioni, essenzialmente di natura organica, non è stato possibile eseguire misure in XRF poiché impossibile calcinarli.

# Capitolo 4

## Risultati ed elaborazione dati

### 4.1 Metodologia Adottata

Un processo di selettività controllato dalla tipologia di cultivar e comportamento geochimico influisce sul trasferimento dei vari elementi dal suolo alla pianta. Le varie specie vegetali accettano sistematicamente alcuni elementi mentre ne “rifiutano” altri, assimilazione che subisce un’alterazione in presenza di anomalie geochimiche tossico-nocive per la pianta. Tale selezione può quindi produrre bioaccumulo in caso di eccessi nella disponibilità nel suolo.

Le interazioni locali tra suolo e pianta includono una vasta gamma di processi chimici, biochimici e fisici che avvengono come conseguenza della crescita delle radici, dell’assorbimento/rilascio di acqua e soluto da parte delle radici e infine della respirazione. Fattori che possono essere amplificati o inibiti in condizioni climatiche sfavorevoli.

Queste interazioni non solo generano un flusso di massa tra il suolo e la pianta, ma influenzano la morfologia della pianta e le proprietà del suolo e possono produrre alterazioni della crescita (gigantismo o nanismo) e alterazioni cromatiche per l’influenza sui processi fotosintetici.

Il flusso degli elementi fra differenti matrici ambientali viene descritto misurandone il fattore di trasferimento, rappresentato dalla concentrazione dell’elemento nella matrice di destinazione normalizzata alla concentrazione nella matrice di partenza.



Per questo lavoro di tesi è stato definito un coefficiente adimensionale  $K$  che consente, attraverso la definizione del rapporto tra la concentrazione dell'elemento  $i$  nella pianta e la concentrazione dell'elemento  $i$  nel suolo ( $K=C_{i\text{pianta}}/C_{i\text{suolo}}$ ), di caratterizzare i vari cultivar e riconoscere l'impronta geochimica ereditata dai suoli.

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

Il potenziale ionico è una caratteristica fondamentale di ciascun elemento ed è espresso dal rapporto tra carica ionica ( $Z$ ) e raggio ionico in nanometri ( $r$ ), non rappresenta altro che una misura della densità di carica (carica ionica per unità di superficie) e quindi della maggiore o minore attitudine degli ioni ad attrarre molecole d'acqua; il potenziale ionico quindi fornisce importanti indicazioni sul comportamento degli ioni in soluzione.

L'ampia letteratura distingue gli ioni in tre gruppi (Morbidelli L., 2003)

- 1) Potenziale ionico  $< 30$  (es.  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , etc.), gli ioni del I Gruppo risultano solubili e facilmente lisciviabili per il fatto che gli stessi sono in grado di circondarsi di molecole d'acqua;
- 2) Potenziale ionico tra 30 e 95 (es.  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ , etc.), ioni che attraggono fortemente l'atomo di ossigeno della molecola di acqua indebolendo il legame covalente O-H e provocando così l'allontanamento dello ione  $OH^+$  (deprotonazione parziale). Questi ioni tendono a formare idrossidi che precipitano;
- 3) Potenziale ionico  $> 95$  (es. C, N, S, etc.), ioni che attraggono ancor più fortemente l'atomo di ossigeno della molecola di acqua ed inducono deprotonazione completa (allontanamento di entrambi gli ioni  $H^+$ ); formano con l'ossigeno degli ossianioni solubili.

La conoscenza consolidata del comportamento geochimico degli elementi, fra cui i valori di potenziale ionico, è stata la base per la selezione degli elementi metallici da testare per lo studio dei processi di assimilazione.

In questo studio abbiamo verificato per i vari cultivar campionati le concentrazioni e i rispettivi fattori di assimilazione di alcuni elementi alcalini (Na, K e Rb), alcalino-terrosi (Mg, Sr, Ba e Ca), elementi di transizione (Fe, Mn, Co, Cr, Nb, Ni, Y, V, Zr, Zn e Cu), post-transizione (Al, Pb e Ga) e infine alcune Terre Rare (Ce, La e Nd) al variare della matrice suolo. Sono stati quindi scelti i seguenti cultivar e prodotti derivati (vino, mosto e uva) coltivati nei campi sperimentali CRA: Verdicchio, Fiano, Refosco e Nero D'Avola. Per verificare l'influenza del suolo e del clima sono stati prelevati campioni da tre regioni italiane

(Veneto, Sicilia e Marche).

Le analisi eseguite hanno consentito di verificare che i fattori K dei vari cultivar nelle tre regioni e in vari tipi di suolo, presi singolarmente, possono non essere esclusivi per discriminare la capacità di assimilazione della pianta.

Per alcuni elementi, infatti, il confronto tra due vini dello stesso cultivar ha mostrato uguali concentrazioni assolute, nonostante i cultivar siano stati coltivati in suoli con forti differenze di concentrazioni. Questo risultato suggerisce che vi è un controllo maggiore da parte del cultivar rispetto alla natura geochimica del suolo. Questa considerazione suggerisce futuri approfondimenti volti a accertare se la uguale concentrazione deriva da una esigenza della pianta o da vincoli legati all'eccessiva disponibilità dell'elemento in esame nei suoli presi in considerazione, per cui la pianta ha assimilato la dose necessaria alle sue esigenze.

## 4.2 Campi sperimentali CRA

All'inizio del secolo Viala e Vermorel scrivevano che l'influenza del clima sulla vegetazione della vite, così come sulla qualità dei prodotti, si combina con quella del vitigno e del suolo, ma da sempre i viticoltori hanno intravisto nelle condizioni climatiche ed ambientali gli elementi determinanti per la caratterizzazione del prodotto; "*Non ignorabit dominus loci plus posse qualitatem eoel*" è una significativa frase di Columella. Altri riferimenti al rapporto ambiente-vite compaiono nella letteratura italiana e francese del secolo scorso e dei primi decenni del Novecento, riportando però il più delle volte solo considerazioni ricavate dall'esperienza e da osservazioni pratiche. Così G. Foex ricorda l'influenza della giacitura, dell'esposizione e dell'altitudine sulla qualità del vino, affermando inoltre che è il clima ad imporre la scelta dei vitigni. L'Odart basava invece le sue considerazioni sull'andamento climatico annuale, E. Durand riteneva che clima, esposizione, suolo e ceppo fossero i soli responsabili delle differenze tra vini generosi e profumati e vini che definisce "mixtures a pleine potables". Paul Pagottet quantificò le relazioni tra clima e pianta calcolando che il ciclo annuale della vite si compie in Francia con una sommatoria di temperature media pari a 2800 °C mentre in Svizzera di 3000 °C. Quantificò in 3-4 giorni il ritardo nella maturazione per ogni 100 metri di altitudine; non trovò legami tra la fase di germogliamento e di maturazione, mentre riuscì ad evidenziare l'interazione tra latitudine ed esposizione. Dobbiamo però arrivare intorno agli anni 1930-1940 per trovare i primi studi a carattere scientifico sui legami tra clima e pianta. Oltre al russo Seleaninov, del quale esamineremo poi un indice climatico, in Italia Agostino Puppo negli anni 30-40 osservò a Conegliano le fasi vegetative della vite in relazione ai fattori climatici ambientali, esponendo una completa serie di legami tra temperatura, pioggia, radiazione ed intervalli tra stadi fenologici. Lo stesso Autore oltre, ad

approfondire il ruolo della temperatura sull'allungamento dei germogli, si soffermò ad analizzare le relazioni intercorrenti fra tenore zuccherino e acido dell'uva e gli elementi meteorici. In Francia J. Branas nel 1946 ipotizzava intanto un effetto termico cumulato per giungere al germogliamento ed osservava una sicura influenza delle temperature nel determinare l'epoca di fioritura; l'autore introduceva inoltre i concetti di periodo favorevole annuale e di esigenze eliotermiche varietali.

Sia Puppo che Branas hanno quindi cercato delle formulazioni matematiche che fossero in grado di quantificare i fabbisogni termici e idrici della pianta, in relazione alla fenologia e alla qualità della produzione. Man mano che si consolidavano le conoscenze al riguardo, presero l'avvio un gran numero di ricerche tendenti ad accertare le disponibilità energetiche ambientali attraverso l'individuazione di indici cosiddetti bioclimatici. (Calò A. et al, 1993.)

Ai fini della tesi sono stati individuati 4 cultivar differenti (Nero d'Avola, Refosco, Fiano e Verdicchio) coltivati in 3 regioni, Veneto, Marche e Sicilia, rappresentative delle principali fasce climatiche italiane (Nord, Centro e Sud), in 6 campi sperimentali di cui due su suoli vulcanici e quattro su suoli sedimentari (Tabella 4.1). Tale scelta è stata fatta con l'obiettivo di approfondire le conoscenze sull'influenza delle condizioni ambientali, in principal modo quelle geochimiche e climatologiche, sulle diverse varietà di vite, per ampliare le conoscenze sulle potenzialità di coltivazione della vite del nostro territorio, e per fornire informazioni sull'assimilazione di macro e micronutrienti da parte dei cultivar selezionati in relazione alla natura dei suoli e delle condizioni climatiche. Tutte queste informazioni rispondono alle esigenze di prodotti di migliore qualità sollecitata dal mercato.

REGIONE	AREA D'ORIGINE	VARIETA'
Veneto	Piavon D'Oderzo	Nero D'Avola
	Mason (Fraz. Gambellara)	Refosco
	Susegana	Fiano
	Gambellara	Verdicchio
Sicilia	Contada Biesina - Marsala	Nero D'Avola
		Refosco
		Fiano
		Verdicchio
Marche	Costabianca - Loreto	Nero D'Avola
		Refosco
		Fiano
		Verdicchio

Tab. 4.1 Tabella riassuntiva dei campi sperimentali coinvolti nelle attività della presente tesi di dottorato

Le informazioni prodotte in questo lavoro possono fornire elementi utili per gli aggiornamenti legislativi, il cui trasferimento è favorito dal coinvolgimento dei ricercatori CRA nelle attività di ricerca.

Va infine sottolineato che la selezione dei campi sperimentali è stata effettuata sulla base di precedenti studi che hanno messo in relazione i fattori ambientali e microclimatici con gli stimoli vegetativi e la capacità di accumulo nei cultivar delle varie regioni italiane (Calò A. et al, 1993).

La letteratura è ricca di informazioni sul significato che i fattori energetici (insolazione e temperatura) hanno nel determinismo degli accumuli, soprattutto durante il periodo che va dall'invasatura (viraggio di colore del frutto) alla raccolta.

Un gruppo di esperti della Comunità Europea (RIOU et al. 1991 I.e.) impegnati a definire l'influenza del clima sull'arricchimento in zucchero dell'uva in differenti siti europei ed extra-europei ha infatti messo in evidenza il fattore termico e l'importanza del fattore idrico sui periodi vegetativi essendo i fenomeni primaverili-estivi che portano allo sviluppo della pianta (fase vegetativa) condizionati in senso positivo da energia ed acqua disponibili.

Il periodo di vegetazione della vite fra il germogliamento e la raccolta nel Sud e nel Nord d'Italia ha più o meno la stessa lunghezza (ca 170 giorni) , le differenze geografiche sui diversi cultivar causano uno sfasamento di tale periodo sull'anno solare (Fig. 4.1).

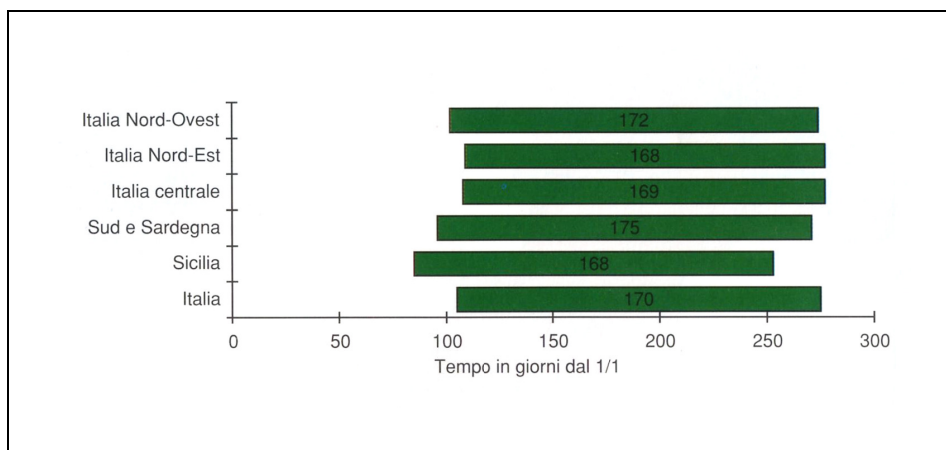


Fig. 4.1 Lunghezza del periodo vegetativo della vite in Italia (giorni)

La scelta delle tre aree geografiche è stata quindi condotta in considerazione che la vegetazione in Sicilia ha un anticipo di circa 30 giorni rispetto a quello del Veneto (Nord-Est). Per questo motivo le due regioni con il maggior sfasamento consentono di valutare l'influenza dei fattori climatici.

## **4.3 Prodotti Enologici**

Prima di passare al confronto tra le 3 regioni indagate e individuare così gli elementi candidati a marker è necessario analizzare ogni singola regione per inquadrare le caratteristiche del suolo e le caratteristiche del prodotto derivato.

### **4.3.1 Veneto**

Nell'area Veneta sono stati selezionati tre siti rappresentativi delle fasce microclimatiche della aree collinari (Gambellara e Susegana) e pianura Veneto Friulana (Piavon D'Oderzo) (Fig. 4.2).

In particolare sono stati scelti due campi sperimentali ubicati lungo una linea ideale che collega l'area collinare delle Prealpi venete attraverso l'alta pianura alla bassa pianura alluvionale veneto-friulana al fine di comprendere, nella stessa area geografica e macroclimatica, i contributi legati alla geologia, alla geomorfologia e microclima sulle caratteristiche dei prodotti alimentari ed in particolare sul vino.

I due siti dell'ambiente collinare-alta pianura sono stati scelti perché caratterizzati da tipologia di rilievi, litologie e copertura vegetale molto diversa fra di loro, al fine di esaltare i contributi geologici e microclimatici.

I tre siti indagati fanno parte della rete CRA, che da anni sono sede di attività sperimentali per la ricerca agronomica e monitoraggio delle problematiche dei vigneti, campi in cui non vengono aggiunti fertilizzanti e ammendanti in grado di modificare le caratteristiche geochimiche dei suoli. In dettaglio i tre siti sono: a) il sito a substrato vulcanico di Gambellara, b) il sito ghiaioso sabbioso di Susegana, rappresentativo della fascia di transizione fra le prealpi venete e la pianura in cui affiorano suoli derivati da sedimenti flyschoidi a cui si sovrappongono, con una copertura non continua, le ghiaie delle cerchie moreniche pleistoceniche, c) il sito di Piavon D'Oderzo, caratterizzato da sedimenti terrigeni ricchi in carbonati della pianura alluvionale.

Queste diverse aree scelte per le diverse caratteristiche morfologiche e litologiche, sono state scelte per cercare di definire e comprendere la risposta geochimica e geochimico-isotopica.

#### **4.3.1.1 Suolo dell'area veneta**

In tutto sono stati prelevati 36 campioni di suolo, provenienti da 4 campi sperimentali di proprietà del CRA:

- 18 campioni provenienti dalla provincia di Vicenza, dal comune di Gambellara e Mason,

coltivati rispettivamente a Verdicchio e Refosco. Si tratta di suoli derivati dai processi di alterazione di rocce magmatiche effusive basiche, magmatismo basico anorogenico delle prealpi venete;

- 18 campioni provenienti dalla provincia di Treviso, dal comune di Susegana e Piavon D'Oderzo, coltivati rispettivamente a Fiano e Nero D'Avola. In questo caso si tratta di suoli poveri in  $\text{SiO}_2$  a causa della presenza di carbonati nella zona di Susegana e suoli di natura prevalentemente silicatica-argillosa dei sedimenti della pianura veneta (Piavon d'Oderzo).

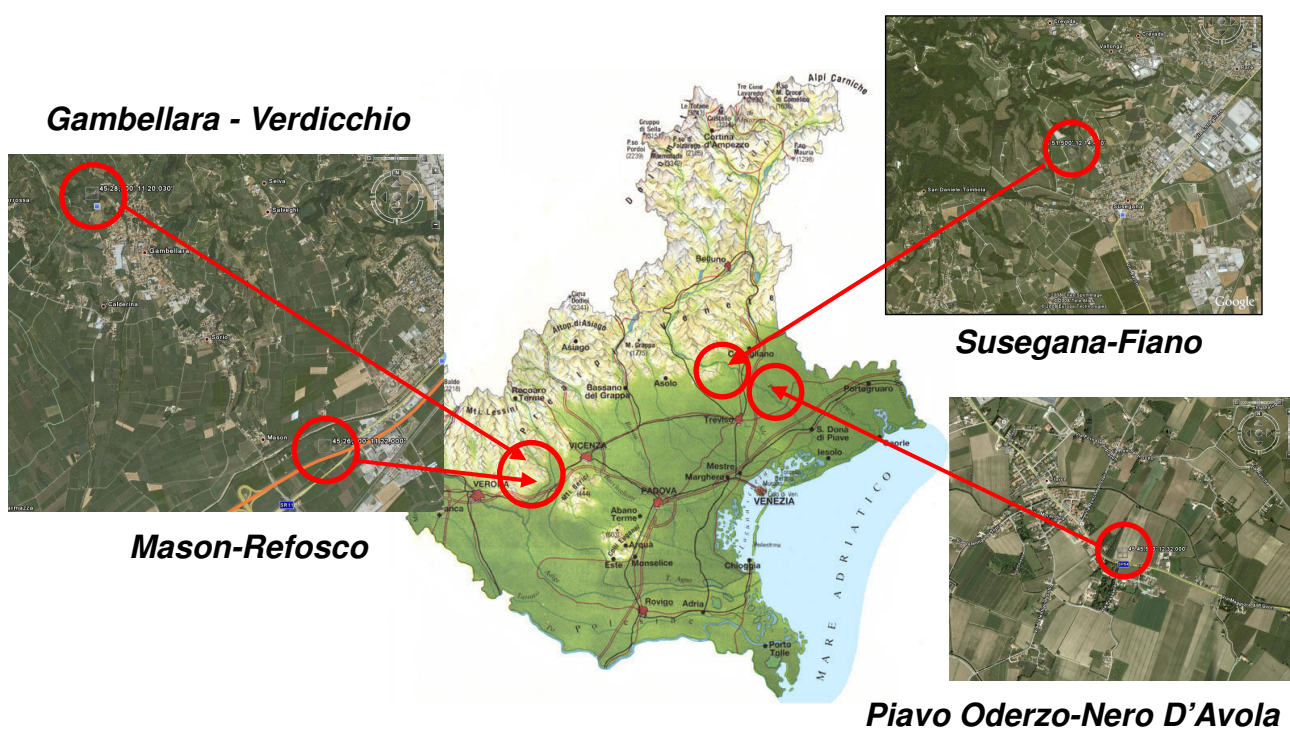


Fig.4.2 Punti campionamento presso i campi sperimentali del CRA del Veneto

Per una dettagliata descrizione delle caratteristiche geochimiche e petrochimiche dei suoli analizzati è possibile far riferimento al § 4.3.4.

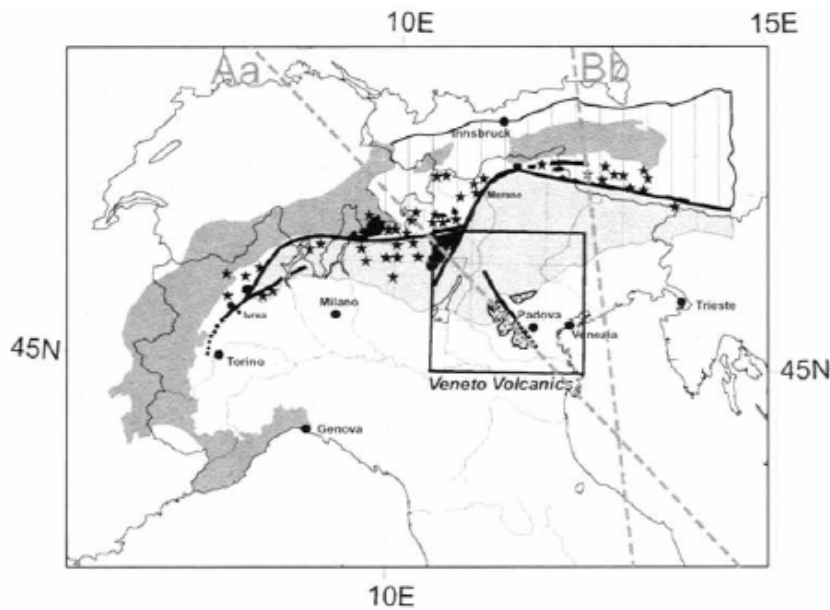


Fig.4.3 Mappa della catena Alpina dopo Dal Piaz et al (1988). E' possibile visualizzare i principali corpi intrusivi che affiorano lungo la Linea Periadriatica (insubrica). Nel riquadro la zona vulcanica del Veneto.

### ***Geologia dell'area Gambellara-Lessini (VI)***

Due dei 4 campi sperimentali dell'area Veneta (2 vigneti di Gambellara) sono costituiti da suoli vulcanici basici legati al magmatismo anorogenico terziario Veneto. Le vulcaniti basiche di Gambellara fanno parte del magmatismo che ha interessato la porzione meridionale del Sudalpino Veneto. Si tratta di prodotti vulcanici subaerei e vulcanoclastici sottomarini, questi ultimi ubicati nel settore più meridionale dell'area Lessina (settore in cui sono ubicati i campi sperimentali del CRA oggetto della presente tesi di dottorato), caratterizzati dalle tipiche strutture ialoclastiche di ambiente sottomarino di mare poco profondo che affiorano nella zona centrale delle Prealpi Venete allineati lungo il prolungamento della cosiddetta "Flessura pedemontana" (Caputo e Bosellini 1994), importante struttura tettonica che si estende dalla Linea Schio - Vicenza, 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 ialoclastico che si appoggiano sulla struttura a pieghe.

Il magmatismo anorogenico Veneto è una delle conseguenze dell'evoluzione geodinamica della microplacca Adria durante la collisione tra i continenti Europa- Africa. L'evoluzione della tettonica collisionale alpina sulla microplacca Adria ha prodotto nell'antistante

piattaforma carbonatica la frammentazione del settore Marostica - Monti Lessini - Berican collina – Euganea permettendo l'ascesa di prodotti magmatici basaltici nel tardo eocenico, attività che solo nella zona Euganea si è estesa fino al Upper Oligocene, dove mutate condizioni tettoniche hanno rallentato la risalita dei magmi producendo la differenziazione per cristallizzazione frazionata dei fusi silicatici e quindi manifestazioni magmatiche prevalentemente di tipo acido (trachiti e rioliti) e scarse latiti e rari basalti.

La Provincia vulcanica veneta Terziaria ha una forte affinità con " struttura impattogenica " (di Baikal, del Reno e del Graben Iblean Plateau) dove l'impatto dei sovrascorrimenti produsse strutture litosferiche che hanno consentito la risalita di magmi basici anorogenici.

L'evoluzione tettonica tardo eocenica - Oligocene superiore della zona, ha portato allo sviluppo di un sistema di faglie regionale NNE parallelo al limitrofo margine occidentale della Piattaforma Jurassic di Trento (Zampieri, 2000). Vulcanismo basaltico Paleogenico che è assente nelle Dolomiti e che è limitato al settore meridionale della piattaforma Mesozoica veneziana (o Altopiano di Trento). Tutto il settore interessato dal magmatismo rappresenta infatti uno Foreland di reazione agli eventi di compressione terziaria che si sono instaurati lungo il fronte sud compressionale alpino. I Monti Lessini sono stati interessati da una struttura a pieghe monoclinale che ha favorito lo sviluppo di un fitto sistema fissurale controllato da tettonica extensionale (Zampieri, 1995) e la risalita di magmi basici a prevalente composizione alcali-olivina basalti ed eruzioni sottomarine fissurali.

Le eruzioni vulcaniche avvenute in ambiente sottomarino sono costituite nell'area in cui insiste il vigneto di depositi ialoclastici e brecciole a pillowws lava.

In letteratura i dati petrologici delle breccie ialoclastiche ha rivelato la natura primitiva di tali magmi alcalini (affinità di sodio) a differenza delle aree più meridionali dove affiorano rocce appartenenti alle tre serie: magmi alcalini (affinità di sodio), magmi transazionali e magmi alcalino potassici (potassico affinità).

I campi sperimentali, come mostrano i dati petrochimici sui suoli, non appartengono alla stessa colata, ma a manifestazioni vulcaniche differenti, infatti i campi più settentrionali sono impostati su colate costituite da basalti alcalini tipicamente sodiche in cui la composizione dei suoli è molto simile, mentre il sito sperimentale più meridionale, ubicato nel settore geograficamente attribuibile alla transizione con l'area Berica è impostato su una serie di colate sottomarine in cui si ha una significativa variazione del rapporto  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  (diagramma triangolare e binario), la dispersione di questo rapporto non può essere dovuta a weathering in quanto i terreni hanno la stessa età, le stesse condizioni climatiche essendo non



significativa la distanza dei due siti (meno di 3 km), stesse strutture vulcaniche, essendo entrambi i siti impostati su colate sottomarine ialoclastiche, stessa esposizione, entrambi i siti hanno campi esposti verso meridione, e anche la morfologia, tutti questi elementi consentono di affermare che i processi alterativi non hanno potuto modificare in maniera significativa le caratteristiche geochemiche di questi suoli, che sono stati interessati dalla stessa storia.

Quindi si può sintetizzare che tutti i suoli dell'area di Gambellara sono derivati da prodotti vulcanici basici tipici dell'ambiente geodinamico intra-continentale.

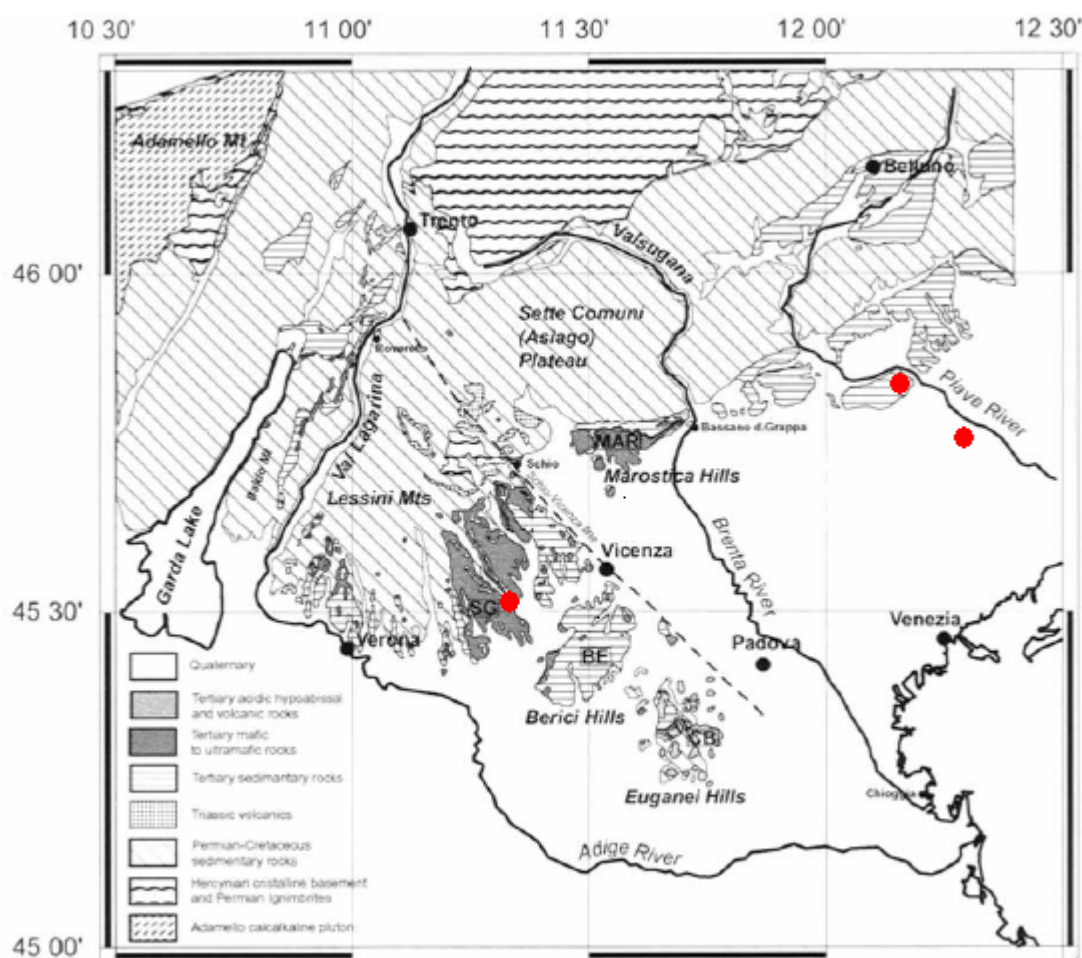


Fig. 4.4 Mappa della zona sud-alpina del Veneto. Le zone segnate si riferiscono ai campi sperimentali del CRA.

### ***Geologia dell'area di Susegana (TV)***

I suoli dei campi di Susegana insistono sui sedimenti ghiaiosi limosi dell'alta pianura Vento-friulana. L'intera area fa parte della stretta fascia di transizione fra le Alpi Meridionali o Subalpino e la pianura che si realizza attraverso una serie di anfiteatri morenici che evolvono verso l'alta Pianura veneta. La Pianura Veneto-Friulana è distinta in Alta e Bassa pianura, l'area di confine è nota come linea delle risorgive. In particolare l'area collinare di Susegana è

l'estremità occidentale della grande piega della flessura "Flessura pedemontana" (Caputo e Borsellini 1994), nota come struttura superficiale del Montello definita brachianticlinale, cioè una piega anticlinale che tende a chiudersi lateralmente da Dario Zampieri (2005).

Sull'area collinare di Susegana gli affioramenti rocciosi sono coperti da una coltre di depositi glaciali e di suoli talora ferrettizzati descritti da vari autori (Stella, 1902; Toniolo, 1907; Dal Pia, 1942, Comel, 1955). Zampieri sottolinea come in questa area le quote modeste (culmine a 369 m) e la struttura di blanda brachianticlinale non favoriscono l'esposizione delle testate degli strati. I sedimenti su cui insiste il campo sperimentale di Susegana appartiene alla formazione del Conglomerato del Montello, che ha uno spessore massimo di 1800 m. Il Colle del Montello rappresenta l'emersione più meridionale dell'unità conglomeratica e, data la sua struttura anticlinale, ne rappresenta la parte più recente. Zampieri attraverso la sintesi di numerosi studi condotti da Massari (1975, 1983) e Massari et al. (1974, 1976, 1993) ha osservato che la formazione presenta una marcata organizzazione in cicli, con una generale tendenza all'ispessimento degli strati e all'aumento delle dimensioni dei clasti verso l'alto (thickening and coarsening upward), che indicano una generale tendenza alla regressione. In particolare distingue tre associazioni di facies: 1) **depositi conglomeratici di cono alluvionale (Vigneto a Fiano)**, 2) **sequenze di canale**, 3) **depositi fini di ambiente lacustre (Vigneto a Nero d'Avola)**.

### **1) Depositi conglomeratici di cono alluvionale (Vigneto a Fiano)**

I depositi di cono alluvionale che a sua volta sono suddivisi da Zampieri (2005) in tre facies: a) un'associazione di letti conglomeratici a supporto clastico con spessori fino a 3 m, base planare, clasti con dimensioni fino a 40 cm di diametro, presenza di clasti di conglomerato, assenza di orientazione preferenziale dei clasti; b) intercalata alla prima è presente un'associazione di letti a stratificazione orizzontale con spessore fino a 180 cm, composti da ciottoli con una certa selezione granulometrica e disposizione ordinata; la stratificazione è talora marcata da lenti di arenarie. L'embricazione dei ciottoli mostra direzioni delle paleocorrenti radiali alla scala regionale (Massari et al., 1974); c) associazione di conglomerati a grana fine con stratificazione incrociata, arenarie e lenti di argille. Complessivamente le tre associazioni descritte rappresentano depositi prodotti nelle porzioni rispettivamente prossimale, mediana e distale di conoidi alluvionali, con tendenza alla diminuzione della granulometria dei clasti allontanandosi dall'apice dei coni.

## **2) Sequenze di canale**

La seconda facies è rappresentata da sequenze canalizzate di conglomerati a stratificazione incrociata con spessori fino a 4,5 m e base erosiva. I clasti sono embriciati con direzioni variabili rispetto alla direzione di flusso. La base delle sequenze è talora erosiva su un substrato argilloso, mentre la parte superiore è grossolana, talora incisa da ampi canali riempiti di arenarie. L'ambiente di deposizione era quello di un sistema fluviale con un regime perenne, grande capacità di trasporto solido e frequenti avulsioni.

### **Depositi di ambiente lacustre (Vigneto a Nero D'Avola)**

La terza facies è rappresentata da depositi fini con intervalli di spessore fino a parecchie decine di metri alternate a conglomerati. La persistenza laterale è notevole e tende a rastremarsi in corrispondenza di corpi di cono alluvionale. Si hanno associazioni di argille più o meno siltose massive. Questi depositi lacustri sono costituiti da alternanze finemente laminate di argille e siltiti variamente colorate in funzione del contenuto di sostanza organica, areniti fini e siltiti laminate con convoluzioni intercalate ad argille, con resti di fossili di ambiente dulcicolo (lamellibranchi e gasteropodi terrestri), piante fossili ben conservate sulle superfici delle lamine, infine bande di argille grigie e nere passanti a veri e propri letti di lignite. La grande estensione dei depositi, l'assenza di strutture di disseccamento, la rarità di radici suggerisce che l'ambiente fosse quello di un ampio sistema lacustre di bassa profondità, in cui il materiale fine si depositava da sospensione. Il passaggio brusco a conglomerati di cono alluvionale si deve a rapidi abbassamenti della superficie del lago. Lo studio della composizione dei conglomerati ha mostrato che nelle aree sorgenti dei clasti affioravano prevalentemente calcari e dolomie mesozoici (generalmente oltre l'80%), accompagnati da arenarie e filladi del basamento metamorfico, rocce che forniscono i componenti silicatici. Verso l'alto e verso ovest vi è un significativo aumento dei clasti di quarzo metamorfico e di rioliti permiane, nonché la comparsa di graniti ercinici provenienti da Cima d'Asta, che indicano il progressivo approfondimento del livello di erosione delle aree sorgenti (Massari et al., 1974).

Riassumendo nel settore di Susegana sono stati individuati due campi sperimentali:

A) un primo campo (Fiano) è posto a Nord di Susegana insiste nei terreni depositi fluvioglaciali che segnano la transizione con la pianura alluvionale che si sovrappongono e in alcuni casi sono eteropico con i livelli ghiaiosi che caratterizzano la transizione dell'area montana e la collinare, segnati dai sedimenti glaciali (lingue glaciali wurmiane dovute a

eventi glaciali susseguitesi nel territorio da 20.000 a 10.000 anni fa). Tali sedimenti sono caratterizzati da potenti sequenze ma di limitata estensione che lateralmente sono sormontati da una potente sequenza terrigena legata soprattutto all'attività sedimentaria di fiumi che dall'area montana evolvono verso il mare. Durante i periodi freddi del Quaternario, i ghiacciai subirono una grande espansione verso la zona subalpina, costruendo i numerosi apparati morenici del Friuli ai dei quali fanno pare gli apparati morenici che definiscono le parziali sovrapposizioni e saldature delle conoidi di deiezione del Piave.

B) Il secondo Campo Nero D'Avola è posizionato più a sud in corrispondenza dei depositi lacustri. I sedimenti fanno parte di una sequenza terrigena caratterizzati da argille che nella parte più meridionale si associano depositi lagunari, palustri e torbosi.

Nelle due aree di interesse i frammenti litici sono costituiti dalle rocce carbonatiche, dalle rocce metamorfiche, dalle rocce granitoidi erciniche (filladi e intrusioni plutoniche di Cima D'Asta) e rocce vulcaniche permiane (porfidi della Piattaforma Atesina) che affiorano estesamente nelle Prealpi venete.

#### **4.3.1.2 Prodotti**

Come già anticipato sono state scelte 4 varietà di vino monovarietà: Verdicchio, Refosco, Fiano e Nero D'Avola. Per ogni varietà sono stati prelevati: a) nel 2007 un campione di vino; b) nel 2009 un campione di mosto; c) un campione d'uva di Refosco e Nero d'Avola, opportunamente separato in residuo solido (buccia e semi) e succo (polpa).

#### ***Frazionamento durante il processo di vinificazione***

Prima di studiare il processo di trasferimento degli elementi nel meccanismo suolo-pianta abbiamo verificato se i vari processi di vinificazione potessero influenzare il meccanismo di assimilazione degli elementi indagati. Per questo motivo sulle due varietà, Nero d'Avola e Refosco, scelte per il maggior numero di campioni disponibili, sono state analizzate tutte le fasi della filiera del vino (uva, mosto e vino).

## Elementi alcalini

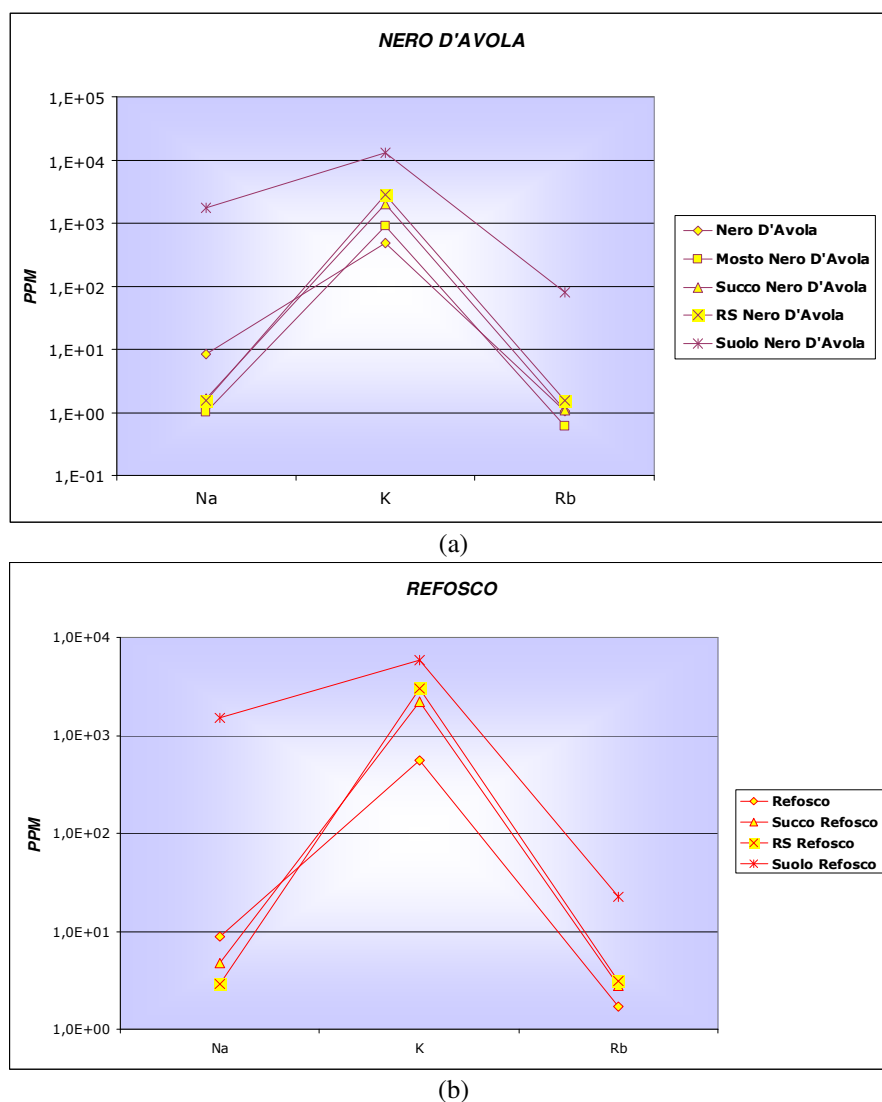


Fig. 4.5 Concentrazione degli elementi alcalini nelle varie fasi del processo di vinificazione nel Nero D'Avola (a) nel Refosco (b)

Le analisi chimiche hanno consentito di verificare forti impoverimenti di Sodio sia per il Nero d'Avola che per il Refosco. Si passa da concentrazioni pari a 1770 ppm nel suolo a 8 ppm nel vino per il Nero D'Avola, e da 1500 ppm di Sodio nel suolo a 9 ppm per il Refosco.

Nel caso del Potassio, invece, entrambi i vini hanno quantità di potassio comparabili, 480 ppm nel Nero d'Avola e 560 ppm nel Refosco, nonostante la concentrazione di questo elemento nel suolo sia molto diversa, rispettivamente 13000 ppm e 6000 ppm. Lo stesso discorso vale per il Rubidio, elemento alcalino affine geochimicamente al Potassio, il cui contenuto nel suolo del Nero D'Avola è addirittura 3 volte superiore all'altro, mentre la concentrazione nel vino è pressoché identica, pari a circa 1,5 ppm.

## Elementi alcalino-terrosi

Per gli elementi alcalino-terrosi, invece, è stata riscontrata una maggiore concentrazione nel residuo solido (bucce e semi) rispetto alla concentrazione presente nel succo, nel mosto e nel vino che hanno lo stesso ordine di grandezza.

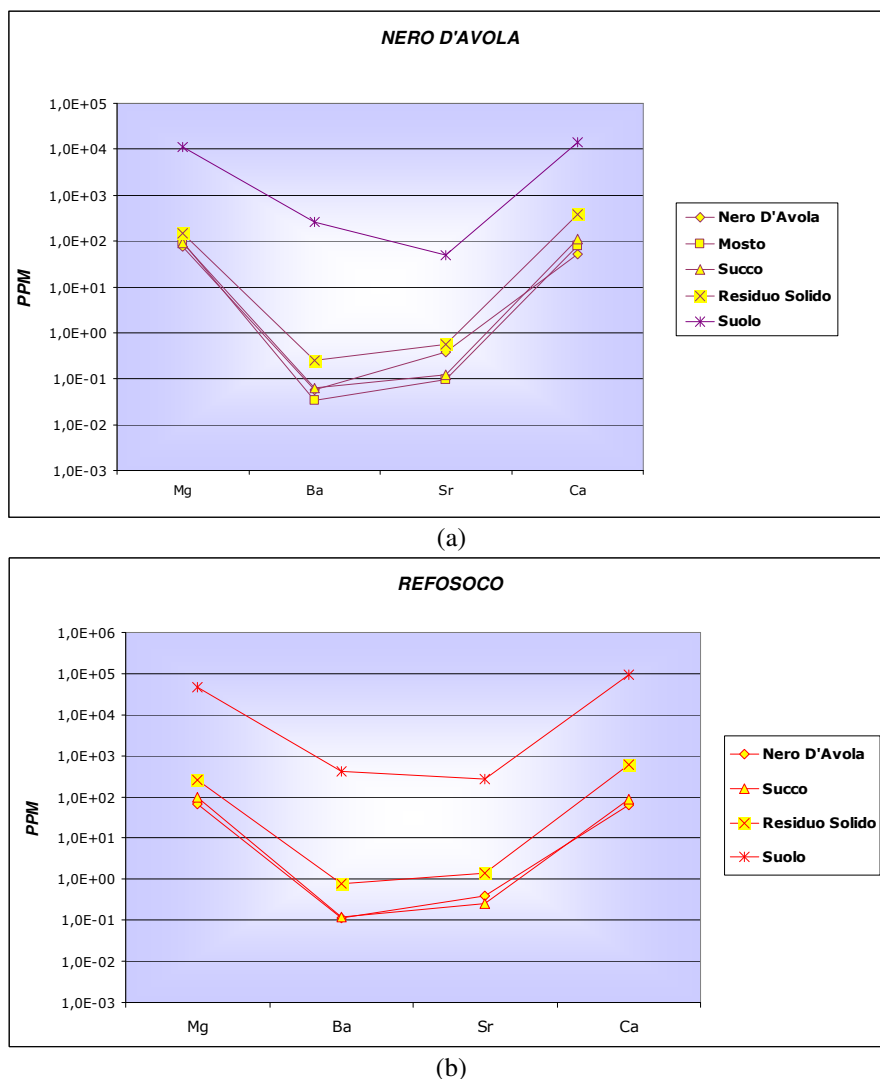


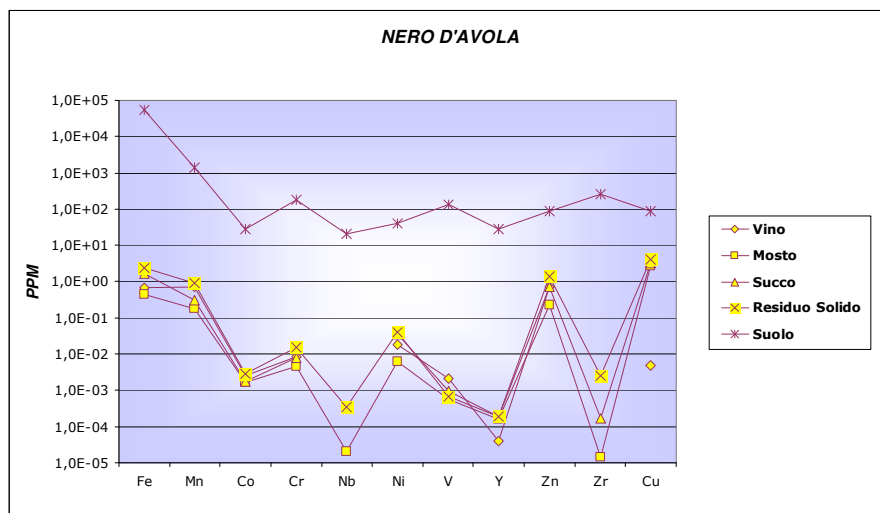
Fig. 4.6 - Concentrazione dei metalli alcalino-terrosi nelle varie fasi del processo di vinificazione nel Nero D'Avola (a) nel Refosco (b)

Per quanto riguarda la fase liquida va segnalato, per Magnesio e Stronzio, un comportamento simile a quello osservato per Potassio e Rubidio. La concentrazione nel vino è pari a 70 ppm per il Magnesio e 0,4 ppm per lo Stronzio mentre le concentrazioni nei due suoli sono molto differenti (12000 ppm e 260 ppm rispettivamente di Magnesio e Stronzio nel suolo del Nero D'Avola, 48000 ppm e 50 ppm nel suolo con Refosco).

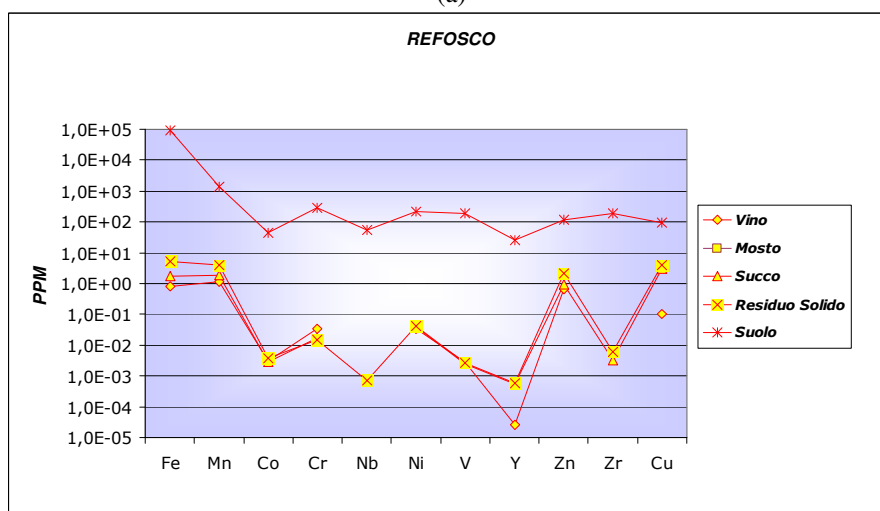
Nel caso del Bario, invece, la differenza di concentrazione nei suoli, 270 ppm per il Nero D'Avola e 420 nel Refosco, si riflette anche nel vino, 0,06 ppm nel Nero D'Avola e 0,12 ppm nel Refosco.

Anche nel Refosco una maggiore concentrazione di Calcio (66 ppm) rispetto alla varietà del Nero d'Avola (52 ppm) riflette una consistente differenza nei suoli d'origine (95000 ppm nel suolo coltivato a Refosco e 14000 ppm nel suolo coltivato a Nero D'Avola).

### *Elementi di transizione*



(a)



(b)

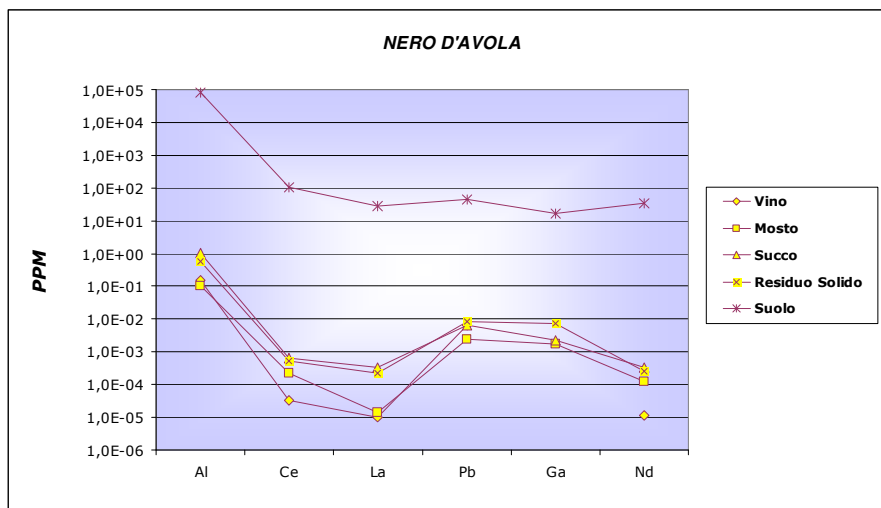
Fig. 4.7 - Concentrazione dei metalli di transizione nelle varie fasi del processo di vinificazione nel Nero D'Avola (a) nel Refosco (b)

Dalla Fig. 4.7 è possibile evidenziare i gradienti di concentrazione degli elementi di transizione che caratterizzano il processo di vinificazione nelle due varietà.

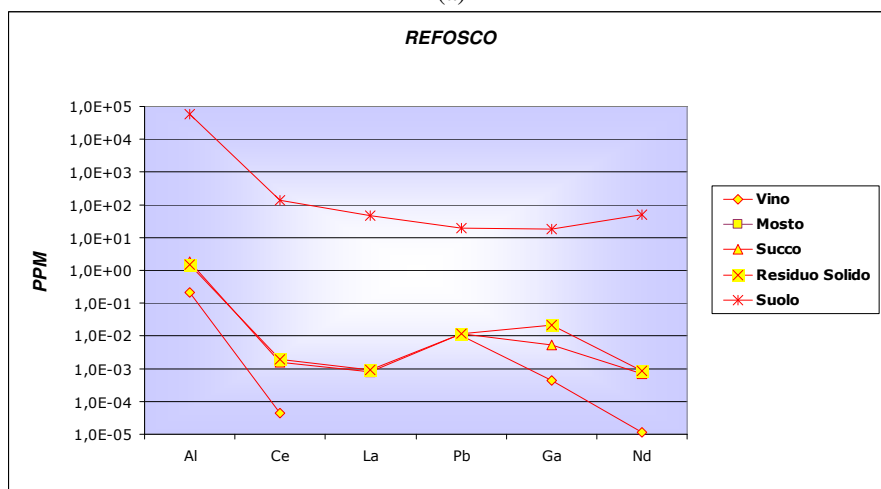
L'impovertimento maggiore si ha per il Ferro, il Niobio, il Vanadio e lo Zirconio, mentre nel caso dell'Ittrio e del Rame si ha un forte impoverimento solamente nell'ultimo passaggio, quello alla fase liquida del vino. Per lo Zinco si osserva un'inversione di tendenza dovuta presumibilmente all'utilizzo di recipienti zincati che potrebbero rilasciare tale elemento.

L'oscillazione del *trend* di assorbimento degli elementi di transizione nel vino Refosco risulta contenuto in un intervallo di valori di concentrazione (ppm) minore rispetto a quello del Nero D'Avola.

*Elementi di post- transizione e Terre Rare*



(a)



(b)

Fig. 4.8 - Concentrazione dei metalli di post- transizione e Terre Rare nelle varie fasi del processo di vinificazione nel Nero D'Avola (a) nel Refosco (b)

Il comportamento dei metalli di post-transizione è molto simile per i due vini, i rapporti di concentrazione tendono a mantenersi costanti fra suolo, mosto, residuo solido e succo.

La concentrazione di Alluminio nel vino di Nero D'Avola è il 15% di quello riscontrato nel succo, mentre nel Refosco il 12% di quello riscontrato nel succo. La concentrazione di piombo presente nel succo ( 0,006 ppm nel Nero D'Avola e 0,012 ppm nel Refosco) è dello stesso ordine di quella presente nel vino (0,006 ppm nel Nero D'Avola e 0,011 ppm nel Refosco).



La concentrazione di Gallio è maggiore nel residuo solido per entrambi i vini (0,007 ppm nel Nero D'Avola e 0,021 ppm nel Refosco). L'aliquota di Gallio nei succhi di Refosco e Nero D'Avola, normalizzata ai rispettivi residui solidi, mostra lo stesso valore (30%).

Nel caso delle terre rare, invece, c'è una concentrazione pressoché costante nel residuo solido e nel succo, mentre si ha una netta riduzione nel vino (3% di Cerio e 1,7% di Neodimio per il Nero D'Avola, 5% di Cerio, 3% di Lantanio e Neodimio per il Refosco).

### 4.3.1.3 Sistema pianta-suolo

#### *Fattore di ripartizione Vino/Suolo*

Nella Tabella 4.2 vengono riportati, per i vari elementi metallici analizzati, i valori dei fattori di assimilazione delle 4 varietà di vino (Nero D'Avola, Refosco, Fiano e Verdicchio).

Di seguito classifichiamo, in ordine decrescente e per ciascuna varietà, i valori del coefficiente di assimilazione K dei diversi elementi:

NERO D'AVOLA		REFOSCO		FIANO		VERDICCHIO	
Metallo	K Vino/Suolo	Metallo	K Vino/Suolo	Metallo	K Vino/Suolo	Metallo	K Vino/Suolo
K	3,7E-02	K	9,4E-02	Rb	8,3E-02	K	2,0E-02
Rb	1,3E-02	Rb	7,6E-02	K	1,7E-02	Rb	1,7E-02
Sr	7,9E-03	Na	5,8E-03	Na	1,3E-02	Ca	1,7E-03
Zn	7,7E-03	Zn	5,4E-03	Zn	1,2E-02	Na	2,3E-03
Mg	6,7E-03	Sr	1,5E-03	Sr	4,3E-03	Zn	2,2E-03
Na	4,7E-03	Mg	1,4E-03	Mn	1,1E-03	Mg	1,7E-03
Ca	3,7E-03	Cu	1,1E-03	Cu	6,9E-04	Sr	1,0E-03
Mn	5,2E-04	Mn	8,1E-04	Mg	6,5E-04	Cu	8,4E-04
Ni	4,5E-04	Ca	6,6E-04	Co	4,2E-04	Mn	7,0E-04
Ba	2,2E-04	Pb	5,6E-04	Ba	3,9E-04	Pb	3,7E-04
Pb	1,4E-04	Ba	2,7E-04	Ca	3,4E-04	Ba	1,1E-04
Co	8,9E-05	Ni	1,6E-04	Pb	2,2E-04	Ni	6,0E-05
Cu	5,4E-05	Cr	1,2E-04	Ni	1,9E-04	Co	3,5E-05
Cr	4,4E-05	Co	6,9E-05	Cr	7,5E-05	Cr	1,1E-05
V	1,6E-05	Ga	2,5E-05	Nb	2,0E-05	Zr	1,1E-05
Fe	1,2E-05	V	1,6E-05	V	1,1E-05	V	1,0E-05
Al	1,9E-06	Fe	8,9E-06	Al	6,6E-06	Y	3,3E-06
Y	1,4E-06	Al	3,7E-06	Y	5,5E-06	Al	2,9E-06
La	3,4E-07	Y	1,0E-06	Fe	4,7E-06	Fe	2,0E-06
Nd	3,3E-07	Ce	3,3E-07	Ce	4,1E-06	Ce	1,0E-06
Ce	3,3E-07	Nd	2,3E-07	Nd	2,3E-06	Nd	5,8E-07
Nb	-	La	-	La	6,4E-07	La	4,7E-07
Zr	-	Nb	-	Zr	-	Nb	1,8E-07
Ga	-	Zr	-	Ga	-	Ga	-

Tab. 4.2 – Valori del coefficiente di assimilazione K riferito alle 4 varietà di vino provenienti dal Veneto.

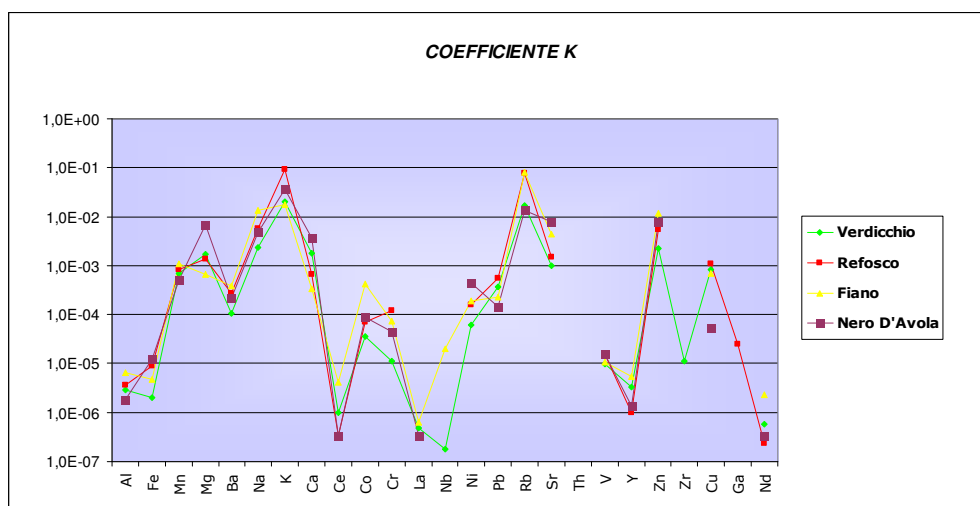


Fig. 4.9 – K riferito alle 4 varietà di vino analizzate provenienti dal Veneto

Dalla Figura 4.9 si evidenziano forti somiglianze dei *trends* per i 4 cultivar indagati, e si osserva un'elevata capacità di assimilazione degli elementi alcalini, in particolare Potassio e Rubidio, rispetto alla capacità di assimilazione delle Terre Rare. Coefficienti di assimilazione particolarmente bassi sono quelli del Cerio e del Lantanio nel Nero d'Avola, del Neodimio nel Refosco, e del Niobio nel Verdicchio.

### 4.3.2 Sicilia

#### Inquadramento geologico

Il campo sperimentale della Sicilia è situato nella piana di Marsala. La geologia dell'area in esame è rappresentata, nella sua porzione più superficiale, dalla quasi esclusiva presenza di sedimenti costieri, di tipo calcarenitico, d'età quaternaria, modellati dalle periodiche oscillazioni eustatiche. In particolare, nel tardo Pleistocene inferiore si sono depositati sedimenti costieri, Calcareniti di Marsala (Emiliano II - Siciliano), disposti in discordanza sui depositi più antichi (Fig. 4.10). I sedimenti più antichi affioranti nell'area sono costituiti dalla 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, antichi, poggiano in discordanza su sequenze prevalentemente terrigene che, con spessori notevoli (superiori spesso ai 500 metri e fino a 1500 metri), hanno colmato una depressione tettonica di vaste dimensioni che interessa la struttura geologica profonda caratteristica di tutta l'area Trapanese. Sui depositi calcarenitici nel tardo Pleistocene (Tirreniano), l'abbassamento del livello marino favorì la formazione di numerosi terrazzi, la

cui geometria è stata modellata dalla periodica intermittenza delle oscillazioni eustatiche. D'Angelo & Vernuccio (1994) distinguono ben otto ordini di terrazzi che si rinvencono a diverse altezze topografiche fino a quote prossime a quelle del livello del mare.

Dal punto di vista tettonico, il settore nord-est della pianura di Marsala è caratterizzato da un sistema di pieghe con asse disposto NE-SW. I depositi quaternari presentano una giacitura sub-orizzontale, avendo subito soltanto un sollevamento post-siciliano. In particolare, le rocce che caratterizzano l'area trapanese sono rappresentate da dolomie e calcari dolomitici del Mesozoico, non affioranti nell'area, ma rinvenuti in alcuni pozzi trivellati dall'AGIP a profondità superiori ai 500 m, ed in particolare nel sondaggio Triglia, in cui i calcari vengono rinvenuti ad una profondità di circa 2000 m.

Al di sopra dei depositi carbonatici del Mesozoico, la serie stratigrafica del dominio carbonatico trapanese procede verso l'alto con una successione di sedimenti carbonatici caratterizzati da calcilutiti, calcari marnosi e marne, calcareniti glauconitiche e marne ed argille marnose ("Marne di San Cipirrello" del Langhiano sup. – Tortoniano). Questa successione, non affiorante nell'area in esame, è stata rinvenuta nella trivellazione AGIP – Triglia, a profondità comprese tra i 1500 e 2000 metri.

A partire dal Tortoniano sup. fino al Messiniano inf. si depositano sedimenti terrigeni costituiti da argille sabbiose, sabbie e conglomerati noti come Formazione Terravecchia", prodotti a seguito di intensi processi di sollevamento e successive erosioni ed accumulo di materiali detritici. Nell'area in studio essi affiorano marginalmente in sinistra idrografica del Fiume Delia. Nella perforazione AGIP – Triglia, questi sedimenti si rinvencono a partire da circa 185 m e fino a 1500 m di profondità. Si tratta quindi di depositi terrigeni di notevole spessore. Alla Formazione Terravecchia seguono, in discordanza, calcari massicci a Porites in grossi banchi. Nel Messiniano superiore inizia la fase di sedimentazione della serie evaporitica con deposizione di gessi selenitici, affioranti soltanto localmente in destra idrografica del Fiume Arena e rinvenuti in alcuni pozzi dell'ESA.

In discordanza sui terreni della Serie evaporitica si rinvencono i calcari marnosi e marne "Trubi" del Pliocene inf., affioranti e delimitanti, a nord-est, l'acquifero in studio.

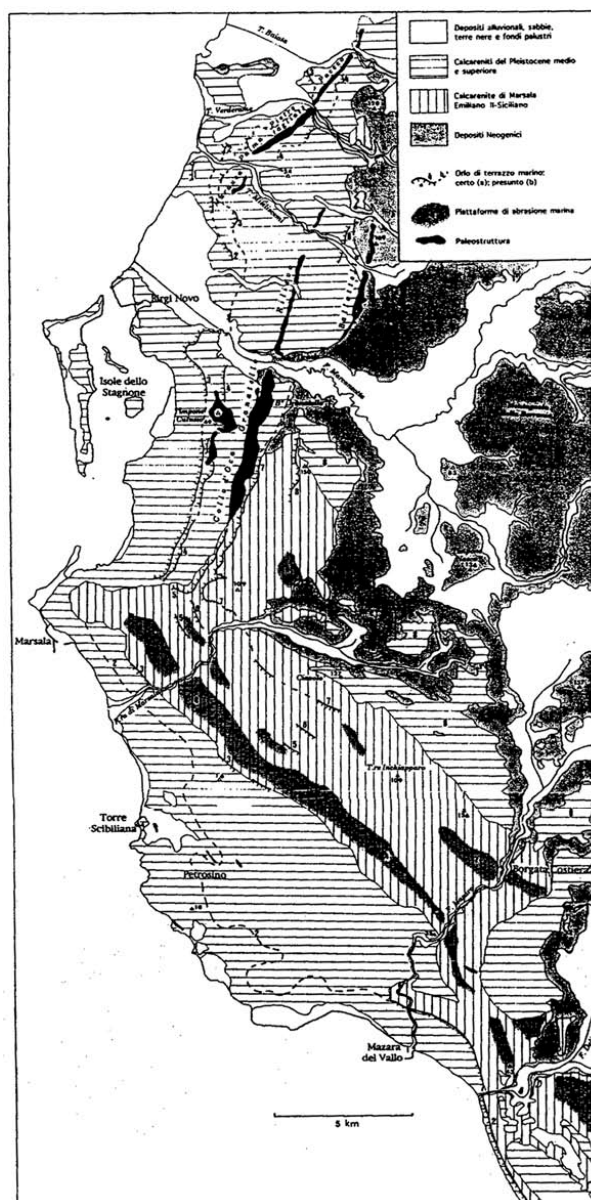


Fig. 4.10 - Schema geologico dell'estremità occidentale della Sicilia (D'Angelo e Vernuccio, 1996).

Generalmente, in continuità sui “*Trubi*”, si ritrovano depositi pelitico arenacei afferenti alla “Formazione Marnoso-Arenacea della Valle del Belice” ascrivibile al Pliocene sup., formati da marne e marne argillose intercalati a livelli arenacei, aventi uno spessore dicirca 200 m. Questi terreni affiorano e delimitano a nord l’acquifero calcarenitico della piana costiera compresa tra Marsala e Mazara del Vallo.

Dall’analisi degli affioramenti geologici nei dintorni dell’area in esame (D’Angelo & Vernuccio, 1994) e dall’interpretazione dei dati stratigrafici di alcune perforazioni profonde realizzate per ricerche petrolifere, si riesce a ricostruire la successione dei terreni sottostanti i depositi pleistocenici che dal basso verso l’alto sono costituiti da:

- calcari dolomitici e dolomie afferenti a depositi di piattaforma carbonatica, d’età mesozoica;
- marne, calcari marnosi, calcareniti glauconitiche (“Calcareniti di Corleone”), aventi uno

spessore di circa 140 m;

- marne a foraminiferi planctonici (Langhiano superiore - Tortoniano inferiore) note in letteratura come “Marne di San Cipirrello”, aventi uno spessore di circa 250 m;

- argille, argille marnose e sabbiose, sabbie e conglomerati afferenti alla “Formazione di Cozzo Terravecchia” (Tortoniano superiore - Messiniano inferiore), aventi uno spessore di circa 1300 m;

- calcari a Porites (Messiniano inferiore);

- calcari evaporitici e gessi del Messiniano afferenti alla Serie evaporitica;

- calcari e calcari marnosi a Globigerine, denominati “*Trubi*” (Pliocene inferiore), si presentano di colore grigiastro e molto fratturati. Affiorano nella parte nord orientale dell’area studiata;

- depositi terrigeni, costituiti da terreni marnosi ed argillo-marnosi con frequenti intercalazioni di livelli arenacei, noti in letteratura come “Formazione Marnoso Arenacea della Valle del Belice” (Ruggieri & Torre, 1973), la cui estensione superficiale in superficie è limitata alla parte più settentrionale dell’area studiata. L’importanza di questa formazione è data dal fatto che, costituendo il substrato dei vari depositi calcarenitici ed avendo una permeabilità molto bassa, costituisce il limite di permeabilità definito dell’acquifero;

- Calcarenite di Marsala che presenta un colore bianco-giallastro, una stratificazione ben distinta con immersione verso S-W ed un’inclinazione raramente superiore ai 10°. E’ databile, secondo Ruggieri *et al.* (1977), all’Emiliano II – Siciliano. Affiora nel settore settentrionale dell’area in esame. Generalmente si presenta poco cementata nella parte inferiore mentre in quella superiore è più compatta e ben cementata. Lo spessore della Calcarenite di Marsala è molto variabile, e generalmente aumenta verso S-W (Contrada Ferla) dove può superare anche i 70 metri;

- depositi terrazzati del Pleistocene medio, noti come Grande Terrazzo Superiore, rappresentato da un bancone calcarenitico di modesto spessore costituito da calcareniti compatte passanti verso l’alto a depositi ciottolosi spesso fortemente cementati. Affiora nella parte nord orientale dell’area studiata, tra Borgata Ciavolo e Contrada Savalla, e costituisce la parte topograficamente più alta della zona (fino a circa 150 m s.l.m.);

- depositi terrazzati del Tirreniano. Si tratta di un sistema di terrazzi costituiti da depositi calcarenitici di colore giallastro, con rare intercalazioni di sottili livelli limosi o argillosi, disposti con giacitura sub-orizzontale e uno spessore, molto esiguo non superiore a qualche metro;

- depositi lacustri ed alluvionali.

### 4.3.2.1 Suoli

In tutto sono stati prelevati 24 campioni di suolo provenienti dal campo sperimentale di Biesina (Fig. 4.11), ubicato nei pressi di Marsala (TP): 6 campioni riferiti al Nero D'Avola, 6 al Refosco, 6 al Fiano e 6 al Verdicchio. Si tratta di suoli di natura prevalentemente marnosa-calcareia di ambiente marino. Come già anticipato § 4.3.1.1, per una dettagliata descrizione delle caratteristiche geochimiche e petrochimiche dei suoli analizzati è possibile far riferimento al § 4.3.4.



Fig.4.11 Zona di campionamento presso i campi sperimentali del CRA in Sicilia in prossimità di Marsala (TP).

### 4.3.2.2 Prodotti

Come già anticipato sono state scelte 4 varietà di vino monovarietà: Nero D'Avola, Refosco, Fiano e Verdicchio e per ognuna di esse è stata prelevato un campione di vino del 2006.

### 4.3.2.3 Sistema Pianta-Suolo

Di seguito elenchiamo i coefficienti di assimilazione di ciascun elemento per le 4 varietà coltivate in Sicilia.

NERO D'AVOLA		REFOSCO		FIANO		VERDICCHIO	
Metallo	K Vino/Suolo	Metallo	K Vino/Suolo	Metallo	K Vino/Suolo	Metallo	K Vino/Suolo
K	6,51E-02	K	1,2E-01	K	4,4E-02	K	4,9E-02
Na	5,18E-02	Rb	4,9E-02	Na	2,0E-02	Na	2,5E-02
Rb	2,50E-02	Na	3,4E-02	Rb	1,9E-02	Rb	2,1E-02
Zn	1,54E-02	Mg	8,3E-03	Mg	1,0E-02	Mg	8,4E-03
Mg	1,43E-02	Zn	7,4E-03	Zn	6,7E-03	Zn	6,2E-03
Sr	4,29E-03	Sr	3,1E-03	Sr	2,6E-03	Sr	2,2E-03
Mn	1,81E-03	Mn	1,3E-03	Mn	1,0E-03	Mn	1,2E-03
Pb	7,40E-04	Ni	5,5E-04	Pb	5,8E-04	Pb	1,2E-03
Ni	6,93E-04	Pb	4,5E-04	Ni	4,6E-04	Cu	1,1E-03
Ca	4,74E-04	Cu	4,1E-04	Co	3,6E-04	Ni	6,0E-04
Co	4,30E-04	Ca	2,9E-04	Ca	3,5E-04	Ca	5,8E-04
Cu	3,78E-04	Co	2,7E-04	Ba	2,7E-04	Cr	3,0E-04
Ba	3,05E-04	Cr	2,7E-04	Cr	2,5E-04	Co	2,3E-04
Cr	2,75E-04	Ba	2,6E-04	Cu	2,1E-04	Ba	1,8E-04
Ga	1,25E-04	Ga	9,5E-05	Ga	9,6E-05	Ga	4,7E-05
Fe	4,08E-05	V	1,9E-05	V	8,9E-05	V	3,3E-05
V	3,48E-05	Fe	1,9E-05	Nd	3,2E-05	Nd	1,5E-05
Y	2,32E-05	Y	1,6E-05	Y	2,6E-05	Y	1,4E-05
Nd	1,79E-05	Zr	7,5E-06	Ce	1,7E-05	Zr	1,2E-05
Ce	1,08E-05	Nd	5,3E-06	Nb	1,0E-05	Ce	7,9E-06
Zr	1,01E-05	Al	4,6E-06	Fe	9,9E-06	Fe	7,5E-06
Al	6,24E-06	Ce	1,9E-06	Zr	7,0E-06	Al	3,5E-06
Nb	3,85E-06	Nb	1,6E-06	Al	5,5E-06	Nb	1,7E-06
La	---	La	---	La	3,0E-06	La	---

Tab.4.3 Valori del coefficiente di assimilazione K delle 4 varietà provenienti dalla Sicilia.

A differenza dei campioni di vino veneti prodotti su 4 campi sperimentali con diverse caratteristiche geologiche e podologiche, nel caso dei vini siciliani le 4 varietà indagate si riferiscono ad un singolo campo sperimentale con concentrazioni pressoché identiche dei metalli analizzati. In questo modo è possibile calcolare le differenze di assimilazione tra le 4 varietà di vino e quindi eliminare i fattori dovuti al suolo.

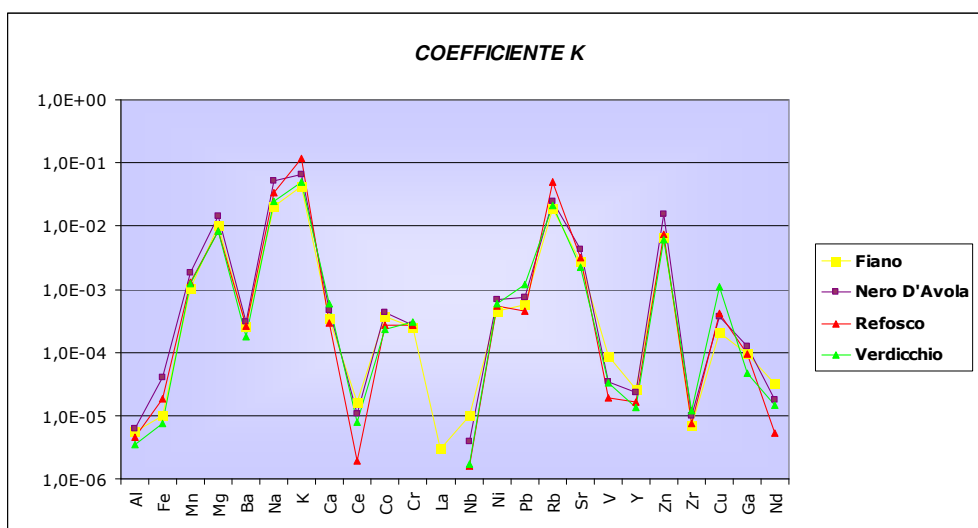


Fig. 4.12 – K riferito alle 4 varietà di vino analizzate provenienti dalla Sicilia

Premesso che le variazioni di concentrazione fra le varietà sono più limitate, sono state osservate, coerentemente a quanto descritto per i vini veneti, delle sistematiche differenze nei vari cultivar analizzati che possono essere evidenziate dalla Tabella 4.3 e dalla Figura 4.12.

Tali differenze più importanti sono:

- il Refosco e il Nero D'Avola rappresentano le due varietà che assimilano maggiormente i metalli alcalini. Le concentrazioni media di K e Rb nel Refosco sono rispettivamente di 1500ppm e 2 ppm, mentre le concentrazioni del Na nel Nero D'Avola hanno un valore medio di 56 ppm;
- i metalli alcalino terrosi (Mg, Sr e Ba) hanno un tasso di assimilazione che è indistinguibile tra una varietà e l'altra;
- i metalli di transizione non hanno un comportamento univoco, il Manganese, il Cobalto, il Cromo, il Nichel e l'Ittrio vengono assimilati con lo stesso tasso per i vari cultivar mentre il Ferro viene assimilato maggiormente dal Nero D'Avola, meno dal Fiano e dal Verdicchio, in accordo con il diverso colore dei tre vini (rosso Nero D'Avola e bianchi Fiano e Verdicchio). Infine il Verdicchio assimila maggiormente il Rame, mentre il Fiano assimila Vanadio e Niobio.
- il trend di assimilazione delle Terre Rare è comparabile a quello osservato nell'area veneta. Cerio e Neodimio sono maggiormente assimilabili dal Fiano e meno dal Nero D'Avola.

### **4.3.3 Marche**

#### **Inquadramento geologico**

Il campo sperimentale delle Marche insiste in un territorio costituito da sedimenti di origine marina a prevalente composizione pelitico-arenacea che rappresenta substrato Pleistocenico su cui si sono depositate le coltri di copertura alluvionale, di età più recente (Olocene).

I terreni alluvionali, sono terrazzati e da valle a monte si riconoscono diversi ordini di terrazzi disposti a quote crescenti relativamente all'età del terrazzamento. A causa dell'evoluzione morfodinamica e delle intense pratiche agricole, spesso non risulta facilmente individuabile una netta separazione dei vari ordini di terrazzi, le scarpate frequentemente sono smussate se non addirittura irriconoscibili.

I campi sperimentali insistono sul materasso alluvionale di origine fluviale sovrapposto a terreni di origine sedimentaria marina essenzialmente pelitici nota come Formazione geologica plio-pleistocenica marchigiana, caratterizzata da sedimentazione argilloso marnosa, in ambiente di mare relativamente profondo, che localmente possono presentare intercalazioni



di prodotti torbiditici anche grossolane, sequenza terrigena responsabile del riempimento del bacino periadriatico situato al margine della catena appenninica.

Si ricorda che le formazioni marine definiscono una successione terrigena composta dal basso verso l'alto da:

- Associazione arenacea (Pleistocene inferiore): sabbie fini giallastre generalmente massive e mediamente cementate, organizzate in strati spessi con sporadiche laminazioni piano-parallele ( fino a 100 cm), in cui si hanno intercalazioni di sottili livelli pelitici con spessore variabile di 2-5 cm.
- Associazione pelitica (Pleistocene inferiore). Costituita da argille grigio-marroni, in strati medio-sottili (spessore massimo 20 cm), con intercalazioni di livelli sabbiosi molto sottili ( inferiori a 0,5 cm). Sono presenti strutture biogene (bioturbazione) da locali rielaborazioni del sedimento da organismi bentonici.
- Associazione pelitico-arenacea (Pleistocene inferiore). Caratterizzata dall'alternanza di «pacchi» pelitici stratificati dallo spessore medio di 30 cm e di strati di sabbia dallo spessore medio di 5 cm.

Il suolo dell'area delle Marche deriva quindi da sedimenti fluviali terrazzati rimaneggiati dall'attività agricola costituiti da apporti terrigeni e classificabili come argille marnose. I fenomeni di alterazione, disgregazione ha prodotto una aggregazione disomogenea di elementi limosi argillosi e sabbiosi, con concrezioni carbonatiche, che ricoprono con spessore altamente variabile la formazione in posto.

#### 4.3.3.1 Suolo

In tutto sono stati prelevati 36 campioni di suolo, provenienti da un campo sperimentale di Loreto(AN)(Fig. 4.13): 9 campioni riferiti al Nero D'Avola, 9 al Refosco, 9 al Fiano e 9 al Verdicchio. Si tratta di suoli di natura prevalentemente marnosa-argillosa di ambiente marino.

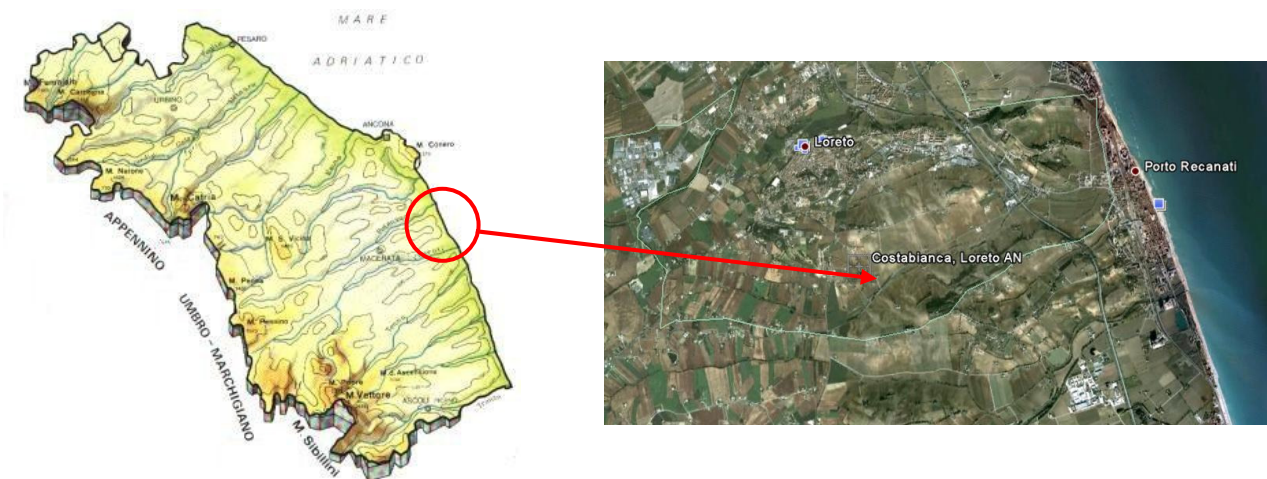


Fig.4.13 Zona di campionamento presso i campi sperimentali del CRA nelle Marche in prossimità di Loreto (AN)

### 4.3.3.2 Prodotti

Delle 4 varietà indagate sono stati analizzati 3 mosti della produzione del 2009 e in aggiunta due campioni d'uva di Refosco e Nero D'Avola opportunamente trattati per separare la parte solida (semi e buccia) dalla parte liquida (polpa).

Su questi campioni sono state eseguite analisi in ICP-MS e IRMS. Per questa tecnica è necessario precisare che i campioni d'uva sono stati "ammastati" e fatti fermentare in laboratorio.

### 4.2.3.3 Sistema Suolo-Pianta

Di seguito riportiamo i valori del fattore di ripartizione in ordine crescente per le 3 matrici analizzate: mosto, residuo solido e succo d'uva.

#### *Fattore di ripartizione Mosto/Suolo*

NERO D'AVOLA		REFOSCO		FIANO		VERDICCHIO	
Metallo	K Vino/Suolo	Metallo	K Vino/Suolo	Metallo	K Vino/Suolo	Metallo	K Vino/Suolo
K	5,3E-02	K	6,2E-02	-	-	K	5,2E-02
Cu	1,3E-02	Cu	2,4E-02	-	-	Cu	2,0E-02
Mg	7,5E-03	Mg	8,7E-03	-	-	Rb	2,0E-02
Rb	4,5E-03	Rb	3,5E-03	-	-	Na	6,3E-03
Sr	3,8E-03	Na	2,6E-03	-	-	Mg	5,4E-03
Na	2,7E-03	Zn	2,1E-03	-	-	Sr	3,9E-03
Zn	2,3E-03	Sr	1,7E-03	-	-	Zn	2,2E-03
Ca	5,5E-04	Ca	6,7E-04	-	-	Ni	5,5E-04
Mn	4,1E-04	Mn	5,9E-04	-	-	Ca	4,6E-04
Ba	2,4E-04	Ba	2,4E-04	-	-	Mn	3,0E-04
Ga	1,9E-04	Pb	2,3E-04	-	-	Ba	2,2E-04
Pb	1,2E-04	Ga	1,3E-04	-	-	Ga	1,5E-04
Ni	5,6E-05	Ni	4,0E-05	-	-	Pb	9,6E-05
Co	3,3E-05	Co	3,0E-05	-	-	Co	6,4E-05
Fe	1,3E-05	Fe	1,8E-05	-	-	Fe	3,6E-05
Y	1,1E-05	Y	9,0E-06	-	-	Cr	3,6E-05
Al	7,6E-06	Al	6,0E-06	-	-	Y	1,8E-05
La	7,3E-06	Cr	5,9E-06	-	-	La	1,6E-05
V	5,4E-06	Nd	3,8E-06	-	-	Al	1,4E-05
Nd	5,3E-06	La	2,4E-06	-	-	Nd	1,4E-05
Cr	4,3E-06	Ce	2,4E-06	-	-	V	1,1E-05
Ce	3,2E-06	V	2,0E-06	-	-	Ce	8,5E-06
Nb	3,7E-07	Nb	-	-	-	Nb	1,9E-06
Zr	-	Zr	-	-	-	Zr	7,8E-07

Tab.4.4 Valori del coefficiente di assimilazione K riferito al mosto proveniente dalle Marche.

### Fattore di ripartizione Residuo Solido/Suolo e Succo/Suolo

RESIDUO SOLIDO D'UVA				SUCCO D'UVA			
NERO D'AVOLA		REFOSCO		NERO D'AVOLA		REFOSCO	
Metallo	K Res Sol/Suolo	Metallo	K Res Sol/Suolo	Metallo	K Succo/Suolo	Metallo	K Succo/Suolo
Sr	4,2E-02	K	2,8E-01	K	1,4E-01	-	-
Rb	2,1E-02	Cu	6,0E-02	Cu	1,9E-02	-	-
Zr	1,5E-04	Sr	2,1E-02	Mg	7,5E-03	-	-
Nb	1,2E-04	Mg	1,5E-02	Rb	6,9E-03	-	-
Y	2,7E-05	Zn	1,1E-02	Sr	4,0E-03	-	-
La	1,7E-05	Rb	9,9E-03	Zn	3,7E-03	-	-
		Ca	5,8E-03	Na	1,5E-03	-	-
Nd	1,5E-05	Ba	4,0E-03	Ca	7,3E-04	-	-
Ce	1,0E-05	Mn	3,6E-03	Ba	5,4E-04	-	-
Al	-	Na	1,8E-03	Mn	5,3E-04	-	-
Fe	-	Ga	1,6E-03	Ga	3,8E-04	-	-
Mn	-	Pb	8,4E-04	Pb	3,4E-04	-	-
Mg	-	Ni	3,7E-04	Ni	1,5E-04	-	-
Ba	-	Fe	1,1E-04	Cr	4,4E-05	-	-
Na	-	Co	6,9E-05	Fe	3,6E-05	-	-
K	-	Nb	2,4E-05	Co	2,5E-05	-	-
Co	-	Cr	2,3E-05	Al	1,3E-05	-	-
Cr	-	Y	2,3E-05	Y	1,1E-05	-	-
Ni	-	La	2,1E-05	V	7,4E-06	-	-
Pb	-	Al	1,7E-05	La	6,6E-06	-	-
V	-	Zr	1,4E-05	Nd	6,6E-06	-	-
Zn	-	Ce	6,7E-06	Ce	4,6E-06	-	-
Cu	-	Nd	5,6E-06	Nb	-	-	-
Ga	-	V	3,5E-06	Zr	-	-	-

Tab.4.5 Valori del coefficiente K riferito all'uva di Nero D'Avola e Refosco proveniente dalle Marche.

Per valutare l'influenza sulla composizione del prodotto finito (vino) i dati ottenuti per le Marche sono stati confrontati con i coefficienti d'assimilazione dei mosti degli stessi cultivar e stessa annata campionati nell'area veneta.

NERO D'AVOLA		REFOSCO		FIANO		VERDICCHIO	
Metallo	K Mosto/Suolo	Metallo	K Mosto/Suolo	Metallo	K Mosto/Suolo	Metallo	K Mosto/Suolo
K	7,0E-02	Rb	9,8E-02	Rb	1,9E-01	K	8,4E-02
Cu	3,0E-02	Sr	3,5E-04	K	7,0E-02	Cu	6,8E-02
Mg	8,6E-03	Y	1,6E-05	Cu	4,4E-02	Rb	8,5E-03
Rb	7,6E-03	Nd	1,1E-05	Zn	1,0E-02	Mg	3,4E-03
Ca	5,5E-03	La	8,7E-06	Na	2,8E-03	Zn	2,6E-03
Zn	2,5E-03	Ce	6,7E-06	Mg	1,7E-03	Na	2,0E-03
Sr	1,9E-03	Nb	7,8E-07	Sr	1,1E-03	Ca	1,4E-03
Na	5,7E-04	Zr	2,2E-07	Ni	8,0E-04	Mn	1,1E-03

Ni	1,6E-04	Ca	-	Ca	7,2E-04	Sr	6,4E-04
Ba	1,3E-04	Al	-	Ga	6,3E-04	Pb	4,9E-04
Mn	1,3E-04	Fe	-	Co	5,7E-04	Ba	2,1E-04
Ga	1,0E-04	Mn	-	Mn	3,8E-04	Ni	1,6E-04
Co	6,0E-05	Mg	-	Ba	3,8E-04	Ga	1,3E-04
Pb	5,3E-05	Ba	-	Pb	3,4E-04	Y	9,2E-05
Cr	2,5E-05	Na	-	Cr	1,4E-04	Nd	7,8E-05
Fe	7,7E-06	K	-	Fe	3,8E-05	La	7,8E-05
Y	5,6E-06	Co	-	Y	2,3E-05	Co	7,5E-05
V	4,1E-06	Cr	-	V	1,8E-05	Ce	5,7E-05
Nd	3,6E-06	Ni	-	Nd	1,6E-05	V	3,7E-05
Ce	2,2E-06	Pb	-	Ce	1,2E-05	Cr	2,8E-05
Al	1,2E-06	V	-	Al	6,0E-06	Fe	2,6E-05
Nb	1,0E-06	Zn	-	Nb	2,5E-06	Al	9,6E-06
La	4,8E-07	Cu	-	La	-	Nb	1,2E-06
Zr	5,6E-08	Ga	-	Zr	-	Zr	1,1E-06

Tab. 4.6 – Valori del coefficiente K riferito alle 4 varietà di mosto provenienti dal Veneto.

RESIDUO SOLIDO D'UVA				SUCCO D'UVA			
NERO D'AVOLA		REFOSCO		NERO D'AVOLA		REFOSCO	
Metallo	K Res Sol/Suolo	Metallo	K Res Sol/Suolo	Metallo	K Succo/Suolo	Metallo	K Succo/Suolo
K	2,2E-01	K	5,1E-01	K	1,5E-01	K	3,7E-01
Cu	4,6E-02	Rb	1,4E-01	Cu	3,5E-02	Rb	1,2E-01
Ca	2,8E-03	Cu	4,2E-02	Rb	1,4E-02	Cu	3,2E-02
Rb	2,0E-02	Zn	1,7E-02	Mg	8,1E-03	Zn	7,8E-03
Zn	1,5E-02	Ca	6,3E-03	Ca	7,9E-03	Na	3,2E-03
Mg	1,3E-02	Mg	5,4E-03	Zn	7,9E-03	Mg	2,1E-03
Sr	1,2E-02	Sr	5,3E-03	Sr	2,5E-03	Mn	1,4E-03
Ni	1,0E-03	Mn	2,9E-03	Na	9,4E-04	Ca	9,4E-04
Ba	9,3E-04	Na	2,0E-03	Ni	8,4E-04	Sr	9,4E-04
Na	8,6E-04	Ba	1,8E-03	Ba	2,4E-04	Pb	6,4E-04
Mn	6,5E-04	Ga	1,2E-03	Mn	2,3E-04	Ga	2,9E-04
Ga	4,5E-04	Pb	6,2E-04	Ga	1,4E-04	Ba	2,9E-04
Pb	1,9E-04	Ni	1,9E-04	Pb	1,4E-04	Ni	1,7E-04
Co	1,0E-04	Co	8,5E-05	Co	6,3E-05	Co	6,5E-05
Cr	8,2E-05	Fe	5,7E-05	Cr	4,4E-05	Cr	5,9E-05
Fe	4,2E-05	Cr	5,2E-05	Fe	3,0E-05	Al	3,2E-05
Nb	1,6E-05	Zr	3,2E-05	Al	1,3E-05	Y	2,1E-05
Zr	9,8E-06	Al	2,7E-05	La	1,1E-05	Fe	1,9E-05
Nd	7,7E-06	Y	2,3E-05	Nd	1,0E-05	La	1,7E-05
La	7,5E-06	La	2,1E-05	V	7,1E-06	Zr	1,7E-05
Al	6,8E-06	Nd	1,7E-05	Y	6,9E-06	Nd	1,4E-05
Y	6,7E-06	V	1,4E-05	Ce	6,2E-06	V	1,3E-05
Ce	5,1E-06	Ce	1,4E-05	Zr	6,6E-07	Ce	1,1E-05
V	4,8E-06	Nb	1,3E-05	Nb	-	Nb	-

Tab. 4.7 – Valori del coefficiente K all'uva di Nero D'Avola e Refosco del Veneto.

### 4.3.4 Confronto tra le caratteristiche geochimiche del suolo

Attraverso la comparazione degli elementi maggiori ed in traccia è possibile discriminare i suoli dei vari campi sperimentali, i caratteri geochimici distintivi che influiscono la distribuzione degli stessi elementi nelle uve, nei mosti e nei vini. In particolare dal diagramma Alkali Silice (fig 4.14) si osserva la natura silicatica argillosa dei sedimenti della pianura veneta (Piavon D'Oderzo), la composizione silicatica basica dell'area veneta ereditata dai basalti del magmatismo delle prealpi veneti, mentre i bassi tenori in SiO<sub>2</sub> degli altri siti è dovuta alla presenza di carbonati. Quanto detto è confermato anche dal confronto dei campioni nel diagramma SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO. I suoli dell'area siciliana e marchigiani sono particolarmente poveri in silice essendo ricchi in clasti carbonatici, mentre i suoli dell'area di Gambellara hanno bassa silice ed elevato calcio essendo prodotti vulcanici basici poveri in silice e ricchi in plagioclasti calcici.

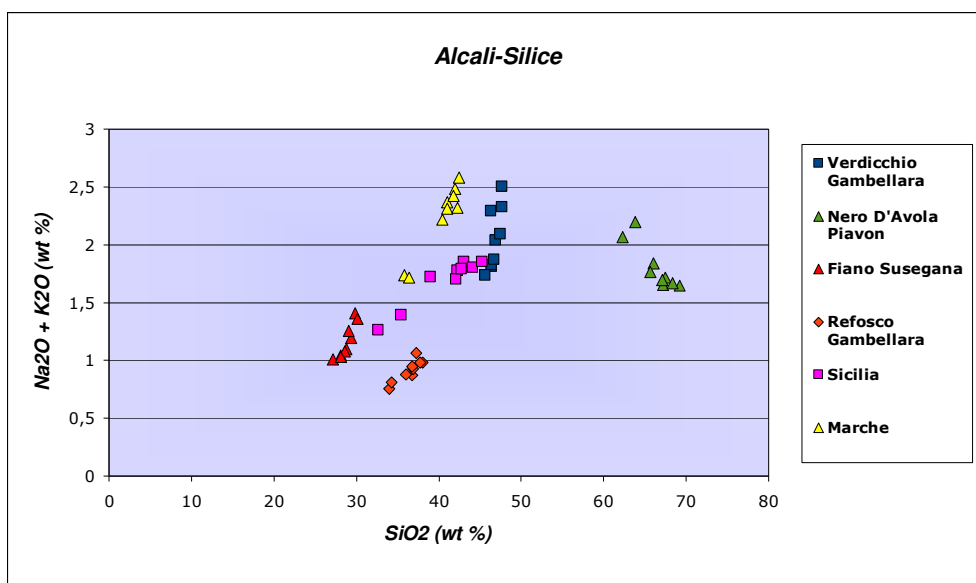


Fig.4.14 Diagramma Alkali-Silice riferito alle 6 zone di campionamento del suolo.

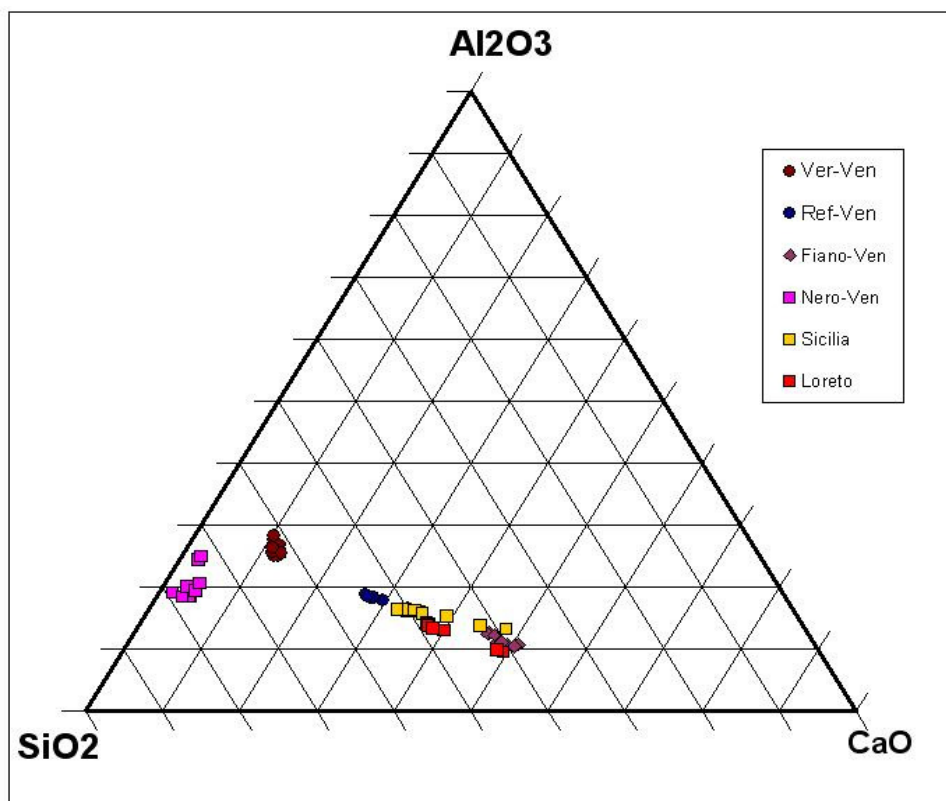


Fig.4.15 Diagramma ternario  $SiO_2-Al_2O_3-CaO$  riferito alle 6 zone di campionamento del suolo.

I suoli dell'area di Conegliano e Treviso presentano basse percentuali in carbonato essendo impostati in sedimenti terrigeni con quantità di carbonati subordinata rispetto alla frazione silicatica (Fig 4.15).

Per definire meglio le differenze petrochimiche dei costituenti maggiori il diagramma  $Al_2O_3-5*K_2O-5*Na_2O$  consente di verificare piccole differenze nell'area vulcanica veneta (Gambellara e Mason) per quanto riguarda le concentrazioni in alcali dovute alla presenza di prodotti basici alcalini di serie sodica (Gambellara) e serie transizionale più ricche in Potassio (Mason, essendo il rapporto Na/K più elevato), infatti come precedentemente esposto il magmatismo dell'area consiste in prodotti basici da alcalini a transizionali.

Lo stesso diagramma mostra i bassi contenuti in Sodio e arricchimenti in  $K_2O$  nei sedimenti marnoso-argillosi di ambiente marino dell'area di Loreto. I sedimenti marini leggermente più ricchi in carbonato dei campi dell'area di Marsala hanno relativamente minor concentrazione in Potassio, probabilmente per la presenza di argille più residuali nei suoli in quanto le condizioni climatiche favoriscono una maggiore perdita per lisciviazione del Potassio durante i processi pedogenetici. Anche in questo diagramma nonostante la vicinanza dei due campi veneti di Susegana e Piavon D'Oderzo si osservano forti differenze nelle caratteristiche geochimiche dei suoli fra i sedimenti ghiaiosi dell'alta pianura e quelli sabbiosi della bassa pianura Veneto-Friulana (Fig 4.16).

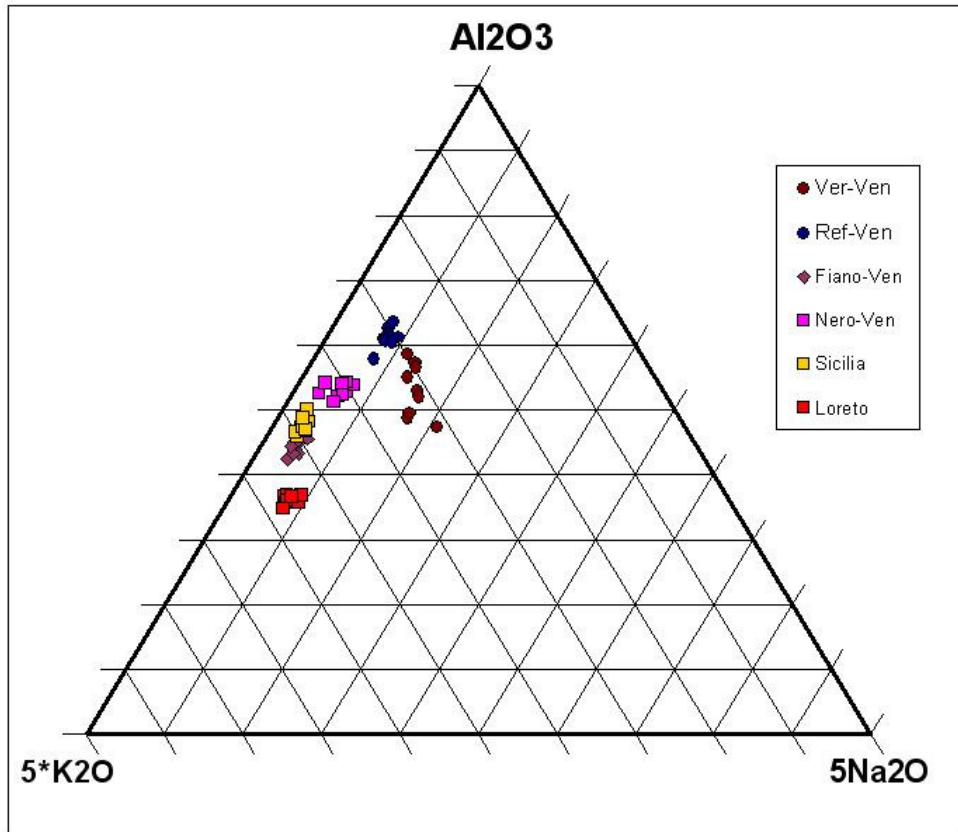


Fig.4.16 Diagramma ternario  $Al_2O_3-5*K_2O-5*Na_2O$  riferito alle 6 zone di campionamento del suolo.

Anche gli elementi in traccia consentono di discriminare i vari suoli, infatti la natura argilloso-marnosa di ambiente marino delle Marche è responsabile della presenza apprezzabile di Stronzio (elemento affine al Calcio) e la diversa concentrazione in argille della variabilità del Rubidio che come è noto segue il Potassio. I suoli siciliani, come precedentemente descritto, sono di natura marnosa-calcareo di ambiente marino per cui hanno le massime concentrazioni in Stronzio e la variabilità in Rubidio più bassa.

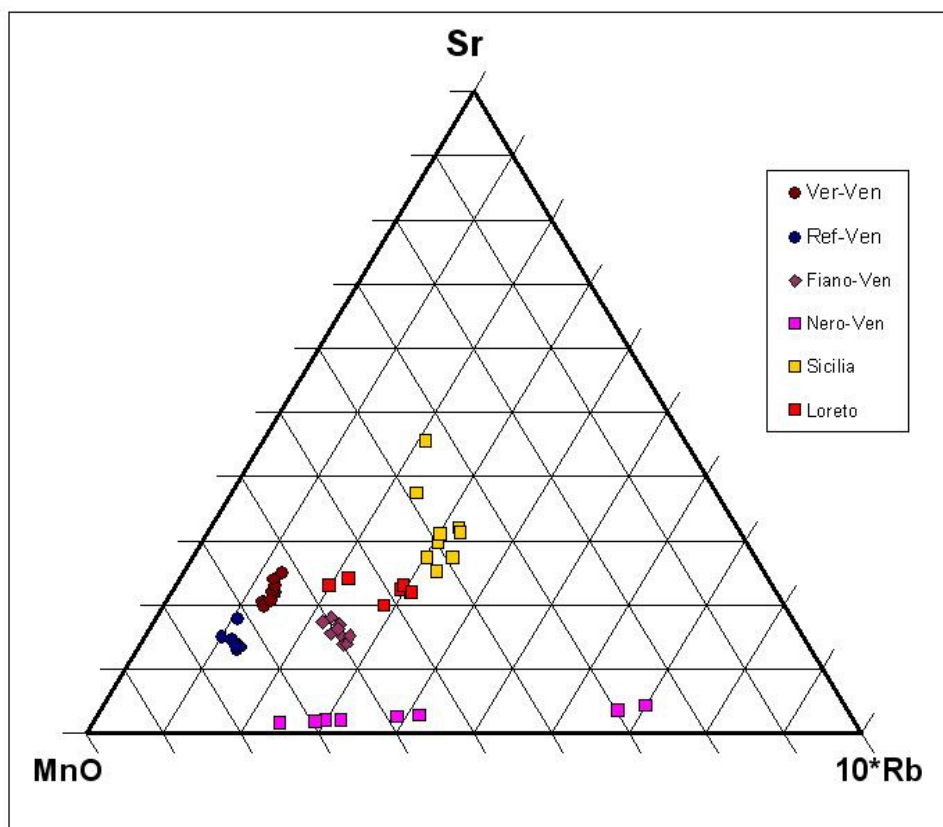


Fig.4.17 Diagramma ternario Sr-10\*Rb-MnO riferito alle 6 zone di campionamento del suolo.

Per contro i campioni di suolo della bassa pianura veneta costituiti da elevate concentrazioni di argille e basso contributo in carbonati mostrano la minore concentrazione in Stronzio.

I sedimenti ghiaiosi di Gambellara mostrano contributi anche se modesti di rocce carbonatiche per cui hanno un maggiore tenore in Stronzio. I prodotti magmatici delle prealpi venete in questi diagrammi hanno apprezzabili differenze fra le due tipologie di vulcaniti (fig 4.17).

I contributi legati al magmatismo basico si evidenziano in maniera chiara dai diagrammi riferiti agli elementi di transizione ad alta forza di campo (Fig 4.18).

Le forti differenze sono evidenti dal digramma Cr Al e Co Al (Fig 4.19 e Fig. 4.20). La distribuzione del Vanadio rispetto agli altri elementi di transizione si discosta essendo questo elemento maggiormente controllato dai minerali argillosi (Fig 4.21).



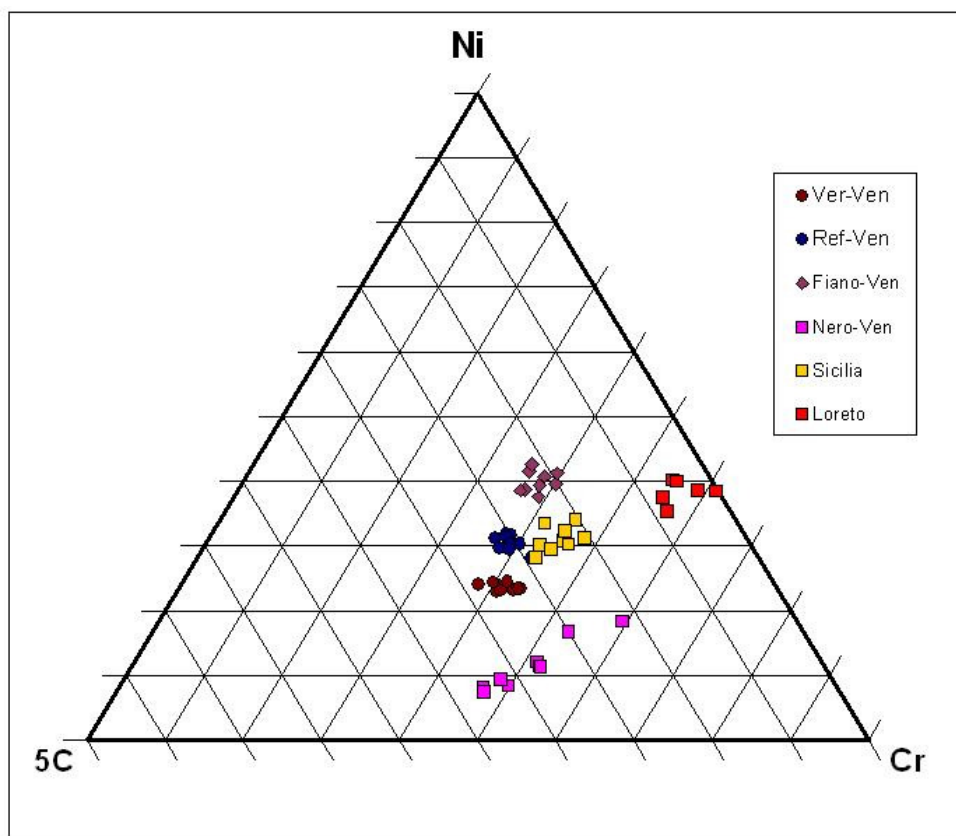


Fig.4.18 Diagramma ternario Ni-Cr-5\*Co riferito alle 6 zone di campionamento del suolo.

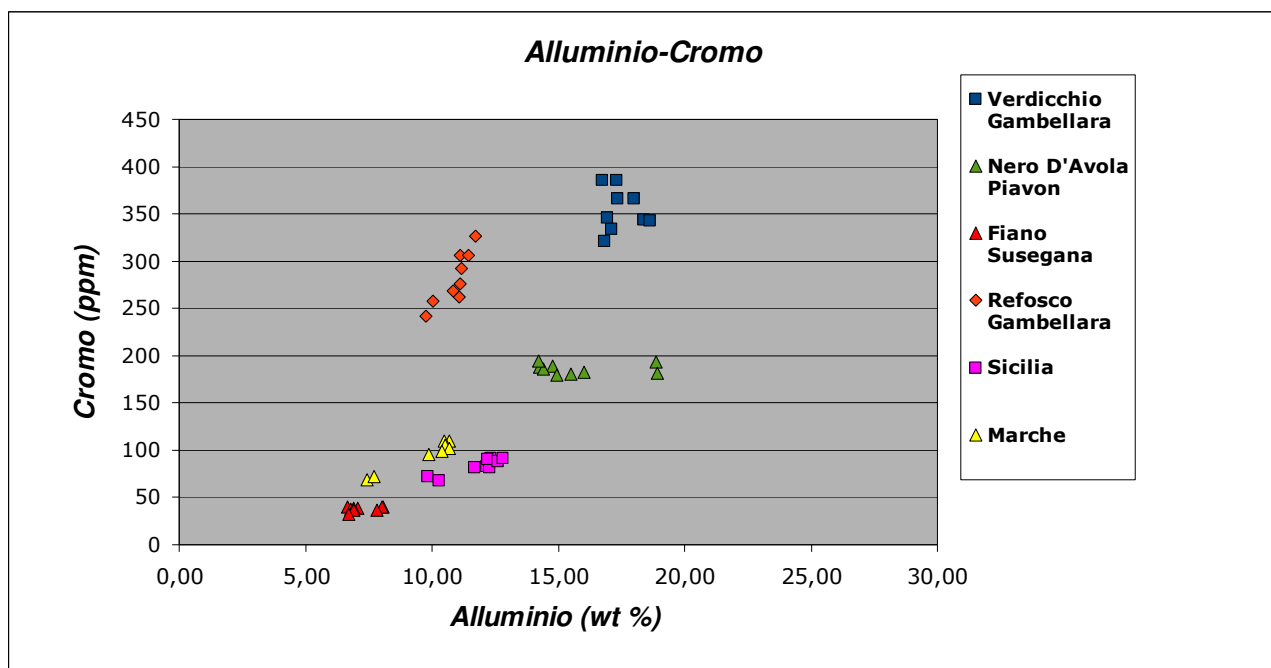


Fig.4.19 Concentrazione di Cromo al variare della concentrazione dell'Al nelle 6 zone di campionamento del suolo.

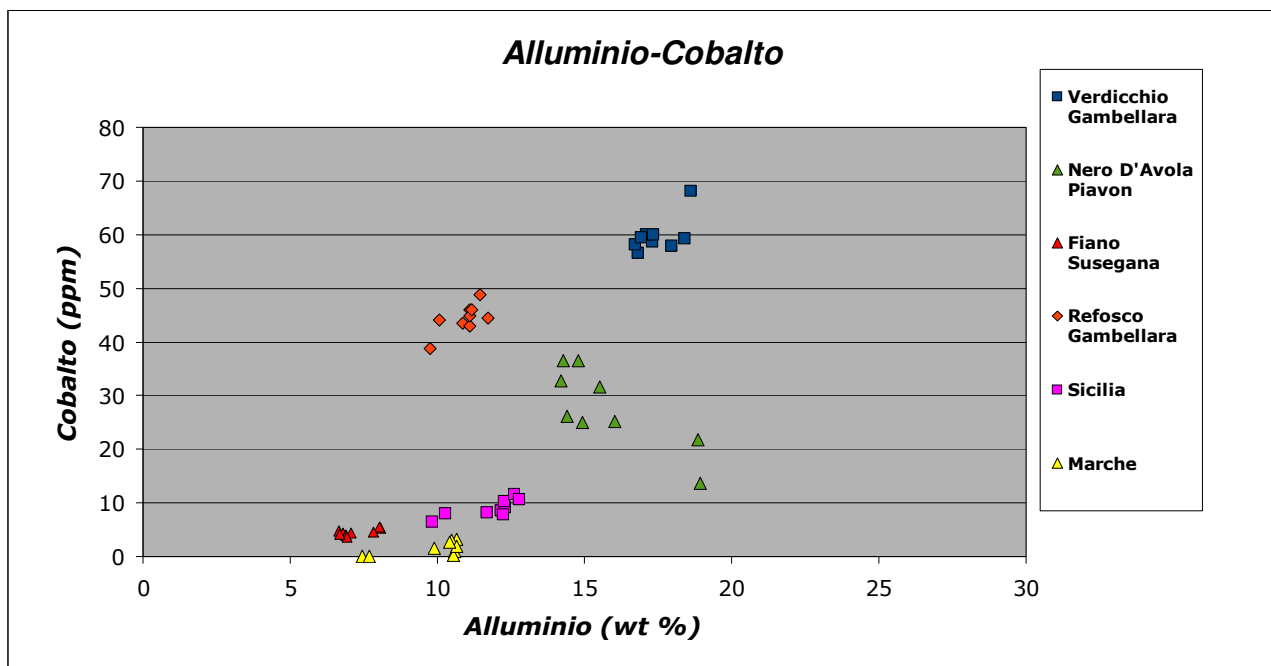


Fig.4.20 Concentrazione di Cobalto al variare della concentrazione di Al nelle 6 zone di campionamento del suolo.

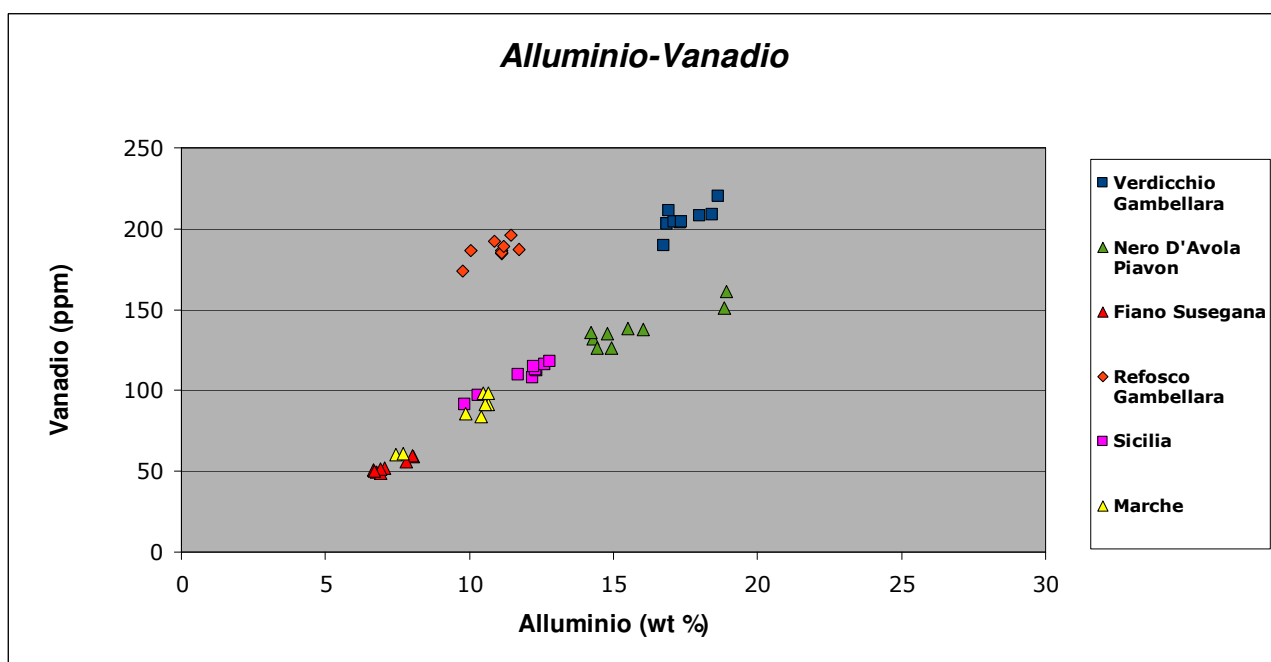


Fig.4.21 Concentrazione di Cobalto al variare della concentrazione di Al nelle 6 zone di campionamento del suolo.

### 4.3.5 Confronto Veneto-Sicilia

L'elaborazione dei dati ha consentito infine di individuare gli elementi da candidare a marker geochimici, cioè quegli elementi assimilati in maniera differente al variare del suolo per lo stesso cultivar.

Nel confronto tra due vini dello stesso cultivar e prodotti su due suoli differenti, per ogni metallo il rapporto in ppm del  $R_{SS}$  (rapporto di concentrazione tra il suolo siciliano e quello veneto) tra i suoli e successivamente tra i vini  $R_{VV}$  (rapporto di concentrazione tra il vino siciliano e quello veneto) consente di definire delle classi di assimilazione:

- 1) A se  $R_{VV}/R_{SS} > 3,0$  (Assimilazione molto elevata nel suolo siciliano rispetto quello veneto);
- 2) B se  $1,5 < R_{VV}/R_{SS} < 3,0$  (Assimilazione elevata nel suolo siciliano rispetto quello veneto);
- 3) C se  $0,67 < R_{VV}/R_{SS} < 1,50$  (l'assimilazione nei due suoli è comparabile);
- 4) D se  $0,33 < R_{VV}/R_{SS} < 0,67$  (Elevata assimilazione nel suolo veneto rispetto quello siciliano);
- 5) E se  $R_{VV}/R_{SS} < 0,33$  (Assimilazione molto elevata nel suolo veneto rispetto a quello siciliano).

#### *Nero D'Avola*

Elemento	$R_{SS}$	$R_{VV}$	$R_{VV}/R_{SS}$	Esito
Al	0,78	2,57	3,31	A
Fe	0,60	2,02	3,34	A
Mn	0,40	1,40	3,52	A
Mg	0,88	1,87	2,13	B
Ba	0,89	1,23	1,39	C
Na	0,61	6,71	10,93	A
K	1,03	1,83	1,77	B
Ca	10,55	1,09*	0,10	E
Ce	0,66	21,57	32,54	A
Co	0,30	1,47	4,86	A
Cr	0,47	2,90	6,23	A
La	1,12	-	-	-
Nb	0,66	-	-	-
Ni	1,43	2,21	1,55	B
Pb	0,40	2,06	5,19	A
Rb	0,57	1,07*	1,88	B
Sr	8,22	4,46	0,54	D

V	0,82	1,84	2,24	B
Y	0,57	9,61	16,83	A
Zn	0,54	1,07*	2,00	B
Zr	0,39			-
Cu	0,53	3,69	6,99	A
Ga	0,56			-
Nd	0,52	28,27	54,06	A

\* Quando la concentrazione nei due vini è comparabile ( $\approx 1$ ) l'informazione sulla mobilità si perde poiché c'è la possibilità che la pianta sia satura e non accetti più quel metallo.

Tab.4.8 *Classi di appartenenza di ciascun elemento riferito al confronto del vino Nero D'Avola tra Sicilia e Veneto*

A titolo dimostrativo per il Nero D'Avola si è proceduto alla classificazione dei diversi elementi indagati in base alla loro assimilazione (Tab. 4.8).

Assimilazione dei metalli alcalini:

- Potassio: la concentrazione nei due suoli è pressoché identica (13020 ppm nel Veneto, 13440 ppm nella Sicilia), il rapporto  $R_{SS}$  è pari a 0,78 mentre la concentrazione nei vini è molto differente ( 480 ppm nel Veneto, 875 ppm nella Sicilia), il rapporto  $R_{VV}$  è pari a 2,57, questo si traduce in una maggiore capacità del potassio ad essere assorbito nei suoli di tipo calcareo-marnosi della Sicilia. Il potassio può essere quindi classificato come metallo di classe B;

- Sodio: la concentrazione nei suoli è differente (1760 ppm nel Veneto, 1100 ppm nella Sicilia) così come la concentrazione del metallo nei vini (8 ppm nel Veneto e 56 ppm nella Sicilia), nonostante la disponibilità di Sodio nel suolo Veneto sia maggiore, la quantità riscontrata nel vino rappresenta solo il 15% rispetto alla quantità trovata nel Nero D'Avola proveniente dalla Sicilia. Il Sodio può essere classificato come classe A;

- Rubidio: il tenore del rubidio nei suoli è significativamente differente (78 ppm nel Veneto e 45 ppm nella Sicilia) mentre la concentrazione nei vini è pressoché identica (1,1 ppm sia nel Veneto che nella Sicilia). Il Rubidio non può essere utilizzato per la tracciabilità poiché c'è la possibilità che la pianta si saturi e quindi non lo assimili anche se disponibile.

Tra i metalli alcalini il Sodio rappresenta il miglior candidato a marker geochimico per caratterizzare il sistema suolo-vino.

Metalli alcalino-terrosi:

- Magnesio: la concentrazione nei suoli è dello stesso ordine di grandezza (11200 ppm nel Veneto e 9800 ppm nella Sicilia), mentre la concentrazione nei vini è differente (75 ppm nel Veneto e 140 ppm nella Sicilia). L'assimilazione del magnesio sul suolo calcareo-marnoso della Sicilia è superiore a quella su suolo argilloso costituito da sedimenti terrigeni della pianura alluvionale del Veneto per cui possiamo classificarlo in classe B;

- Bario: il tenore nei due suoli e vini sono dello stesso ordine, 270 ppm e 240 ppm rispettivamente per Veneto e Sicilia, 0,06 e 0,07 ppm per Veneto e Sicilia, il Bario, infatti è inseribile in classe C;
- Stronzio: la differenza 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), contrariamente agli altri metalli l'assimilazione dello Stronzio nel suolo di natura argillosa è migliore rispetto al suolo di natura calcarea della Sicilia, per questo lo abbiamo inserito in classe D;
- Calcio: il tenore di Calcio significativamente differente nei suoli (14000 ppm nel Veneto e 150000 ppm nella Sicilia) si riflette solo parzialmente sui vini (64 ppm nel Veneto e 70 ppm nella Sicilia). Come per il Rubidio, anche il Calcio non può essere utilizzato per la tracciabilità poiché c'è la possibilità che la pianta si saturi e quindi non lo assimili anche se disponibile.

I metalli alcalino-terrosi, Magnesio e Stronzio, rappresentano con queste analisi dei buoni candidati a marker ma in misura minore rispetto al Sodio.

Il comportamento dei metalli di transizione è molto simile tra loro: la concentrazione di Ferro, Manganese, Cobalto, Cromo, Ittrio e Rame nel suolo siciliano è sistematicamente 2-3 volte inferiore rispetto la concentrazione nel suolo veneto, mentre il tenore di questi metalli nel vino siciliano è sistematicamente 3 volte superiore rispetto al vino veneto, per questo i 6 metalli sono di classe A. Tale tendenza è meno evidente per il Nichel, il Vanadio e lo Zinco che ricadono invece in classe B.

Il Ferro, il Manganese, il Cobalto, il Cromo, l'Ittrio e il Rame sono stati da noi candidati principali marker geochimici perché essendo molto mobili e quindi si concentrano nelle piante, meno il Nichel, il Vanadio e lo Zinco.

I metalli di post-transizione (Alluminio e Piombo) hanno maggiore concentrazione nei suoli veneti (rispettivamente 83500 ppm e 45 ppm) rispetto ai suoli siciliani (65000 ppm e 18 ppm).

Il Cerio, il Lantanio e il Neodimio presentano una maggiore concentrazione nei vini siciliani rispetto a quelli veneti secondo la nostra classificazione sono inseribili in classe A.

Il Nero D'Avola può essere marcato attraverso il Na, Fe, Mn, Co, Cr, Y, Cu, Al e Pb e infine le Terre Rare, Ce e Nd. Tali marker attraverso spider diagram consentono di definire l'impronta geochimica del cultivar.

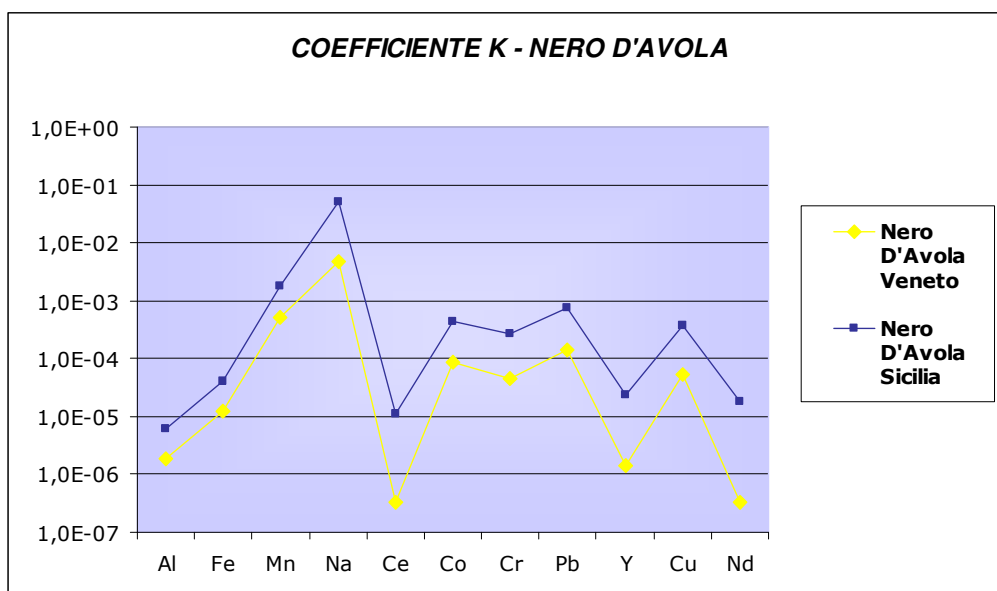


Fig. 4.22 – Trend del fattore K per i metalli candidati a marker geochimici riferiti al vino Nero D'Avola del Veneto (giallo) e della Sicilia (blu).

Come si può vedere dalla Fig. 4.22, l'assimilazione dei metalli candidati a marker geochimici nel suolo Siciliano è decisamente superiore rispetto all' assimilazione nel suolo veneto.

### Refosco

Anche per il Refosco sono stati analizzati i valori di concentrazione assoluta (ppm) e i valori di K, che riflettono una reale discriminazione di assimilazione dell'elemento al variare del suolo verso la pianta.

Elemento	$R_{SS}$	$R_{VV}$	$R_{VV}/R_{SS}$	Esito
Al	1,10	1,36	1,24	C
Fe	0,36	0,77	2,10	B
Mn	0,40	0,62	1,55	B
Mg	0,20	1,20	6,00	A
Ba	0,54	0,52	0,95	C
Na	0,65	3,77	5,82	A
K	2,18	2,76	1,26	C
Ca	1,57	0,69	0,44	D
Ce	0,44	2,61	5,89	A
Co	0,19	0,74	3,86	A
Cr	0,30	0,66	2,24	B
La	0,65	-	-	-
Nb	0,24	-	-	-
Ni	0,26	0,91*	3,45	-
Pb	0,92	0,74	0,80	C
Rb	1,90	1,24	0,65	D
Sr	1,65	3,46	2,10	B
V	0,60	0,75	1,24	C

Y	0,61	9,98	16,38	A
Zn	0,40	0,54	1,37	C
Zr	0,49			-
Cu	0,53	0,20	0,37	D
Ga	0,49	1,89	3,89	A
Nd	0,36	8,27	23,12	A

\* Quando la concentrazione nei due vini è comparabile ( $\approx 1$ ) l'informazione sulla mobilità si perde poiché c'è la possibilità che la pianta sia satura e non accetti più quel metallo.

Tab.4.9 Classi di appartenenza di ciascun elemento riferito al confronto del vino Refosco tra Sicilia e Veneto

La stessa elaborazione adottata per il Nero D'Avola ha permesso di individuare gli elementi che rappresentano i migliori marker geochimici nel Refosco (Tab. 4.9): Magnesio, Sodio, Cerio, Cobalto, Ittrio, Gallio e Neodimio. Buoni candidati sono anche il Ferro, il Manganese, il Cromo, il Rubidio e lo Stronzio.

L'andamento del coefficiente di assimilazione K per i metalli candidati mostra la buona correlazione per questo cultivar nei due suoli.

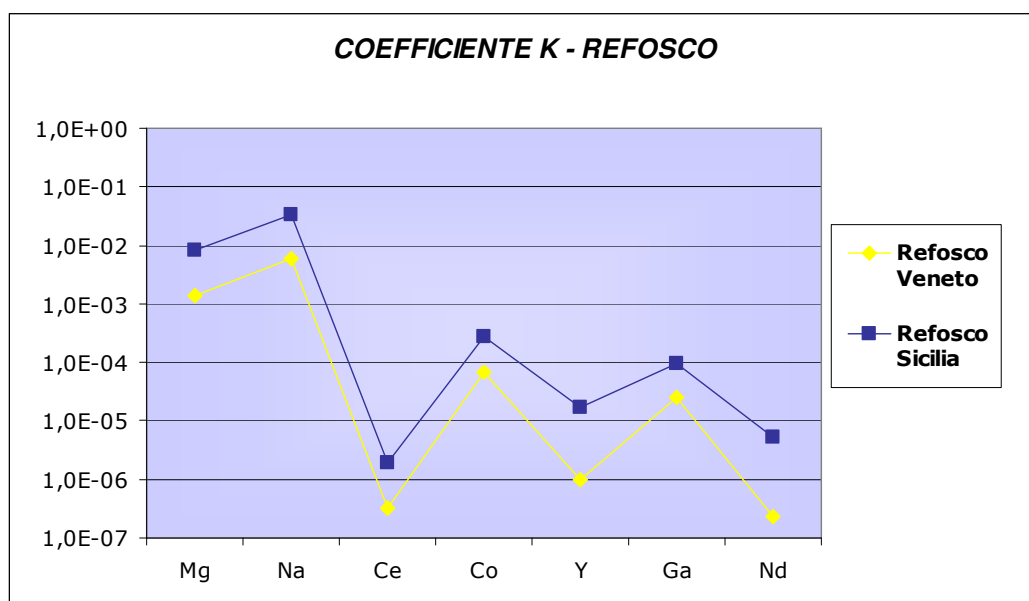


Fig. 4.23 Trend del fattore K per i metalli candidati a marker geochimici riferiti al vino Refosco del Veneto (giallo) e della Sicilia (blu).

Nonostante il suolo calcareo-marnoso della Sicilia sia caratterizzato da una maggiore assimilazione dei metalli da parte della pianta, per il Refosco, a differenza del Nero D'Avola, l'Alluminio, il Ferro, il Manganese, il Piombo, il Vanadio e il Rame non sono candidabili ad essere discriminanti per la tracciabilità. Mentre lo sono il Magnesio e il Gallio.

## *Fiano*

Elemento	R <sub>SS</sub> '	R <sub>VV</sub> '	R <sub>VV</sub> /R <sub>SS</sub> '	Esito
Al	1,61	1,36	0,84	C
Fe	1,65	3,49	2,12	B
Mn	0,99	0,92*	0,93	C
Mg	0,16	2,56	15,53	A
Ba	1,61	1,08*	0,67	C
Na	1,31	1,97	1,51	B
K	1,45	3,62	2,50	B
Ca	0,97	0,98*	1,02	C
Ce	2,55	10,53	4,12	A
Co	2,00	1,72	0,86	C
Cr	2,16	7,25	3,35	A
La	2,12	9,88	4,67	A
Nb	3,17	1,56	0,49	D
Ni	1,42	3,47	2,44	B
Pb	1,37	3,53	2,58	B
Rb	1,78	0,40	0,23	E
Sr	2,88	1,77	0,62	D
V	2,05	17,29	8,43	A
Y	1,66	7,90	4,77	A
Zn	1,42	0,79	0,56	D
Zr	2,27			-
Cu	0,42	0,13	0,30	E
Ga	2,21			-
Nd	1,86	26,20	14,12	A

\* Quando la concentrazione nei due vini è comparabile ( $\approx 1$ ) l'informazione sulla mobilità si perde poiché c'è la possibilità che la pianta sia saturata e non accetti più quel metallo.

Tab.4.10 *Classi di appartenenza di ciascun elemento riferito al confronto del vino Fiano tra Sicilia e Veneto*

Per il Fiano gli elementi candidati ad ottimi marker geochimici sono: il Magnesio, il Cerio, il Cromo, il Lantanio, il Vanadio, L'Ittrio e il Neodimio perché sono molto più assimilabili nel suolo calcareo della Sicilia che nel suolo ricco di conglomerati ghiaiosi sabbiosi del Veneto, mentre il Rubidio e il Rame sono molto più mobili e quindi assimilabili nel suolo veneto che in quello siciliano.

Gli altri elementi, ad esclusione dell'Alluminio, del Manganese, del Bario e del Cobalto, possono essere candidati a buoni marker geochimici.



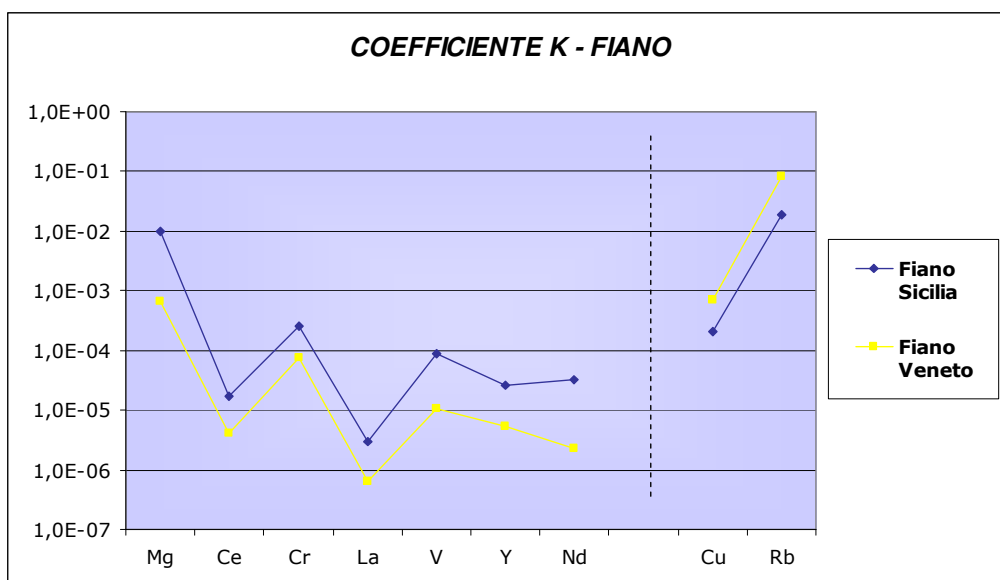


Fig. 4.24 Trend del fattore K per i metalli candidati a marker geochimici riferiti al vino Fiano del Veneto (giallo) e della Sicilia (blu).

Dal grafico è evidente l'ottima correlazione dello stesso cultivar nei due suoli e in particolare la maggiore assimilazione nel suolo siciliano rispetto quello veneto.

### Verdicchio

Elemento	$R_{SS}$	$R_{VV}$	$R_{VV}/R_{SS}$	Esito
Al	0,64	0,77	1,20	C
Fe	0,27	1,00	3,72	A
Mn	0,33	0,60	1,78	C
Mg	0,36	1,73	4,87	A
Ba	0,51	0,86	1,68	B
Na	0,18	1,95	10,64	A
K	1,12	2,76	2,47	B
Ca	3,99	1,34	0,34	D
Ce	0,45	3,59	7,94	A
Co	0,13	0,89	6,61	A
Cr	0,22	5,88	26,81	A
La	0,75	-	-	-
Nb	0,18	1,75	9,70	A
Ni	0,28	2,72	9,86	A
Pb	1,57	5,03	3,20	A
Rb	1,38	1,70	1,23	C
Sr	1,08	2,40	2,21	B
V	0,49	1,64	3,35	A
Y	0,47	1,94	4,12	A
Zn	0,32	0,90	2,82	B
Zr	0,32	0,35	1,08	C
Cu	0,66	0,86	1,29	C
Ga	0,30			
Nd	0,29	7,35	25,18	A

\* Quando la concentrazione nei due vini è comparabile ( $\approx 1$ ) l'informazione sulla mobilità si perde poiché c'è la possibilità che la pianta sia saturata e non accetti più quel metallo.

Tab.4.11 Classi di appartenenza riferito al confronto del vino Verdicchio tra Sicilia e Veneto

Per il Verdicchio i metalli candidati ad ottimi marker geochimici sono: il Ferro, il Magnesio, il Sodio, il Cerio, il Cobalto, il Cromo, il Niobio, il Nichel, il Piombo, il Vanadio, l’Ittrio e il Neodimio (Tab. 4.11).

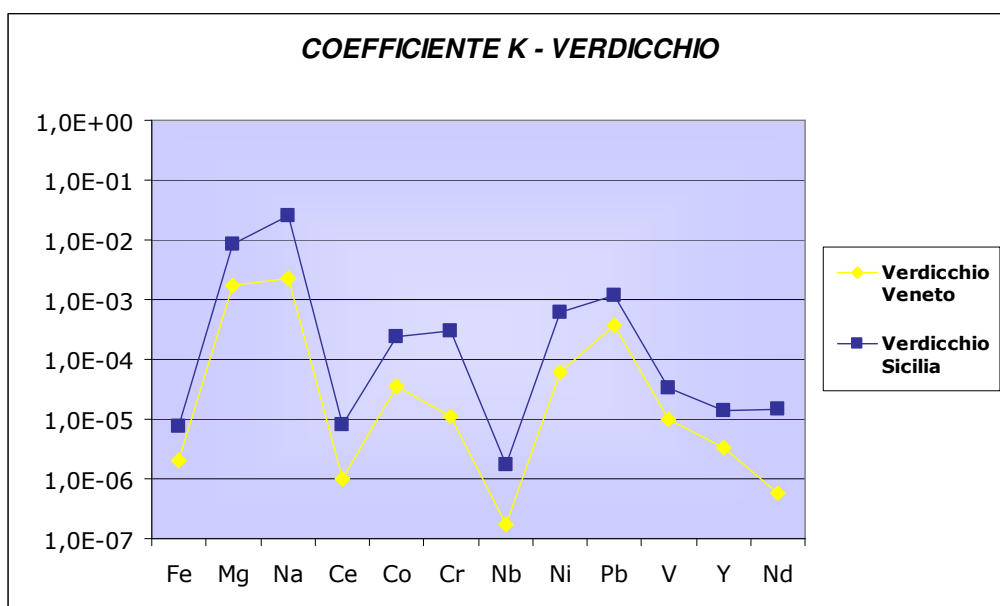


Fig. 4.25 – Trend del fattore K per i metalli candidati a marker geochimici riferiti al vino Verdicchio del Veneto (giallo) e della Sicilia (blu).

Attraverso l’analisi delle 4 varietà di vino è stato possibile vedere come varia l’assimilazione di ogni singolo elemento al variare della tipologia di suolo.

Per tutte le varietà indagate, gli elementi più assimilabili nei suoli siciliani di natura calcarea-marnosa sono il Cerio, l’Ittrio e il Neodimio poiché appartengono alla classe A.

Il Magnesio, il Sodio, il Cobalto e il Cromo appartengono alla classe A per 3 varietà su 4, a seguire il Ferro, il Piombo e il Rame con 2 varietà su 4.

### 4.3.6 Confronto Veneto-Marche

Come il precedente confronto, partendo dai valori di concentrazione assoluta (ppm) si possono individuare quei valori di K che riflettono una reale discriminazione di mobilità del metallo al variare del suolo.

Nel confronto tra due mosti prodotti su due suoli differenti, se effettuiamo per ogni metallo il rapporto in ppm tra i suoli  $R_{SS}$  (rapporto tra il suolo marchigiano e quello veneto) e successivamente tra i mosti  $R_{MM}$  (rapporto tra il mosto marchigiano e quello veneto) è possibile definire delle classi di mobilità:

- 1) A se  $R_{VV}/R_{SS} > 3,0$  (Assimilazione molto elevata nel suolo argilloso-marnoso delle Marche rispetto quello veneto);
- 2) B se  $1,5 < R_{VV}/R_{SS} < 3,0$  (Assimilazione elevata nel suolo marchigiano rispetto quello veneto);
- 3) C se  $0,67 < R_{VV}/R_{SS} < 1,50$  (l'assimilazione nei due suoli è comparabile);
- 4) D se  $0,33 < R_{VV}/R_{SS} < 0,67$  (Elevata assimilazione nel suolo veneto rispetto quello marchigiano);
- 5) E se  $R_{VV}/R_{SS} < 0,33$  (Assimilazione molto elevata nel suolo veneto rispetto a quello marchigiano).

### **Nero D'Avola**

Oltre al vino è possibile confrontare anche il residuo solido delle due regioni estrapolato dall'acino d'uva. In questo caso è stato introdotto il parametro  $R_{PP}$  che rappresenta il rapporto tra il succo (o polpa) del campione marchigiano e quello del campione veneto.

Elemento	$R_{SS}$	$R_{MM}$	$R_{MM}/R_{SS}$	Esito	$R_{PP}$	$R_{PP}/R_{SS}$	Esito
Al	0,67	4,12	6,17	A	0,69	1,03	C
Fe	0,56	0,97*	1,71	B	0,66	1,18	C
Mn	0,61	1,92	3,13	A	1,44	2,35	B
Mg	1,39	1,22	0,88	C	1,27	0,91	C
Ba	1,58	2,93	1,86	B	3,61	2,29	B
Na	1,36	6,56	4,82	A	2,14	1,57	B
K	1,36	1,02*	0,75	C	1,26	0,93	C
Ca	10,74	1,60	0,15	E	0,99*	0,09	E*
Ce	1,34	2,00	1,49	C	0,98*	0,73	C*
Co	1,60	0,89	0,55	D	0,63	0,39	D
Cr	1,52	0,26	0,17	E	1,52	1,00	C
La	1,56	23,65	15,20	A	0,92*	0,59	D*
Nb	2,60	0,95*	0,37	D	-	-	-
Ni	5,37	1,94	0,36	D	0,94*	0,18	E*
Pb	0,42	0,97*	2,31	B	1,01*	2,40	B*
Rb	0,29	0,17	0,59	D	0,14	0,50	D
Sr	5,32	10,69	2,01	B	8,47	1,59	B
V	1,35	1,79	1,32	C	1,41	1,04	C
Y	0,91	1,84	2,02	B	1,45	1,59	B
Zn	1,33	1,25	0,94	C	0,62	0,47	D
Zr	0,75	-	-	-	-	-	-
Cu	1,04	0,45	0,44	D	0,56	0,54	D
Ga	1,11	1,98	1,79	B	3,02	2,73	B
Nd	1,44	2,09	1,46	C	0,94*	0,66	D*

\* Quando la concentrazione nei due vini è comparabile ( $\approx 1$ ) l'informazione sulla mobilità si perde poiché c'è la possibilità che la pianta sia satura e non assimili più quell'elemento.

Tab.4.12 *Classi di appartenenza di ciascun elemento riferito al confronto del mostodel Nero D'Avola tra Marche e Veneto e del succo d'uva del Nero D'Avola tra Marche e Veneto.*

Nel confronto tra, a differenza del confronto tra Sicilia e Veneto, ci sono molti meno metalli candidati a marker geochimici.

Gli elementi candidati a marker geochimici, nel confronto i vini marchigiani e quelli veneti, sono l'Alluminio, il Manganese, il Sodio, il Cromo e il Lantanio.

A differenza del confronto tra Sicilia e Veneto, ci sono meno metalli candidabili.

Ci sono, invece, molti metalli la cui assimilazione è dello stesso ordine di grandezza: Magnesio, Potassio, Cerio, Vanadio, Zinco e Neodimio.

I valori ottenuti per il succo d'uva si discostano da quelli ottenuti per il mosto per 2 motivi fondamentali: il succo d'uva, poiché ottenuto da un singolo grappolo d'uva, non rappresenta un campione rappresentativo della varietà di Nero D'Avola prodotta su quel suolo, in secondo luogo perché il mosto è il risultato di un processo durante il quale succo e residuo solido sono a stretto contatto, mentre nel caso affrontato in questo lavoro il l'acino d'uva è stato separato in succo e residuo solido, facendo emergere così un forte frazionamento tra le due matrici, alcuni metalli "prediligono" il succo altri il residuo solido.

Di seguito è riportato l'andamento dei metalli considerati dei marker geochimici per il mosto.

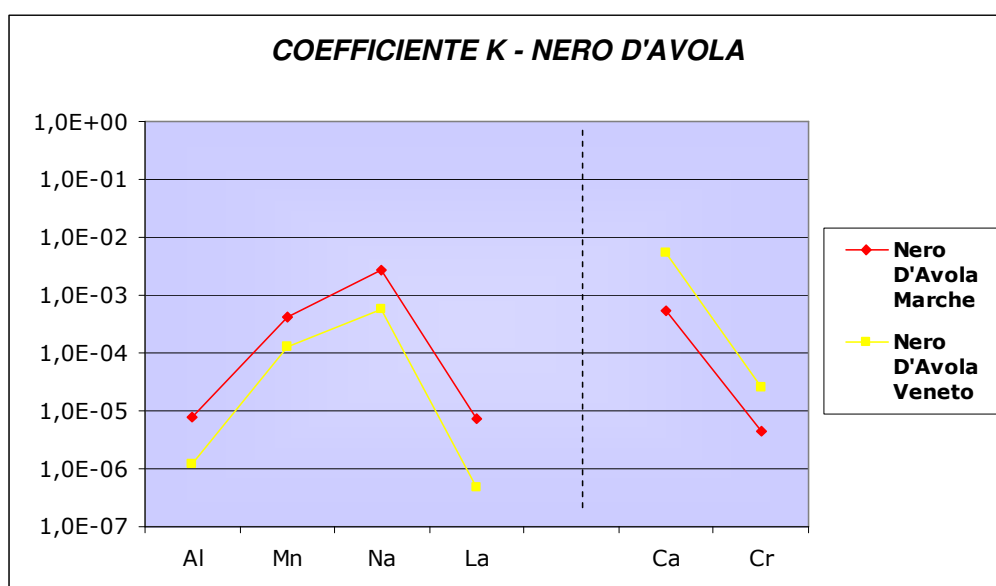


Fig. 4.26 – Trend del fattore K per i metalli candidati a marker geochimici riferiti al mosto del Nero D'Avola del Veneto (giallo) e delle Marche (rosso).

Dal grafico risulta evidente la maggiore assimilazione dei metalli individuati nel suolo argilloso-marnoso marchigiano rispetto quello argilloso caratterizzato da sedimenti terrigeni ricchi in carbonati della pianura alluvionale, così come si vede l'inversione di tendenza nel caso del cromo, la cui assimilazione è maggiore per il suolo Veneto.

## Verdicchio

Elemento	R <sub>SS'</sub>	R <sub>MM'</sub>	R <sub>MM'</sub> / R <sub>SS'</sub>	Esito
Al	0,59	0,88	1,5	B
Fe	0,26	0,35	1,4	C
Mn	0,59	0,16	0,3	E
Mg	0,47	0,75	1,6	B
Ba	0,62	0,66	1,1	C
Na	0,46	1,45	3,1	A
K	1,40	0,87	0,6	D
Ca	3,84	1,01*	0,3	E*
Ce	0,75	0,11	0,1	E
Co	0,46	0,40	0,9	C
Cr	0,52	0,67	1,3	C
La	0,69	0,14	0,2	E
Nb	0,31	0,47	1,6	B
Ni	0,20	0,68	3,4	A
Pb	4,26	0,83	0,2	E
Rb	2,73	6,42	2,4	B
Sr	0,10	0,62	6,1	A
V	0,67	0,19	0,3	E
Y	0,90	0,17	0,2	E
Zn	0,65	0,56	0,9	C
Zr	0,93	0,64	0,7	C
Cu	1,29	0,38	0,3	E
Ga	0,59	0,69	1,2	C
Nd	0,58	0,10	0,2	E

\* Quando la concentrazione nei due vini è comparabile ( $\approx 1$ ) l'informazione sulla mobilità si perde poiché c'è la possibilità che la pianta sia saturata e non accetti più quel metallo.

Tab.4.13 Classi di appartenenza di ciascun elemento riferito al confronto del mosto del Verdicchio marchigiano e quello veneto.

Per il mosto del Verdicchio i migliori candidati a marker geochimici sono: il Manganese, il Sodio, il Cerio, il Lantanio, il Piombo, lo Stronzio, il Vanadio, l'Ittrio e il Neodimio.

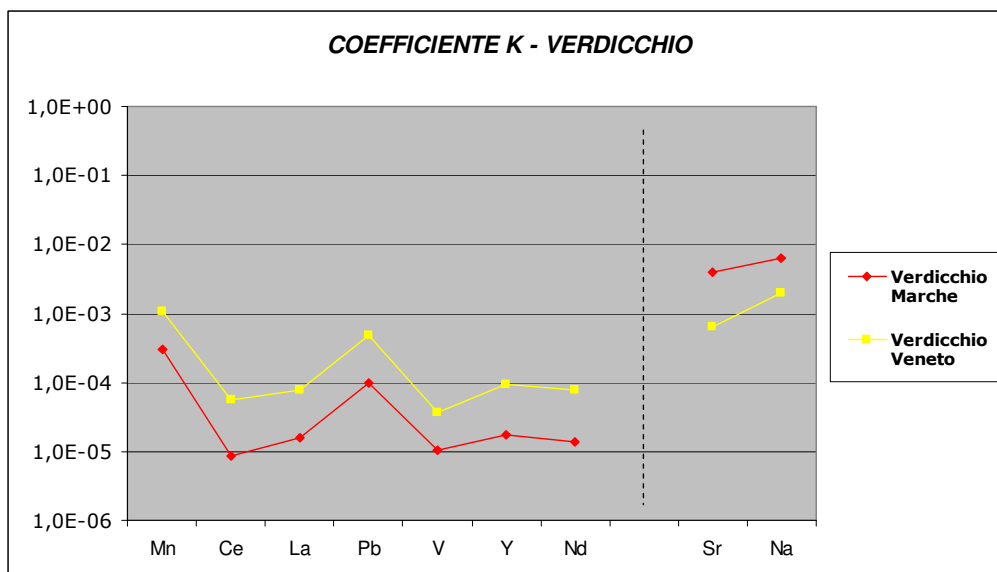


Fig. 4.27 Trend del fattore K per i metalli candidati a marker geochimici riferiti al mosto Verdicchio del Veneto (giallo) e delle Marche (rosso).

La tendenza generale dei metalli selezionati è una minore assimilazione nei suoli argillosi-marnosi, ad esclusione del Sodio e dello Stronzio.

### **Refosco**

Per il Refosco purtroppo non c'è tutto il set di dati disponibile come nei casi precedenti ma solo 6 elementi. Per questa varietà, a differenza del Nero D'Avola, abbiamo confrontato i valori dei mosti con i valori riscontrati nel residuo solido, introducendo così il nuovo parametro denominato  $R_{RR'}$  che non è altro che il rapporto tra il residuo solido del campione marchigiano e quello veneto.

Elemento	$R_{SS'}$	$R_{MM'}$	$R_{MM'}/R_{SS'}$	Esito	$R_{RR'}$	$R_{RR'}/R_{SS'}$	Esito
Ce	0,99	0,52	0,5	D	0,48	0,48	D
La	0,93	0,36	0,4	D	0,96	1,03	C
Rb	1,28	0,06	0,0	E	0,09	0,07	E
Sr	1,85	10,42	5,6	A	7,39	4,00	A
Y	1,21	1,00*	0,8	C	1,19	0,98	C
Nd	1,19	0,65	0,5	D	0,39	0,32	E

\* Quando la concentrazione nei due vini è comparabile ( $\approx 1$ ) l'informazione sulla mobilità si perde poiché c'è la possibilità che la pianta sia satura e non accetti più quel metallo.

Tab.4.14 *Classi di appartenenza del mosto e del residuo solido nel confronto tra Refosco marchigiano e quello veneto.*

Come per il succo, anche per il residuo solido è necessario considerare i problemi legati all'omogeneità e al frazionamento, nonostante ciò è interessante osservare gli stessi risultati ottenuti per Rubidio e Stronzio.

#### **4.3.7 Analisi Tecniche Isotopiche**

Sui campioni di vino provenienti dalle 3 regioni di interesse sono state eseguite analisi in IRMS. I risultati ottenuti sono stati quindi confrontati con i valori presenti sulla banca dati (cfr § 3.1.1).

E' necessario precisare che la banca dati, a causa delle variazioni climatiche, viene aggiornata annualmente.

VINI	Ti. Alc. Vol. eff. (%)	D/H I (ppm)	D/H II (ppm)	R	13C/12C (‰ vs PDB)	18O/16O (‰ vs SMOW)
Verdicchio Veneto 2007	14,01	103,13	131,32	2,548	-26,09	5,38
Refosco Veneto 2007	13,68	102,05	131,94	2,584	-28,94	5,37
Nero D'Avola Veneto 2007	11,77	102,76	130,03	2,532	-27,67	4,08
Fiano Veneto 2007	13,12	101,77	130,31	2,583	-27,36	3,98

Verdicchio della Sicilia 2006	11,00	106,94	133,51	2,5044	-24,15	10,14
Refosco della Sicilia 2006	13,81	106,98	136,12	2,5447	-24,01	9,68
Nero D'Avola della Sicilia 2006	13,33	106,93	136,05	2,5446	-23,97	9,76
Fiano della Sicilia 2006	14,23	105,63	134,59	2,5483	-23,77	9,38

Verdicchio del Veneto 2009 <sup>*(1)</sup>	12,01	102,46	127,16	2,4821	-26,23	6,07
Refosco del Veneto 2009 <sup>*(1)</sup>	11,31	102,70	127,49	2,4907	-29,80	2,28
Nero D'Avola del Veneto 2009 <sup>*(1)</sup>	12,09	103,92	131,61	2,5329	-27,96	2,85
Fiano del Veneto 2009 <sup>*(1)</sup>	13,14	102,43	126,46	2,4693	-28,79	5,15

Verdicchio delle Marche 2009 <sup>*(2)</sup>	11,67	102,14	127,72	2,5000	-	5,59
Refosco delle Marche 2009 <sup>*(2)</sup>	11,51	102,69	131,86	2,5681	-	4,23
Nero D'Avola delle Marche 2009 <sup>*(2)</sup>	11,76	102,17	127,86	2,5029	-	3,53
Fiano delle Marche 2009 <sup>*(2)</sup>	14,10	101,39	125,99	2,4852	-28,12	4,85

<sup>\*(1)</sup> Il vino veneto del 2009 è stato ammostato in cantina e successivamente preparato in laboratorio.

<sup>\*(2)</sup> Il vino marchigiano del 2009 è stato ammostato e preparato in laboratorio

Tabella 4.15 . Risultati delle analisi in IRMS eseguite sui campioni di vino

Tutti i valori riportati in Tabella 4.15 sono stati confrontati con il valore del campione campione di riferimento dello stesso anno. I valori rientrano nel range di interesse della banca dati dell'anno di riferimento.

Le differenze esistenti in ossigeno tra campioni della stessa regione, nella fattispecie il Veneto, sono riconducibili all'annata di produzione differente (2007 e 2009) e al processo di produzione differente, nel caso particolare del 2009 possono insorgere problemi di uniformità poiché ottenuti a partire da campioni d'uva.

Dai risultati è possibile discriminare chiaramente il vino veneto da quello siciliano poiché esistono importanti differenze climatiche che si ripercuotono sul prodotto. Il clima delle Marche, invece, è simile a quello veneto e per questo la capacità di discriminare questi due vini è molto più ridotta; dai risultati ottenuti non è possibile definire le due provenienze.

#### 4.4 Miele

Sono stati prelevati e analizzati in ICP-MS 29 campioni di miele con il supporto del CRA

proveniente da tutta Italia: otto dall'Emilia Romagna, quattro dalla Lombardia e dalla Sardegna, tre dalla Valle D'Aosta e dal Friuli Venezia Giulia, due dalla Puglia e dalla Toscana, uno dal Veneto, dal Piemonte e dall'Abruzzo. Le varietà botaniche analizzate sono state l'acacia, il castagno, il millefiori, il tarassaco, meno il tiglio, il cardo, il rosmarino, l'asfodelo, il corbezzolo, l'ailanto e gli agrumi. Nell'Appendice C sono riportate le descrizioni dettagliate dei campioni e tutti i valori ottenuti in ICP-MS.



Fig.4.28 Provenienza dei mieli forniti dal CRA

In aggiunta, grazie alla collaborazione con un apicoltore, sono state analizzati tre campioni di miele, provenienti dalla provincia di Salerno e un dalla provincia di Matera.

Per i tre campioni provenienti dalla provincia di Salerno sono stati prelevati anche i suoli relativi ai siti di produzione.

#### 4.4.1 Confronto mieli

In base alle informazioni e alle analisi eseguite, è necessario diversificare l'elaborazione dei dati: sui campioni forniti dal CRA non è stato possibile eseguire alcun prelievo di suolo, per questo l'unico confronto possibile è tra gli elementi con la concentrazione maggiore (Na, K, Ca, Mg, Fe e Mn) e le zone di provenienza. Sui campioni della Campania, invece, grazie al prelievo dei suoli riferiti ai siti di produzione, è stato possibile calcolare il fattore di assimilazione da parte del miele al variare dei suoli e della specie botanica.



## Concentrazione Metalli Alcalini – Na, K e Rb

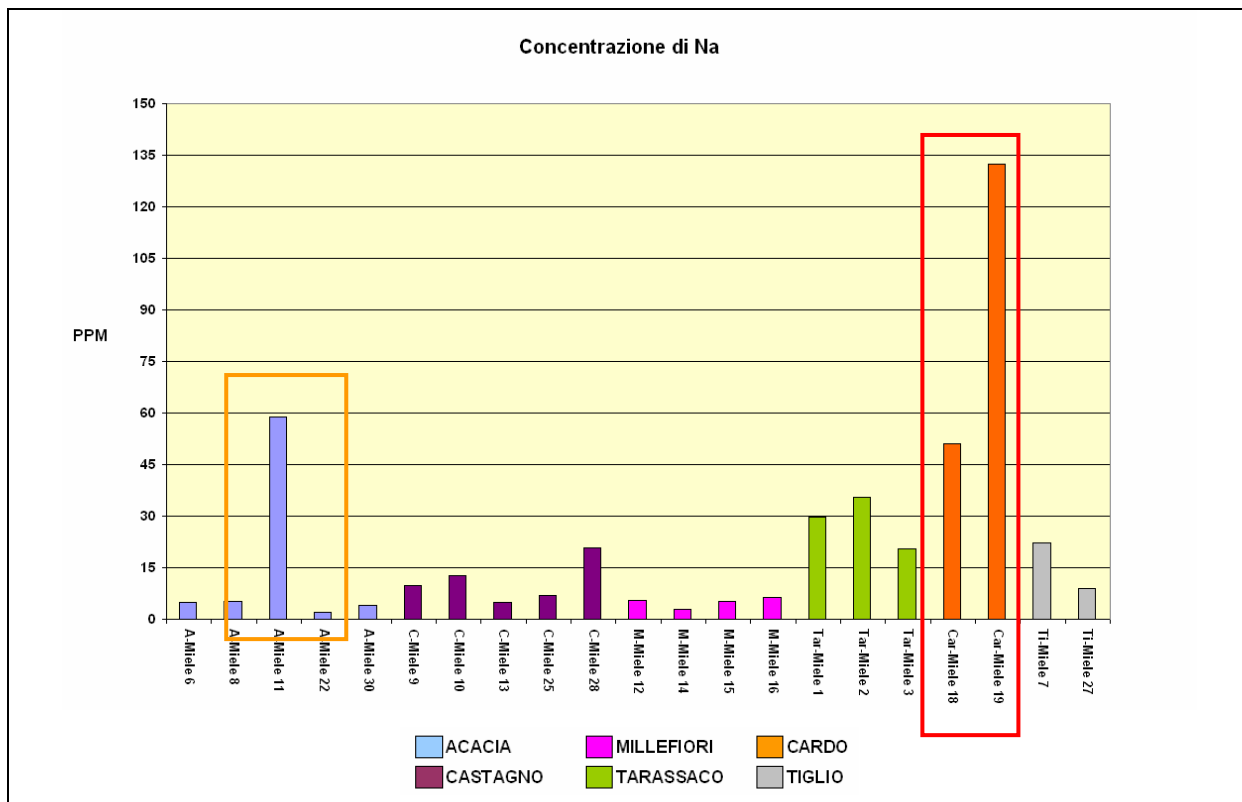


Fig. 4.29 Istogramma delle concentrazioni di Na (ppm) in funzione delle varietà analizzate

La figura riporta le concentrazioni in ppm ottenute per i campioni analizzati. Tutte le varietà, ad esclusione del miele di cardo prodotto in Sardegna, e di un campione di Acacia proveniente da Monselice (PD), presentano bassi tenori di Sodio al di sotto dei 30 ppm.

I campioni di cardo n. 18 e n.19, infatti, provengono rispettivamente da Cagliari e Scano Montiferro (OR), entrambi da zone costiere della Sardegna ricche di Sodio.

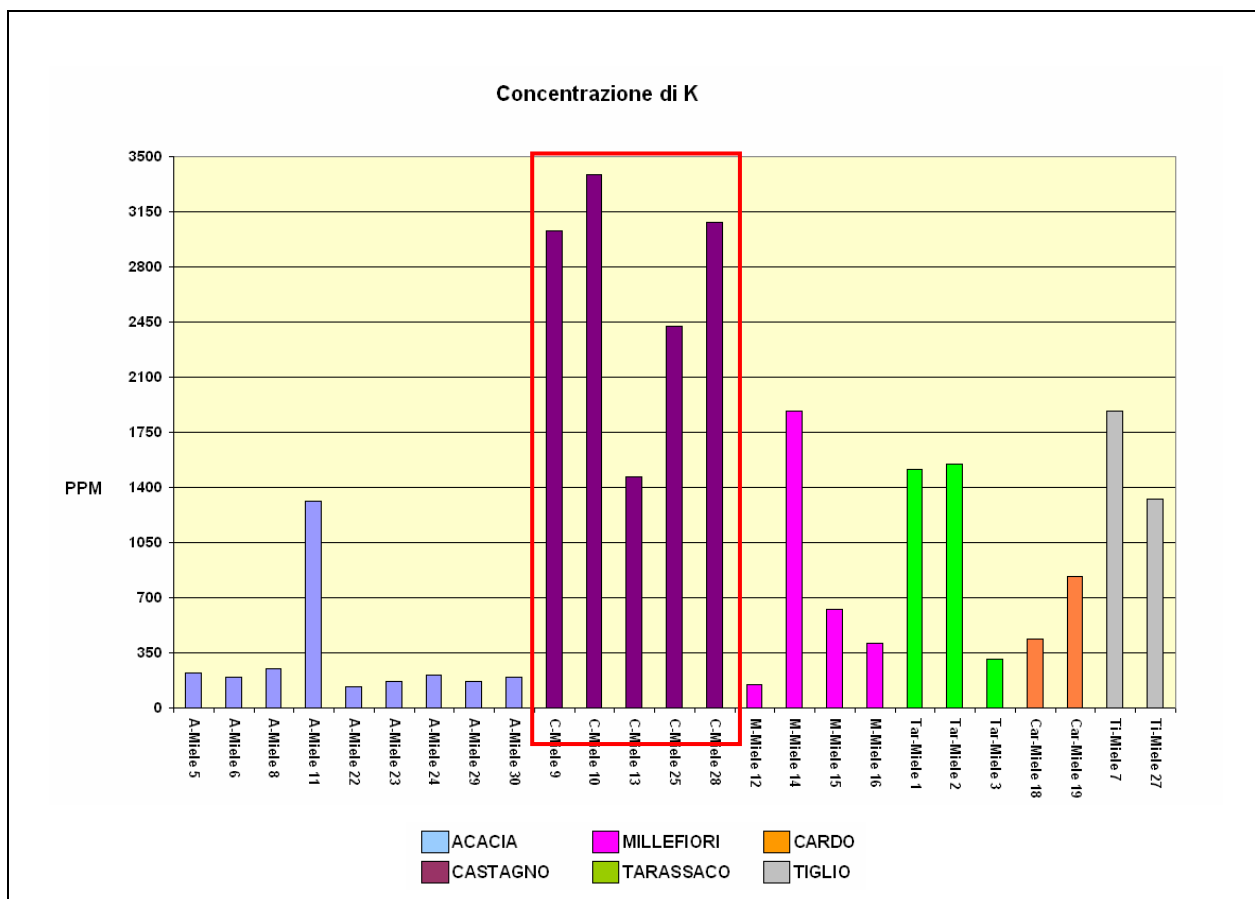


Fig. 4.30 Istogramma delle concentrazioni di K (ppm) in funzione delle varietà analizzate

Il miele di acacia, ad esclusione del campione di Monselice, rappresenta la varietà con la minor capacità di assimilazione di Potassio, con una concentrazione media di 200 ppm, a seguire il cardo con 640 ppm, il millefiori con 770 ppm, il tarassaco con 1120 ppm, il tiglio con 1600 ppm e infine il castagno con una media di Potassio pari a 2680 ppm.

Il castagno è la varietà di miele con il più alto contenuto di sali minerali e in particolare di Potassio, poiché cresce nel sottobosco in prossimità delle piante di felci. Tali piante, infatti, nel loro ciclo vitale mettono a disposizione elevate quantità di questo elemento.

Come per il Potassio, la concentrazione di Rubidio assimilata dal miele di castagno è superiore alle altre varietà botaniche con una media di 11 ppm. Tutti le altre specie mostrano tenori inferiori a 1 ppm.

### ***Concentrazione Metalli Alcalino-Terrosi – Ca, Mg, Sr e Ba***

La concentrazione degli elementi alcalino-terrosi non mostra particolari anomalie.

Ad esclusione del campione proveniente da Monselice, l'acacia è la varietà botanica con la più bassa capacità di assimilazione: 3,6 ppm di Magnesio e 30 ppm di Calcio. Il miele di castagno, invece, è la varietà con la miglior assimilazione per entrambi, rispettivamente 46 e 300 ppm.

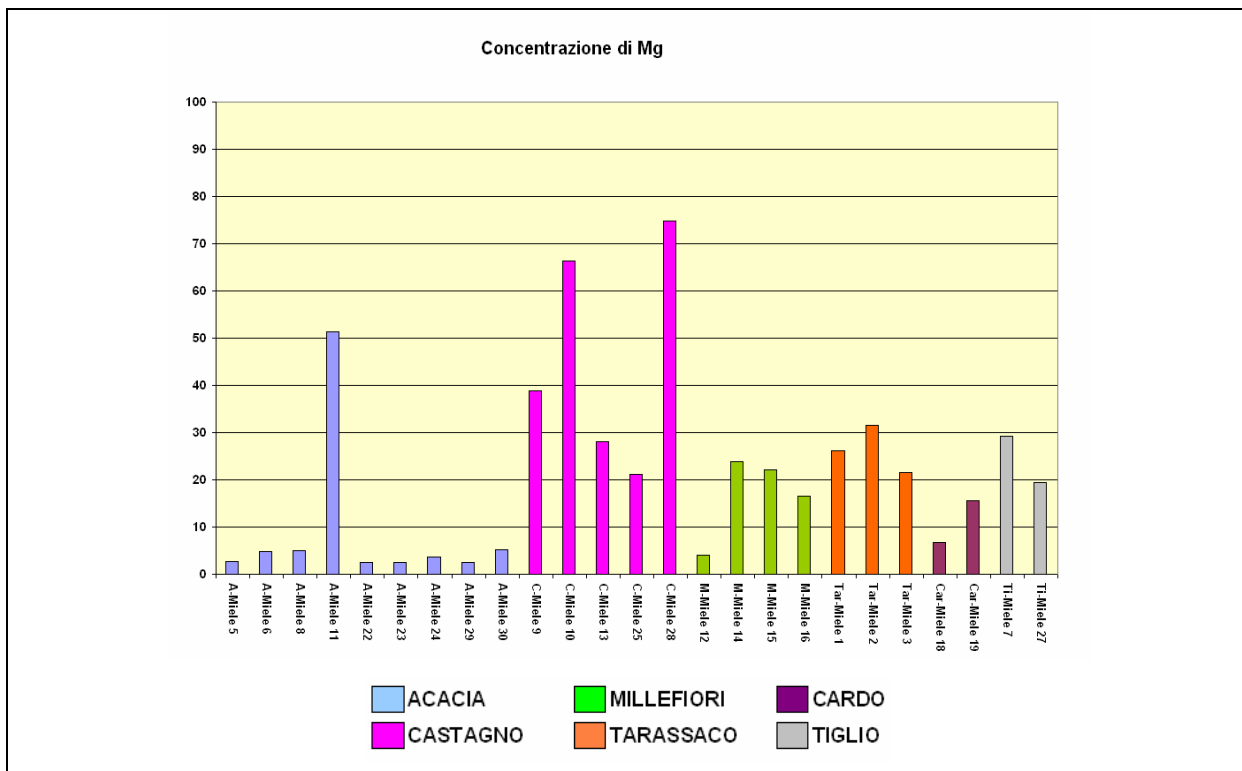


Fig. 4.31 Istogramma delle concentrazioni di Mg (ppm) in funzione delle varietà analizzate

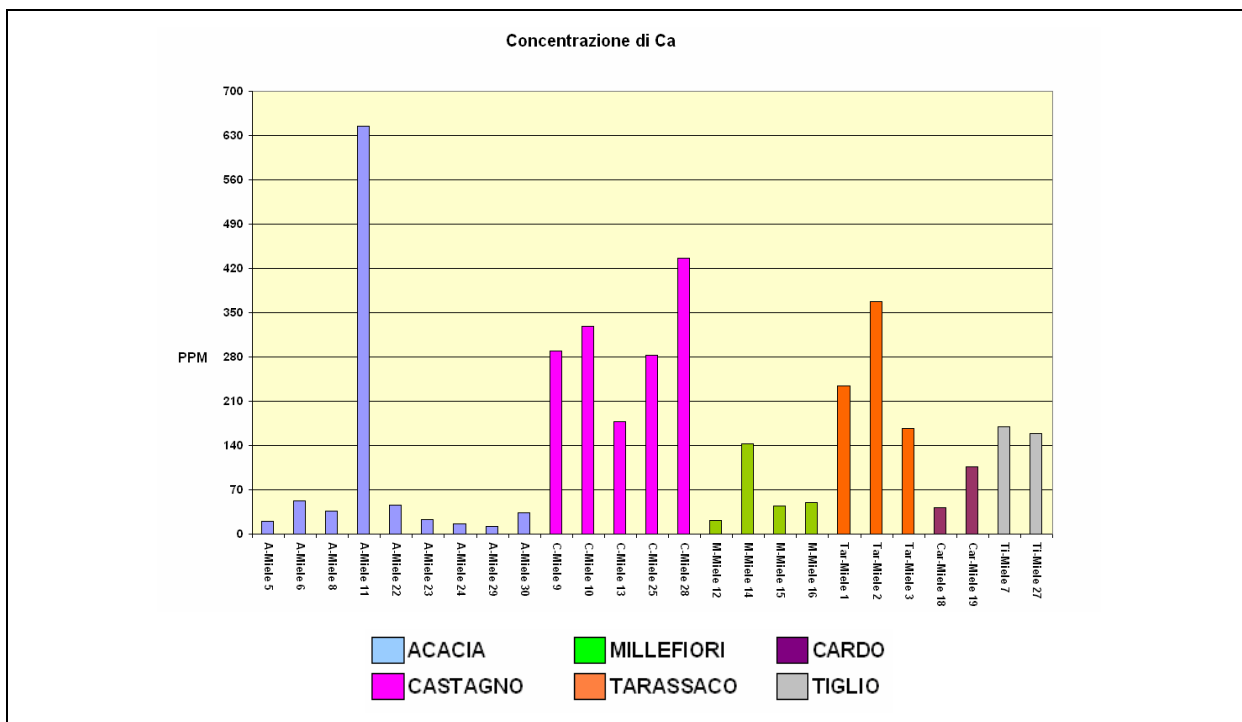


Fig. 4.32 Istogramma delle concentrazioni di Ca (ppm) in funzione delle varietà analizzate

L'analisi dei metalli alcalino-terrosi ha fatto emergere una differenza sostanziale tra le concentrazioni in CaO dei campioni prodotti sull'Appennino Tosco-Emiliano a 700m (Camugnano e Gaggio Montano) e quelli prodotti nella Pianura Padana (prossimità di Reggio

Emilia e Piacenza). Le differenze di concentrazione tra i due campioni sono di un ordine di grandezza, rispettivamente 330 ppm e 30 ppm.

Le concentrazioni maggiori di Stronzio sono state riscontrate nel miele di tarassaco, tiglio e castagno con una media rispettivamente di 171 ppb, 327 ppb e 30 ppm. Le concentrazioni maggiori di bario, invece, sono state riscontrate nel miele di tarassaco e castagno con una media rispettivamente di 170 ppb e 440 ppb.

### Metalli di Transizione - Fe e Mn

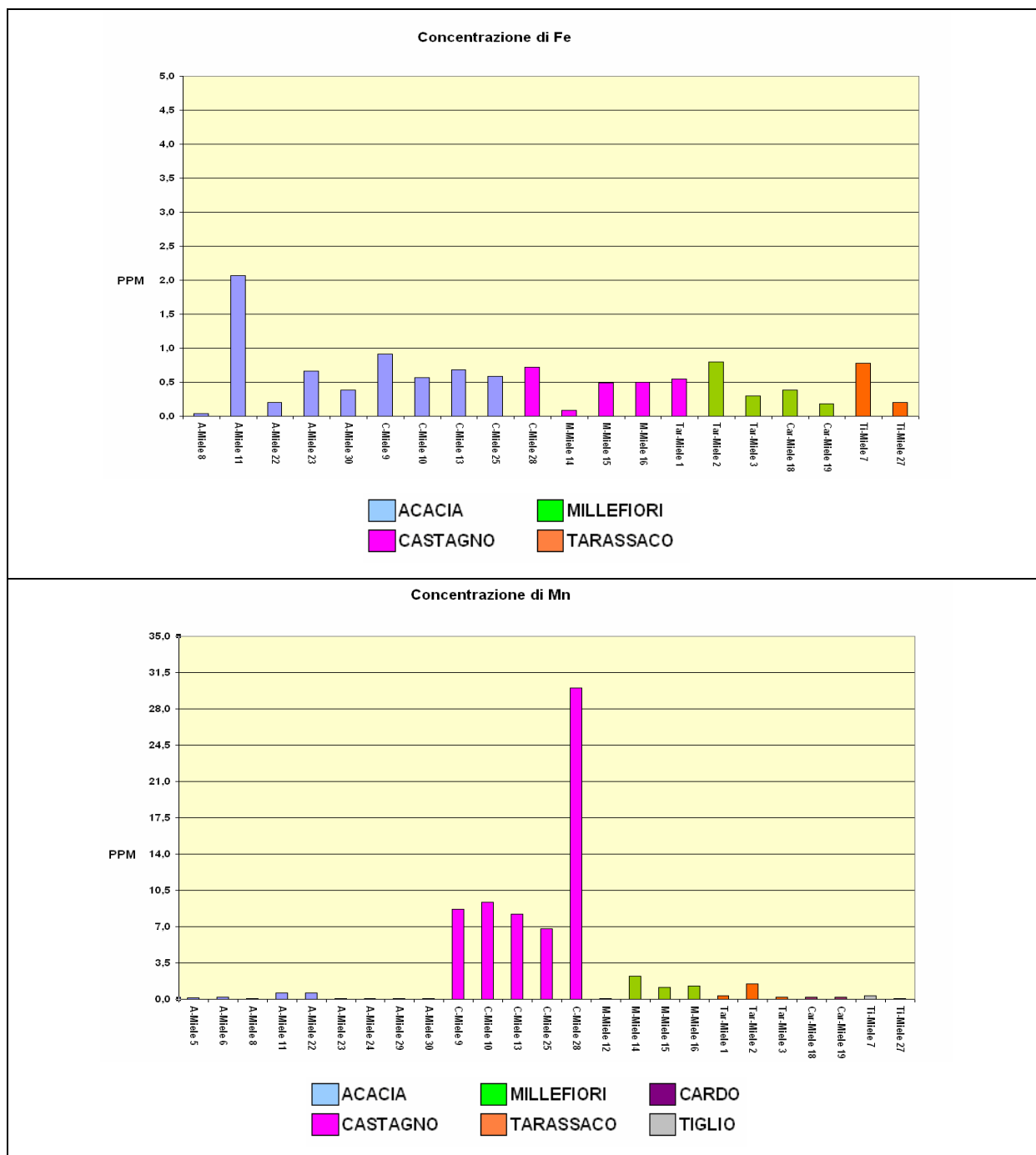


Fig. 4.33 Istogramma delle concentrazioni di Fe e Mn (ppm) in funzione delle varietà analizzate

Mentre la concentrazione di Ferro in tutti i campioni analizzati risulta comparabile (0,5 ppm), la concentrazione di Manganese nel miele di castagno è superiore rispetto le altre varietà. Tale comportamento può essere dovuto a due ragioni fondamentali: la varietà botanica assimila maggiormente il manganese e le zone di produzione sono caratterizzate da suoli residuali.

#### 4.4.2 Miele proveniente dalla Campania

Sono stati analizzati inoltre quattro mieli di diversa origine botanica provenienti da 4 siti differenti: (a) un campione di Eucalipto proveniente da Eboli (SA), (b) un campione di Millefiori proveniente da Castel San Giorgio (SA), (c) un campione di Castagno proveniente da Castiglione dei Genovesi (SA) e infine (d) un campione di Arancio proveniente da Policoro (MT).



Fig. 4.34 Punti di campionamento del suolo riferito ai campioni campani

Le analisi eseguite in XRF hanno permesso di concludere che i suoli provenienti da Castel San Giorgio sono marne argillose ad alto contenuto di alluminio, il suolo proveniente da Eboli sono di tipo calcareo-marnoso con un'alta concentrazione di calcio e infine il campione di Castiglione dei Genovesi è di natura argillosa-marnosa.

#### 4.4.2.1 Sistema suolo-miele

Anche per il miele è stato definito un coefficiente adimensionale K che consente, attraverso la definizione del rapporto tra la concentrazione dell'elemento i nel miele pianta e la concentrazione dell'elemento i nel suolo ( $K=C_{i\text{pianta}}/C_{i\text{suolo}}$ ), di caratterizzare le varietà e riconoscere l'impronta geochimica ereditata dai suoli.

Di seguito sono riportate le concentrazioni assolute dei metalli indagati nei mieli e nei rispettivi suoli (Fig. 4.35), i valori e il *trend* del fattore di assimilazione K delle 3 varietà studiate (Tab. 4.16 e Fig. 4.36).

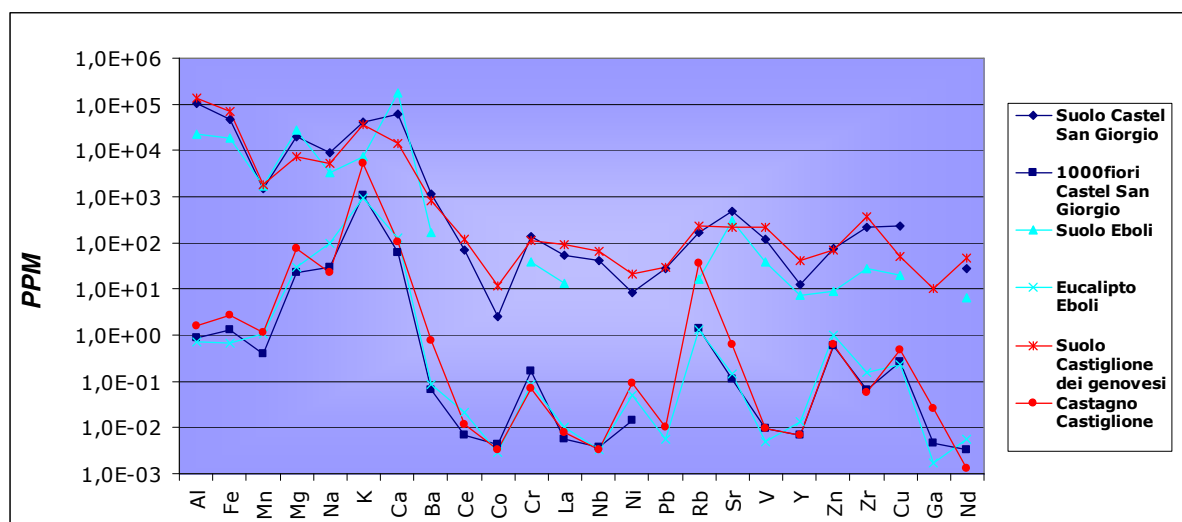


Fig. 4.35 Concentrazione dei metalli indagati nel miele e nei rispettivi suoli

Metallo	Millefiori Castel San Giorgio	Castagno Castiglione dei Genovesi	Eucalipto Eboli
Al	8,2E-06	1,2E-05	3,1E-05
Fe	2,8E-05	3,9E-05	3,6E-05
Mn	2,7E-04	6,2E-04	6,4E-04
Mg	1,1E-03	1,1E-02	1,0E-03
Na	3,3E-03	4,4E-03	3,1E-02
K	2,7E-02	1,4E-01	1,3E-01
Ba	5,9E-05	9,1E-04	5,2E-04
Ce	9,4E-05	9,4E-05	-
Co	1,7E-03	2,8E-04	-
Cr	1,2E-03	6,3E-04	2,2E-03
La	1,1E-04	8,2E-05	8,1E-04
Nb	9,2E-05	5,1E-05	-
Ni	1,7E-03	4,2E-03	-
Pb		3,4E-04	-
Rb	8,0E-03	1,6E-01	8,0E-02
Sr	2,3E-04	3,0E-03	5,0E-04
V	7,8E-05	4,4E-05	1,2E-04
Y	5,4E-04	1,7E-04	1,8E-03

Zn	7,9E-03	9,0E-03	1,1E-01
Zr	3,0E-04	1,5E-04	5,5E-03
Cu	1,1E-03	9,4E-03	1,2E-02
Ga		2,5E-03	-
Nd	1,2E-04	2,7E-05	8,5E-04

Tab.4.16 Classi di appartenenza di ciascun elemento riferito al confronto del miele Millefiori, Eucalipto e Castagno

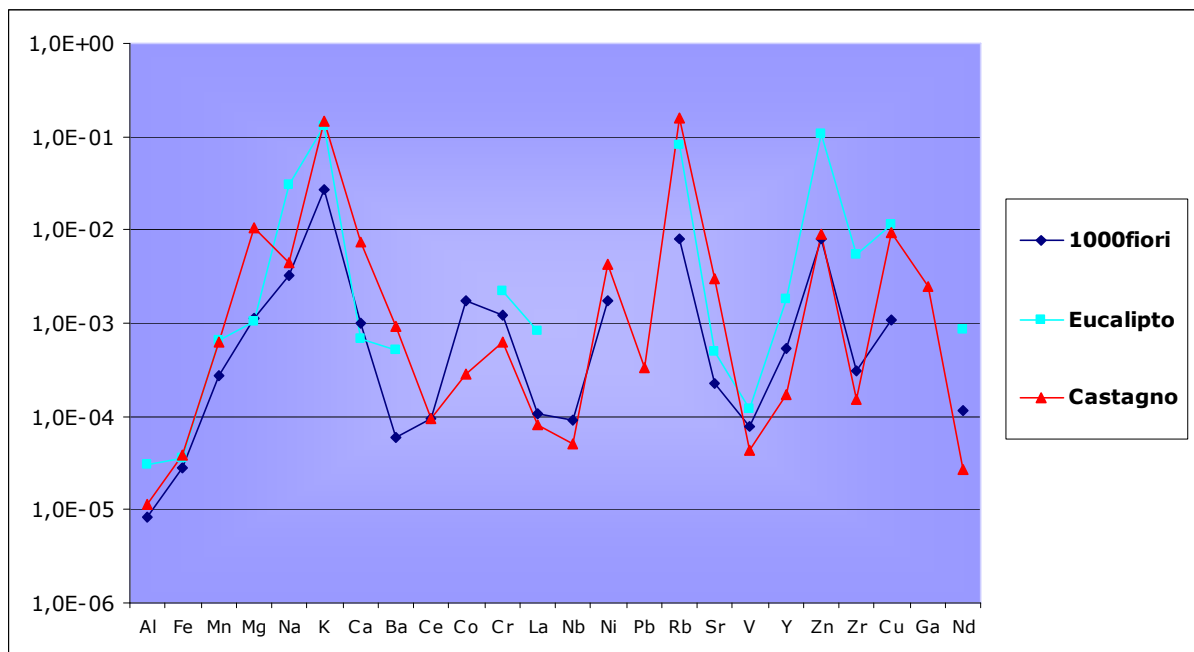


Fig. 4.36 K riferito alle 3 varietà di miele campionato in Campania

### **Metalli Alcalini**

Il Potassio e il Rubidio, come già evidenziato nei campioni forniti dal CRA, si concentrano maggiormente nei mieli di castagno. Il miele di eucalipto, proveniente dalla costa cilentana, è la specie con il fattore di assimilazione più alto.

### **Metalli Alcalino-Terrosi**

Il castagno conferma essere la varietà più ricca in metalli alcalino-terrosi, la concentrazione di magnesio, stronzio, calcio e bario nel suolo è inferiore rispetto gli altri, mentre quella riscontrata nei mieli è di un ordine di grandezza superiore.

### **Metalli di Transizione**

Per i metalli di transizione non ci sono particolari anomalie ad esclusione dell'Ittrio, dello Zirconio e dello Zinco presente nel miele di eucalipto. Mentre la concentrazione nei suoli è

mediamente inferiore rispetto le altre due varietà, nel miele il tenore di questi metalli, in particolare di zinco con una media di 970 ppb, tende a essere superiore.

Per tutti gli altri elementi analizzati solo il Neodimio ha la particolare caratteristica di concentrarsi nel miele di Eucalipto prodotto sulla costa Cilentana.



# Capitolo 5

## Metalli Pesanti e Radioattività

Particolare rilevanza si è data allo studio dei “metalli pesanti”, gruppo di elementi non precisamente identificabile su basi chimico-fisiche e tossicologiche.

Sotto l’aspetto normativo si cerca di determinare quali siano, per ogni elemento ritenuto potenzialmente nocivo all’uomo e all’ambiente, i valori di concentrazione limite in ogni sistema ecologico.

Nei suoli, in particolare, alcuni studi cercano di definire quali siano le concentrazioni limite dei “metalli pesanti” in funzione alla destinazione d’uso dei suoli stessi.

### 5.1 Definizione di metalli pesanti

Negli ultimi anni il termine “metalli pesanti” è stato ampiamente utilizzato, per definire elementi appartenenti al gruppo dei metalli o semimetalli (metalloidi) associati a potenziale tossicità o ecotossicità. Molte norme giuridiche, in tema ambientale, impongono limitazioni nelle concentrazioni di alcuni elementi identificati come “metalli pesanti” senza che esista una definizione autorevole di questa categoria. Il termine “metalli pesanti” infatti non è mai stato definito da un’organismo autorevole come la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

I “metalli pesanti” sono definiti da classificazioni presentate da vari autori, internazionalmente non ufficiali, basate sulle caratteristiche chimiche, fisiche e tossicologiche degli elementi.

Nessun tipo di relazione può essere trovata tra la densità, o uno dei vari concetti fisico-chimici utilizzati per definire i "metalli pesanti", e la tossicità o ecotossicità.

Il maggior numero di definizioni è basato su caratteristiche fisiche degli elementi quali: numero atomico, massa atomica e densità.

Anche considerando la medesima caratteristica, come la densità, la scelta del valore al di sopra del quale un elemento è da considerarsi appartenente ai "metalli pesanti" cambia secondo l'autore.

Secondo i lavori più recenti è da considerarsi "metallo pesante" ogni elemento con densità superiore a: 4,5 g/cm<sup>3</sup> (Streit, 1994), 6 g/cm<sup>3</sup> (Thorton, 1995) o superiore ad un valore compreso tra 3,5-5 g/cm<sup>3</sup> (Falbe et al., 1996). Secondo il numero di massa atomica, gli elementi appartenenti ai metalli pesanti sono quegli elementi appartenenti ai metalli di transizione, come piombo, rame o zinco, con massa atomica relativa elevata (Oxford Dictionary of Science, 1999).

Un'altra definizione considera la tossicità dell'elemento e classifica come "metallo pesante" qualsiasi metallo (in qualsiasi forma chimica) con massa atomica relativa elevata, in particolare quelli notevolmente tossici che possono portare a fenomeni di bioaccumulo nei tessuti vegetali e animali (Lawrence, 1998). Altri autori ancora definiscono metalli pesanti tutti gli elementi con numero atomico superiore al 20 (Calcio) (Venugopal & Luckey, 1975; Hale & Margham, 1988) o compreso tra 21 (Scandio) e 92 (Uranio) (Lyman, 1995).

Considerando le caratteristiche chimiche per alcuni autori i metalli pesanti sono gli elementi, appartenenti al gruppo dei metalli, che costituiscono molecole pesanti (Stevenson & Wyman, 1991).

Sotto l'aspetto tossicologico la definizione più accreditata definisce i metalli pesanti come "elementi usati nell'industria, non necessariamente di densità elevata o appartenenti al gruppo dei metalli, che concorrono in processi aerobici e anaerobici, generalmente tossici per animali e uomo" (Scott & Smith, 1981).

Parametro più utile alla valutazione della potenziale tossicità degli elementi metallici è da ricercare nella biodisponibilità degli stessi (IUPAC, 2002).

La Biodisponibilità di ogni elemento dipende da caratteristiche chimico-fisiche e biologiche, dallo stato ionico e dal composto in cui si trovano.

Tutti questi parametri dipendono a loro volta dalla struttura atomica dell'elemento, sistematicamente descritta dalla tavola periodica all'interno della quale è da ricercare un'eventuale classificazione dei metalli potenzialmente nocivi.

Già nel 1980 Nieboer e Richardson, sulla base della definizione di acido di Lewis, suddivide i

metalli in tre categorie: Classe A, Classe B e Borderline sottolineata come i metalli appartenenti alla classe B e borderline possono provocare dannosi cambiamenti strutturali alle membrane cellulari.

																		Classe A		Classe B		Borderline																			
1																	18																								
H																	He																								
2																	13	14	15	16	17	18																			
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne																		
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar																		
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12																																
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe(III) Fe(II)	Co	Ni	Cu(II) Cu(I)	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																								
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																								
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb(IV) Pb(II)	Bi	Po	At	Rn																								
Fr	Ra	#	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110																																
		* lantanoidi		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																							
		# attinoidi		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																							

Fig. 5.1 Tavola periodica riportante la classificazione dei metalli in: Classe A: metalli duri; Classe B: metalli teneri; borderline: metalli intermedi.

La classe d'appartenenza è in funzione della valenza: il Rame può essere Classe B o Borderline a seconda se si tratta di Cu (I) o Cu (II), il Piombo può essere di classe B o borderline a seconda se si tratta di Pb (II) o Pb (IV) e il Ferro può essere di classe A o borderline seconda è Fe (III) o Fe (II).

Concludendo i metalli pesanti sono sostanze con cui conviviamo quotidianamente, perché sono alla base della composizione di molti organismi viventi, ed anche del nostro stesso corpo. Alcuni di essi, però, sono potenzialmente molto tossici, per cui se penetrano nell'ambiente e quindi nel nostro organismo in dosi superiori a quelle tollerabili comportano gravi conseguenze, spesso letali.

Con la definizione metalli 'pesanti' vengono identificati quegli elementi chimici che presentano le seguenti caratteristiche comuni:

- 1) hanno una densità superiore a 5,0 g/cm<sup>3</sup> ;
- 2) si comportano come cationi, ossia come ioni dotati di carica positiva quando entrano in un campo elettromagnetico;
- 3) presentano una bassa solubilità dei loro idrati;

- 4) hanno una tendenza a dare vita a legami chimici complessi;
- 5) hanno una grande affinità con i solfuri, nei quali tendono a concentrarsi;
- 6) hanno diversi stati di ossidazione a seconda delle condizioni di pH ed Eh.

I metalli pesanti, con l'eccezione del ferro e dell'alluminio appartengono ai cosiddetti 'elementi in traccia', presenti nei più comuni suoli e rocce della crosta terrestre in concentrazioni inferiori allo 0,1%. Le loro concentrazioni nei suoli, nei sedimenti e nelle rocce, sono solitamente di parti per milione o per miliardo.

Vengono normalmente considerati metalli pesanti i seguenti elementi: alluminio, ferro, argento, bario, berillio, cadmio, cobalto, cromo, manganese, mercurio, molibdeno, nichel, piombo, rame, stagno, titanio, tallio, vanadio, zinco, ed alcuni metalloidi con proprietà simili a quelle dei metalli pesanti, quali l'arsenico, il bismuto ed il selenio.

All'interno dei metalli pesanti si distinguono i metalli indispensabili per gli organismi viventi, con potenziale tossicità, vale a dire: ferro, cobalto, cromo, rame, manganese, molibdeno, selenio, zinco; dai metalli ritenuti prevalentemente tossici: alluminio, arsenico, berillio, cadmio, mercurio, nichel e piombo.

## **5.2 Normativa di riferimento**

Con la pubblicazione della decisione n. 2006/799/CE, sono stati aggiornati i criteri ecologici e i requisiti di valutazione e verifica per l'assegnazione dell'Ecolabel agli ammendanti del suolo. Cambiamenti significativi per le tipologie di ingredienti ammesse al fine di ottenere il marchio, con riferimento sia alle sostanze organiche che derivano dal trattamento e/o dal riutilizzo dei rifiuti sia ai fanghi; in quest'ultimo caso, il chiarimento fornisce notevoli opportunità di sbocco al settore alimentare per la valorizzazione degli scarti e dei residui di produzione attraverso un riconoscimento ufficiale di qualità ambientale della loro destinazione.

Disciplinate anche le restrizioni all'utilizzo, la limitazione delle sostanze pericolose, il contenuto di contaminanti "fisici", il carico di nutrienti, le caratteristiche del prodotto, la presenza di patogeni primari e piante infestanti, i rapporti con la normativa tecnica, l'entrata in vigore e il periodo transitorio.

Di seguito sono riportati i limiti di alcuni elementi secondo la suddetta 2006/799/CE

Elemento	Concentrazione in (ppm)
Zn	300
Cu	100
Ni	50
Cd	1
Pb	100
Hg	1
Cr	100
Mo*	2
Se*	1,5
As*	10
F*	200

Tab. 5.1 *Concentrazione limite di alcuni elementi secondo la 2006/799/CE.*  
 (\*)I dati relativi alla presenza di questi elementi sono richiesti solo per i prodotti che contengono materiale proveniente da processi industriali.

Su scala nazionale è necessario citare le normative riguardanti i valori limite di alcuni metalli come il D.M. n° 471 del 25/10/1999 “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.” e il D.Lgs del 3 aprile 2006, n. 152 “Norme in materia ambientale”.

E' necessario precisare che tali concentrazioni limite non sono applicabili ai suoli ad uso agricolo.

Elemento	Siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (ppm)	Siti ad uso commerciale e industriale (ppm)
Sb	10	30
As	20	50
Be	2	10
Cd	2	15
Co	20	250
Cr tot	150	800
Cr VI	2	15
Hg	1	5
Ni	120	500
Pb	100	1000
Cu	120	600
Se	3	15
Sn	1	350
Tl	1	10
V	90	250
Zn	150	1500

Tab. 5.2 *Concentrazione limite di alcuni elementi secondo il D.lgs. 152/2006.*  
 Per gli elementi non indicati in tabella il decreto indica di ricavare il valore di concentrazione limite riferendosi a quello dell'elemento tossicologicamente più affine.

Per le concentrazioni limite nei succhi si fa riferimento ai valori riportati nel Decreto Ministeriale 29 dicembre 1986 “Caratteristiche e limiti di alcune sostanze contenute nei vini”, al regolamento europeo 2006/1881 CE che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari e alle linee guida dettate dal O.I.V. (Organizzazione Internazionale della Vite e del Vino).

Elemento	Concentrazione (ppm)	Norma
As	2	OIV(2005)
Pb	0,2	Reg. CE 1881/2006; Reg. CE 466/2001
Hg	0,5	OIV(2005)
Cd	0,5	OIV(2005)
Zn	5	Art. 1 del D.M. del 29/12/1986
Cu	1	Art. 1 del D.M. del 29/12/1986
Br	1	Art. 1 del D.M. del 29/12/1986

Tab.5.3 Concentrazione limite imposte per alcuni elementi nei vini.

### 5.3 Caratteristiche qualitative dei campioni di suolo

Dalle analisi dei suoli sono state determinate le concentrazioni di 7 elementi riportati nel D.Lgs. 152/2006: Co, Cr, Ni, Pb, V, Zn, Cu.

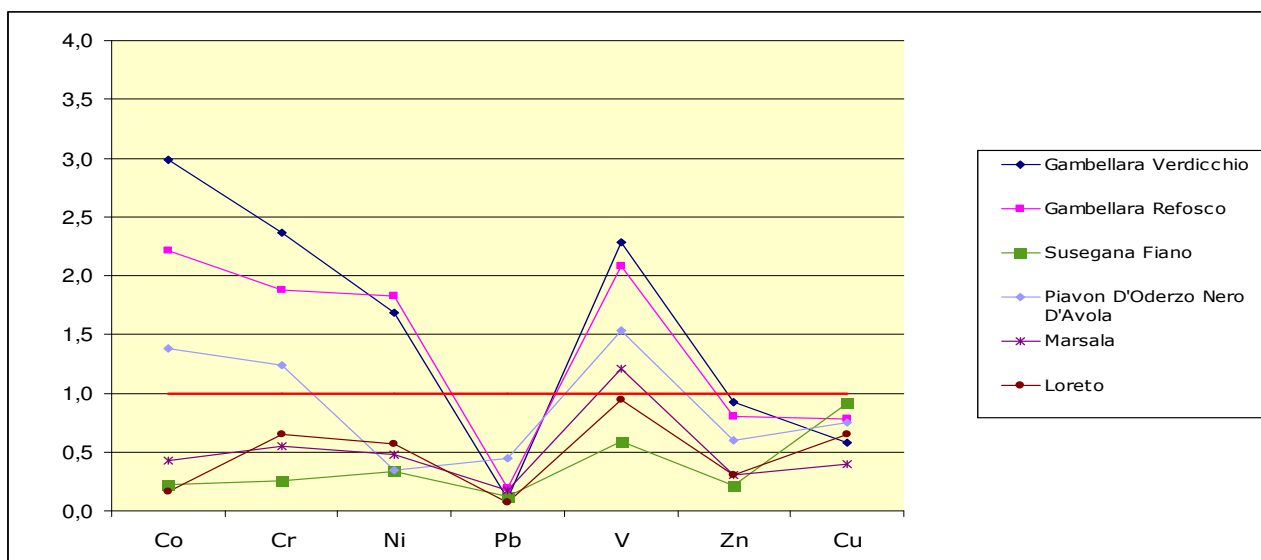


Fig. 5.2 I valori dei metalli individuati sono normalizzati ai valori limiti imposti dalla legge.

Il grafico riporta i valori medi delle concentrazioni dei metalli per ogni tipologia di suolo normalizzati al valore soglia riportato nella suddetto Decreto Legislativo per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale.

I suoli di Gambellara e Piavon D'Oderzo mostrano tenori di Co, Cr, Ni e V oltre i valori limite. E' necessario osservare che i limiti previsti dalla normativa non tengono conto dei

tenori naturali, per cui il lieve arricchimento nei suddetti metalli può essere riferito alle caratteristiche naturali dei suoli.

Nonostante ciò è utile osservare che l'arricchimento in Vanadio può essere associato all'effetto antropico per presenza della linea Autostradale Brescia-Padova (A4) in prossimità dei siti di campionamento, mentre fonti antropiche di nichel sono l'applicazione di fanghi e fertilizzanti al terreno, come il Co, la cui presenza può essere causata dall'uso delle deiezioni degli animali come fertilizzanti.

L'inquinamento da cromo, invece, deriva da processi industriali, soprattutto dalla produzione di leghe ferro-cromo, dall'uso di combustibili fossili, dalla produzione di pigmenti, dalla concia per le pelli, dai mordenti per le tinture e la conserva del legno.

#### **5.4 Caratteristiche qualitative dell'uva, del mosto e del vino**

Dalle analisi sull'uva e sui mosti si sono determinate le concentrazioni di 5 metalli (Pb, Cd, As, Cu e Zn). Tutti i campioni analizzati mostrano tenori di Cu rilevanti che superano i limiti. E' necessario osservare però che i limiti riportati nel DM del 29/12/1986 fanno riferimento al vino e non all'uva o al mosto. La presenza di rame in questi campioni è riconducibile alle pratiche antiperonosporiche effettuate con prodotti rameici; durante la fermentazione alcolica, però, il suo contenuto si riduce drasticamente con la formazione di solfuri insolubili.

Lo Zinco, pur non superando i limiti, si accumula più facilmente nel residuo solido che nel succo d'uva. Non sono stati individuati altri metalli al di sopra del limite di concentrazione. Fortunatamente le alte concentrazioni di Cu e Zn non hanno alcuna ripercussione sui vini che presentano tenori dei suddetti metalli al di sotto dei limiti.

#### **5.5 Caratteristiche qualitative del miele**

Poiché non esistono limiti riferiti al miele vengono considerati indicativi i valori riferiti al vino. Tutti i campioni di miele analizzati mostrano tenori dei suddetti metalli entro i limiti ad esclusione del campione proveniente da Massafra (TA) con concentrazioni di Pb pari a 245 ppb e del campione proveniente da Brindisi Scalo con concentrazioni di Zn pari a 9,54 ppm. Nel primo caso il campionamento è avvenuto in una zona ad alto impatto antropico dovuto alla ZI di Taranto, nel secondo caso, invece, la causa può essere riconducibile all'utilizzo di contenitori zincati che rilasciano zinco. Non sono stati individuati altri metalli al di sopra del limite di concentrazione.

## 5.6 Radioattività

Le radiazioni ionizzanti consistono nell'emissione di particelle e di energia da parte di alcuni elementi instabili, detti radionuclidi. Possono essere di origine naturale o risultare da attività umane. La radioattività naturale è costituita dalle radiazioni cosmiche, dal cosiddetto "fondo gamma" (dovuto alla presenza più o meno consistente di radionuclidi naturali – famiglie dell'Uranio e del Torio – nel suolo) e dal gas radon. Quest'ultimo rappresenta un gas radioattivo, derivante dal decadimento dell'Uranio, naturalmente presente in natura in misura diversa a seconda della struttura geologica del suolo stesso.

Nel caso della radioattività artificiale, invece, il Cs-137 è quello dall'effetto più vasto.

All'inizio del rilascio dopo l'incidente di Chernobyl si sono rilevati anche stronzio e plutonio, ma si tratta di elementi con una natura tale che i livelli di rischio non sono andati oltre i 100-200 chilometri oltre la centrale. Il Cesio invece è più volatile: anche se lo Iodio, per esempio, è molto volatile e un tasso alto di quest'elemento si è rilevato più o meno in tutta Europa, ma si comincia a dimezzare dopo 8 giorni, mentre il cesio ha un'emivita di 30 anni. Il che significa che dopo sessant'anni ci sarà ancora in giro il 25% di quello che è stato sprigionato.

### 5.6.1 Radioattività nei suoli

Grazie al rapporto di collaborazione instaurato con la Società U-Series di Bologna è stato possibile effettuare le misure di radioattività, naturale e antropica, presente nei suoli e nei prodotti derivati. Nella Tabella 5.4 sono riassunti i risultati riguardo la concentrazione di radioattività nei suoli dell'area Veneta, Siciliana, Marchigiana e Campana.

Campione	Concentrazione Ra-226 (Bq/Kg)	Concentrazione Th-232 (Bq/Kg)	Concentrazione K-40 (Bq/Kg)	Concentrazione Cs-137 (Bq/Kg)
Gambellara	18	29	290	<1,5
Mason	27	25	210	11,5
Piavon D'Oderzo	35	25	320	10
Susegana	35	50	320	19
Sicilia	33	35	360	5
Marche	16	24	350	4
Castel San Giorgio	230	110	1100	18
Eboli	20	12	260	12



Castiglione dei Genovesi	150	130	840	3
--------------------------	-----	-----	-----	---

Tab.5.4 Concentrazione di radioattività riscontrate nei campioni di suolo prelevati

La concentrazione media di Radio, Torio e Potassio della crostra terrestre è rispettivamente di 40 Bq/Kg, 40 Bq/Kg e 400 Bq/kg. Ad esclusione di due campioni provenienti dalla Campania (Castel San Giorgio e Castiglione dei Genovesi), tutti gli altri campioni sono dentro i valori medi della crostra terrestre.

### 5.6.2 Radioattività negli alimenti

Campione	Concentrazione Ra-226 (Bq/Kg)	Concentrazione Th-232 (Bq/Kg)	Concentrazione K-40 (Bq/Kg)	Concentrazione Cs-137 (Bq/Kg)
Verdicchio	<3	<5	<20	<1,2
Refosco	<3	<4	<20	<1,1
Nero D'Avola	<3	<4	<20	<1,1
Fiano	<3	<5	<20	<1,1
Verdicchio Biesina	<6	<9	<50	<2
Refosco Biesina	<6	<10	<50	<2
Nero D'Avola Biesina	<6	<10	<50	<2
Fiano Biesina	<6	<10	<50	<2
Miele Millefiori	<1,7	<2	28	<0,7
Miele Eucalipto	<1,7	<2	35	<0,7
Miele Castagno	<2	<3	160	<0,9
Miele Arancio	<2	<3	17	<0,9

Tab.5.5 Concentrazione di radioattività riscontrate nei campioni di vino della Sicilia e del Veneto e nei campioni di miele della Campania

Il passaggio da suolo a prodotto derivato provoca un impoverimento dei radionuclidi naturali e di Cs-137 tale per cui negli alimenti la loro concentrazione è inferiore alla minima attività rivelabile o vicina ad essa. E' utile osservare come il miele di castagno abbia una concentrazione di K-40 superiore di un ordine di grandezza rispetto agli altri. Tale comportamento conferma la tendenza di questo miele ad assorbire Potassio.

Tutti i mieli forniti dal CRA non hanno evidenziato particolari anomalie ad esclusione di 2 campioni di castagno da Pontebba (UD) e Comparte di Sonico (BS) e 1 di Millefiori proveniente da Monjovet (AO). I 3 campioni hanno alte concentrazioni di Cs-137 , rispettivamente 6 Bq/Kg, 24 Bq/Kg e 5 Bq/Kg.



Fig. 5.3 Sono raffigurate le zone il cui miele ha registrato valori di Cs-137 sopra la norma

Tali concentrazioni sono presumibilmente da attribuire al suolo del Nord-Est dell'Italia, zona maggiormente colpita dalla nube tossica e quindi dal fall-out di Cs-137.

### 5.6.3 Radioattività nei fertilizzanti

Campione	Concentrazione Ra-226 (Bq/Kg)	Concentrazione Th-232 (Bq/Kg)	Concentrazione K-40 (Bq/Kg)	Concentrazione Cs-137 (Bq/Kg)
Nitrato di Potassio	<2	<4	11900	<0,9
Solfato di Potassio	<1,4	<2	13400	<0,6
Cloruro di Potassio	<3	<4	16040	<1,1
Concime A	10,4	<5	2800	<1,6
Micronplus	<4	<7	1390	<2
Concime B	236	10	2910	<1,4
Potassio Cloruro	<1,8	<3	15900	<0,7
Potassio Carbonato	<1,6	<3	17200	<0,7

Tab.5.6 Concentrazione di radioattività riscontrate nelle materie prime per fertilizzanti

La radioattività presente nel suolo non è solo di origine naturale ma anche di origine antropica. L'uso massiccio di fertilizzanti, finalizzato all'uso intensivo del suolo, potrebbe infatti variare la concentrazione di radioattività. Nella Tabella 5.6 sono elencate alcune materie prime utilizzate per la produzione di fertilizzanti e i risultati relativi alla concentrazione di radioattività.

# Conclusioni

La capacità di assimilazione da parte delle piante a partire dal suolo è controllata da processi chimico-fisico-biologici complessi il cui risultato finale si esprime come concentrazione dei macro e micronutrienti inorganici all'interno del prodotto.

Dopo aver individuato le zone pedologicamente e climaticamente differenti (Veneto, Sicilia e Marche) in base a fattori climatici e geolitologici si è cercato di limitare il più possibile le variabili, non correlate al suolo, che controllano l'assimilazione degli elementi. La campionatura e le analisi sono state eseguite su uva, mosti e vini monovarietà, prodotti appositamente per questo studio dai ricercatori CRA, in quanto in commercio sono presenti solo vini tagliati e quindi non idonei per l'individuazione dei marker di tracciabilità.

L'analisi condotta ha individuato nel fattore di assimilazione della pianta  $K$ : rapporto tra la concentrazione dell'elemento  $i$  nella pianta e la concentrazione dell'elemento  $i$  nel suolo ( $K=C_{i\text{pianta}}/C_{i\text{suolo}}$ ) il parametro utile a discriminare la provenienza dei prodotti.

Le analisi eseguite hanno consentito di verificare che i fattori  $K$  dei vari cultivar nelle tre regioni e in vari tipi di suolo, presi singolarmente, possono non essere esclusivi per discriminare la capacità di assimilazione della pianta.

Per alcuni elementi, infatti, il confronto tra due vini dello stesso cultivar ha mostrato uguali concentrazioni assolute, nonostante i cultivar siano stati coltivati in suoli con forti differenze di concentrazioni. Questo risultato suggerisce che vi è un controllo maggiore da parte del cultivar rispetto alla natura geochimica del suolo. Questa considerazione suggerisce futuri approfondimenti volti a accertare se la uguale concentrazione deriva da una esigenza della pianta o da vincoli legati all'eccessiva disponibilità dell'elemento in esame nei suoli presi in considerazione, per cui la pianta ha assimilato la dose necessaria alle sue esigenze.

Le percentuali in peso degli elementi maggiori e le concentrazioni degli elementi in traccia ottenuti mediante analisi in XRF ha permesso di caratterizzare i suoli:

- Nella zona di Gambellara-Lessini (VI) i suoli derivano da prodotti vulcanoclastici caratterizzati dalle tipiche strutture ialoclastiche di ambiente sottomarino di mare poco profondo;
- Nella zona di Piavon D'Oderzo (TV) i suoli argillosi derivano da sedimenti terrigeni ricchi in carbonati della pianura alluvionale;
- Nella zona di Susegana (TV) i suoli sono composti da conglomerati ghiaiosi sabbiosi e sedimenti morenici;
- Nella zona di Marsala (TP) sono presenti suoli calcareo-marnosi;
- Nella zona di Loreto (AN) i suoli sono argilloso- marnosi.

I suoli sono stati classificati su basi geolitologiche e le concentrazioni di Co, Cr, Ni, Pb, V, Zn e Cu sono state confrontate con le concentrazioni limite riportate nel D.lgs. 152/2006.

I campioni di suolo di natura vulcano-clastica provenienti dalla zona di Gambellara-Lessini (VI) hanno mostrato concentrazioni di Cromo, Cobalto, Nichel e Vanadio abbondantemente superiori a quelle limiti normativi. Nei campioni argillosi caratterizzati da sedimenti terrigeni ricchi in carbonati della pianura alluvionale sono stati riscontrati tenori di poco superiori ai valori limiti per il Cromo e il Cobalto, più importante il tenore di Vanadio, elemento maggiormente controllato dai metalli argillosi.

Le analisi degli elementi in traccia ed ultratraccia in ICP-MS eseguite sui vini hanno consentito di assegnare ad ogni elemento il grado di capacità di assimilazione al variare del suolo "Classi di assimilazione".

I marker geochimici utili alla tracciabilità del vino Nero D'Avola, prodotto a Piavon d'Oderzo e Marsala sono: Na, Fe, Mn, Co, Cr, Y, Cu, Al, Nd e Ce. Il vino Verdicchio, prodotto a Gambellara e Marsala hanno marker leggermente differenti essendo risultati significativi: Na, Mg Fe, Co, Cr, Nb, Ni V, Y, Nd e Ce. I marker geochimici candidati per il vino Refosco, prodotto a Gambellara e Marsala sono: Na, Mg, Co, Y, Ga, Nd e Ce .

Per il vino Fiano infine, prodotto a Susegana e Marsala i marker geochimici significativi sono: Rb, Mg, Cr, V, Y, Cu, Ce, La e Nd.

In tutti e quattro i cultivar l'assimilazione degli elementi in traccia da parte della pianta è risultata superiore sui suoli di natura calcareo-marnosa della zona di Marsala piuttosto che sui suoli di diversa composizione chimica e mineralogica dell'area Veneta, questo consente di valutare il fattore climatico.

La necessità di produrre mosti e vini monovarietà ha comportato una laboriosa organizzazione delle attività, e non in tutti i campi sperimentali è stato possibile ottenere i vini. Nelle Marche essendo disponibili esclusivamente i mosti il confronto è stato effettuato tra il mosto di Nero d'Avola provenienti da Loreto con i mosti di Piavon D'Oderzo. I dati hanno consentito di

verificare la maggior assimilazione su suoli Argillosi-Marnosi delle Marche rispetto a quelli sedimentari del Veneto per Al, Mn, Na, Cr e La.

Per quanto riguarda il Sodio e lo Stronzio riscontrati nei mosti di Verdicchio coltivati nei suoli argillose-marnose di Loreto si hanno maggiori concentrazioni rispetto ai prodotti nelle vulcanoclastiti di Gambellara, mentre il Mn, Ce, La, Pb, V, Y, Nd sono maggiormente assimilati nei prodotti derivati dai suoli di natura vulcano-clastica del Veneto.

Tra le uve di Refosco prelevate a Gambellara e Loreto solo due Stronzio e Rubidio sono candidabili a marker geochimico essendo presenti maggiori concentrazioni di Sr nei prodotti derivati dalle vulcanoclastiti del Veneto ed il Rb più abbondante nei prodotti del suolo argilloso-marnoso delle Marche.

Le analisi sull'uva e sui mosti hanno evidenziato tenori di Cu rilevanti riconducibile alle pratiche antiperonosporiche effettuate con prodotti rameici. Fortunatamente queste concentrazioni hanno alcuna ripercussione sui vini che presentano tenori di Cu al di sotto dei limiti.

La nostra analisi ha riguardato anche un prodotto non direttamente legato al suolo per verificare se l'influenza dei caratteri geochimici a macroscale potessero essere significativi per il miele. Anche in questo caso sono stati selezionati prodotti derivati da cultivar diversi e coltivati in macroaree geologicamente omogenee. Tra tutti i campioni analizzati, il miele di Castagno è risultato quello con la maggior capacità di assimilazione dei metalli alcalini, in particolare potassio, e di metalli alcalino-terrosi, Magnesio e Calcio. Il più alto tasso di assimilazione del sodio, invece, è stato riscontrato soprattutto nelle costiere della Sardegna (Scanu Montiferro e Cagliari) caratterizzata da ampie aree palustri e saline attualmente attive. Alcuni mieli sono stati selezionati da aziende agricole dell'Emilia Romagna sulla base della quota di collocazione degli alveari e delle formazioni affioranti, l'analisi di questi dati ha fatto emergere una differenza sostanziale tra le concentrazioni in CaO dei campioni prodotti sull'Appennino Tosco-Emiliano (Camugnano) a 700 m e quelli prodotti nella Pianura Padana (prossimità di Piacenza).

Il miele di Acacia è risultata la varietà con il minor tasso di assimilazione di elementi metallici.

Il ferro non consente di discriminare le varietà botaniche mentre il manganese discrimina chiaramente il miele di castagno e tra questi il campione proveniente dalla Lunigiana mostra un tasso di assimilazione di un'ordine di grandezza maggiore rispetto agli altri mieli; tale comportamento è da addebitare presumibilmente al sito di provenienza in cui si hanno estesi affioramenti di radiolariti contenenti noduli di manganese.

Uno studio di dettaglio è stato condotto su 4 campioni di miele della Campania, dove l'analisi dei mieli è stata accompagnata da un'analisi dei suoli affioranti in corrispondenza dell'alveare: Nei siti Campani sono stati caratterizzati mieli di castagno, eucalipto, millefiori ed arancio. Il castagno, insieme all'eucalipto, sono risultate le due varietà con il più alto tasso di assimilazione dei metalli alcalini e alcalino-terrosi, in particolare Potassio, Rubidio e Stronzio, dati che sono in accordi con quanto riscontrato per i mieli di castagno delle altre località indagate. Alto è il tasso di assimilazione del Sodio nel miele di eucalipto, prodotto sulla costa cilentana in prossimità di Eboli.

Per i metalli di transizione non ci sono particolari anomalie ad esclusione dell'Ittrio, dello Zirconio e dello Zinco presente nel miele di eucalipto, questa anomalia può essere dovuta a contributi di Zinco per l'uso di recipienti zincati che possono rilasciare Zinco.

I fattori di inquinamento sono stati valutati attraverso l'analisi di Pb nel miele elemento presente in elevate concentrazioni nel campione di Massafra (TA), zona industriale ad alto impatto antropico.

Per concludere sono state eseguita anche analisi di radioattività naturale ed antropica nei campioni di vino e di miele. Le misure non hanno evidenziato particolari anomalie, anche in mieli prodotti in aree in cui affiorano suoli con un'alta concentrazione di radioattività, (miele prodotto in Campania). Infine si segnala concentrazioni di Cs-137 al di sopra della media in due campioni di miele provenienti dal Nord-Est dell'Italia.

# BIBLIOGRAFIA

**Agnesod, G.; Operti, C.; Zappa, C.; Capodaglio, P.** - ARPA Valle d'Aosta - *Distribuzione comparata di Cesio 137 in diverse matrici ambientali sul territorio della Valle d'Aosta*

**Aprea, E., Carlin, S., Versini, G., Mark, T.D., & Gasperi, F.** (2007). *Assessing truffle origin by PTR-MS fingerprinting and comparison with GC-MS for the headspace analysis*. In A. Hansel & T.D. Mark (Eds.), 3rd International conference on proton transfer reaction mass spectrometry and its applications (pp. 132–135). Austria

**Ariyama, K., & Yasui, A.** (2006). Review – *The determination technique of the geographic origin of Welsh onions by mineral composition and perspectives for the future*. *Japan Agricultural Research Quarterly*, 40(4), 333–339.

**Ariyama, K., Nishida, T., Noda, T., Kadokura, M., & Yasui, A.** (2006). *Effects of fertilization, crop year, variety, and provenance factors on mineral concentrations in onions*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 3341–3350

**Boari E., Tommasini S., Mercurio M., Morra V., Mattei M., Mulinacci N., Conticelli S.** (2008).  *$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  of some Central and Southern Italian wines and its use as fingerprints for Geographic Provenance*. Proceedings of O.I.V.-2008, 31<sup>st</sup> World Congress of Vine and Wine, 6<sup>th</sup> General Assembly of the OIV, published on CD-ROM, 6 pp

**Boscaini, E., van Ruth, S., Biasioli, F., Gasperi, F., & Mark, T. D.** (2003). *Gas chromatography–olfactometry (GC–O) and proton transfer reaction – Mass spectrometry (PTR-MS) analysis of the flavour profile of Grana Padano, Parmigiano Reggiano, and Grana Trentino cheeses*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 1782–1790.

**Boscaini, E., Mikoviny, T., Wisthaler, A., von Hartungen, E., & Mark, T. D.** (2004). *Characterization of wine with PTR-MS*. *International Journal of Mass Spectrometry*, 239, 215–219.

**Calò A., Costacurta A., Tomasi D., Biscaro S.** *La fenologia della vite in Italia in rapporto alle condizioni ambientali*. Istituto Sperimentale per la Viticoltura. Atti del Convegno Studi Ambienti – Asti 14/15 Luglio 1993

**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

**Chou FI, Chung HP, Teng SP, Sheu ST** *Screening plant species native to Taiwan for remediation of 137Cs-contaminated soil and the effects of K addition and soil amendment on the transfer of 137Cs from soil to plants.* J Environ Radioact. 2005;80(2):175-81.

**Coetzee, P. P., Steffens, F. E., Eiselen, R. J., Augustyn, O. P., Balcaen, L., & Vanhaecke, F.** (2005). *Multi-element analysis of South African wines by ICP-MS and their classification according to geographical origin.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53, 5060–5066.

**Critchley, A., Elliott, T. S., Harrison, G., Mayhew, C. A., Thompson, J. M., & Worthington, T.** (2004). *The proton transfer reaction mass spectrometer and its use in medical science: Applications to drug assays and the monitoring of bacteria.* International Journal of Mass Spectrometry, 239, 235–241.

**D'Angelo U., Vernuccio S.** (1994) – *Note illustrative della carta geologica Marsala (F°. 617 scala 1:50.000)* – Estratto dal Bollettino Società Geologica Italiana, Vol. 113, Roma, 55-67.

**D'Angelo U., Vernuccio S.** (1996). *Carta Geologica dell'area compresa tra Marsala e Paceco (Sicilia occidentale) scala 1:50.000.* 2.12

**Dal Piaz, G.V., Del Moro, A., Martin, S., Venturelli, G.,** 1988. *Post-collisional magmatism in the Ortler-Cevedale massif (Northern Italy).* Jb. Geol. B.-A. 131, 533–551.

**Direttiva 2000/13/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 20 marzo 2000**

*Relativa al ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri concernenti l'etichettatura e la presentazione dei prodotti alimentari, nonché la relativa pubblicità*

**D.M. 29 maggio 2001 -** *Controllo sulla produzione dei vini di qualità prodotti in regioni determinate (V.Q.P.R.D.).*

**Decreto Legislativo 30 dicembre 1992, n. 530 -** *attuazione della direttiva 91/492/CEE che stabilisce le norme sanitarie applicabili alla produzione e commercializzazione dei molluschi bivalvi vivi.*

**Decreto Legislativo 18 maggio 2001, n. 228 -** *"Orientamento e modernizzazione del settore agricolo, a norma dell'articolo 7 della legge 5 marzo 2001, n. 57"*

**Fernandez, C., Astier, C., Rock, E., Coulon, J. B., & Berdague, J. L.** (2003). *Characterisation of milk by analysis of its terpene fractions.* International Journal of Food Science and Technology, 38, 445–451.

**Fesenko SV, Sanzharova NI, Lisianskiï KB, Aleksakhin RM -** *Dynamics of decrease of the transfer coefficient of Cs-137 to agricultural plants after the Chernobyl AES accident -* Radiats Biol Radioecol. 1998 Mar-Apr;38(2):256-66

**Falbe J., Regitz M.,** 1996. *Römpp Chemie Lexikon.*

**Gohlke, R. S., & McLafferty, F. W.** (1993). *Early gas chromatography/mass spectrometry.*



Mass American Society for Spectrometry, 4(5), **367–371**.

**Gomez-Ariza, J. L., Arias-Borrego, A., & Garcia-Barrera, T.** (2006). *Multielemental fractionation in pine nuts (pinus pinea) from different geographic origins by size-exclusion chromatography with UV and inductively coupled mass spectrometry detection*. Journal of Chromatography A, 1121, **191–199**.

**Guyon F, Douet C, Colas S, Salagoity MH, Medina B.** *Effects of must concentration techniques on wine isotopic parameters*. J Agric Food Chem. 2006 Dec 27;54(26):**9918-23**.

**Hansel, A., Mark, T. D.** (2004). *Foreword*. International Journal of Mass Spectrometry, 239, **vii–viii**.

**Hale W. G., Margham J. P.,** 1988. *Collins Dictionary of Biology*.

**Pier A. de Groot,** Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques, **2004**

**IUPAC,** 2002. *Pure and Applied Chemistry*, 74, pp. **793–807**

**Lajtha, K. and J.D. Marshall.** 1994. *Sources of variation in the stable isotopic composition of plants*. pp. 1-21 in Lajtha, K. and R.M. Michener, eds., *Stable isotopes in ecology and environmental science*. Blackwell Scientific, Oxford.

**Lawrence E., Jackson A. R. W., Jackson J. M.,** 1998. *Longman Dictionary of Environmental Science*

**Lindinger, W., Hansel, A., & Jordan, A.** (1998). *On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 173(3), **191–241**.

**Longinelli A., Selmo E.** (2003) *Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map*, Journal of Hydrology 270 (2003) **75–88**

**Lyman W. J.,** 1995. *Transport and transformation processes*, Fundamentals of aquatic toxicology: Effects, environmental fate, and risk assessment. Second edition. USA: Taylor and Francis; 1995.

**Massari F., Rosso A., Radicchio E.** (1974) *Paleocorrenti e composizione dei conglomerati tortoniano-messiniani compresi fra Bassano e Vittorio Veneto*. Mem. Ist. Geol. Miner. Univ. Padova, **31: 22 pp.**

**Mauriello, G., Moio, L., Genovese, A., & Ercolini, D.** (2003). *Relationships between flavoring capabilities, bacterial composition, and geographical origin of natural whey cultures used for traditional waterbuffalo mozzarella cheese manufacture*. Journal of Dairy Science, 86, 486–497.

**Morbidelli L.,** 2003. *Le Rocce e i loro costituenti*, pp. 173-174. Bardi Editore

**Nieboer E., Richardson D. H. S.**, 1980. *Environ. Pollut. (Series B)*, 1, 3

**Oxford University**, 1999. *Oxford Dictionary of Science*, 4th ed., Oxford University Press.

**Povolo, M., Contarini, G., Mele, M., & Secchiari, P.** (2007). *Study on the influence of pasture on volatile fraction of ewes' dairy products by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry*. *Journal of Dairy Science*, 90, **556–569**

**Radovic, B. S., Careri, M., Mangia, A., Musci, M., Gerboles, M., & Anklam, E.** (2001). *Contribution of dynamic headspace GC-MS analysis of aroma compounds to authenticity testing of honey*. *Food Chemistry*, 72, **511–520**.

**Regione Emilia-Romagna** –progetto finanziato dall'Assessorato Agricoltura tramite legge regionale 28/98 “*Analisi dei sistemi di tracciabilità dei prodotti tipici dell'Emilia-Romagna tramite l'utilizzo della metodologia dei marker di tipicità: il Lambrusco di Modena Doc*”

**Regione Lombardia – Cod. Cod.IReR 2003A020** – “*Importanza della tracciabilità, in una logica di forte identità delle produzioni agroalimentari della Lombardia, e conseguenti strategie di marketing da adottare relativamente alle principali filiere produttive Lombarde*”;

**Regolamento CEE del 20 Dicembre 1985 n. 3821** – *Apparecchio di controllo nel settore dei trasporti su strada*

**Regolamento Europeo CE n° 799/2006.**

**Regolamento CEE/UE n° 178 del 28/01/2002** del Parlamento Europeo e del Consiglio del 28 gennaio 2002 *che stabilisce i principi e i requisiti generali della legislazione alimentare, istituisce l'Autorità europea per la sicurezza alimentare e fissa procedure nel campo della sicurezza alimentare*

**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

**Ruggieri G., Torre G.** (1973) – *Geologia delle zone investite dal terremoto del Belice*. – Estratto dalla Riv. Min. Sic., **139-141, 27-48**.

**Ruggieri G., Unti M.** (1974) – *Pliocene e Pleistocene nell'entroterra di Marsala* – Estratto dal Bollettino Società Geologica Italiana, **93**, 723-733, 3 ff., Roma.

**Ruggieri G., Unti A., Unti M. e Moroni M.A.** (1977) – *La calcarenite di Marsala (pleistocene inferiore) e i terreni contermini* – Estratto dal Bollettino Società Geologica Italiana, 94,**1623-1655**, 2 ff. Roma.

**Scott J. S., Smith P. G.**, 1981. *Dictionary of Waste and Water Treatment*.

**Schuller P, Handl J, Trumper RE** - *Dependence of the 137Cs soil-to-plant transfer factor on soil parameters*. *Health Phys* 1988 Sep;55(3):**575-7**.

**Spitaler, R., Araghipour, N., Mikoviny, T., Wisthaler, A., Via, J. D., & Mark, T. D.** (2007). *Discrimination of different wine varieties through direct headspace analyses by PTR-MS*. In A. Hansel, & T. D. Mark (Eds.), 3rd international conference on proton transfer reaction mass spectrometry and its applications (pp. 136–139). Austria.

**Stevenson L. H., Wyman B.**, 1991. *The Facts on File Dictionary of Environmental Science*.

**Streit B.**, 1994. *Lexikon der Okotoxikologie*

**Thornton I.**, 1995. *Metals in the Global Environment - Facts and Misconceptions*.

**UNI 11020:02** - *Sistema di rintracciabilità nelle aziende agroalimentari*.

**UNI CEI EN 45011:1999** - *Requisiti generali relativi agli organismi che gestiscono sistemi di certificazione di prodotti*

**UNI 10939:2001** - *Sistema di rintracciabilità nelle filiere agroalimentari - Principi generali per la progettazione e l'attuazione*

**UNI EN ISO 22005: 2008** - *Sistema di rintracciabilità nelle filiere agroalimentari*.

**Vandenhove H., Olyslaegers G., Sanzharova N., Shubina O., Reed E., Shang Z. and Velasco H.** *Proposal for new best estimates of the soil-to-plant transfer factor of U, Th, Ra, Pb and Po* Journal of Environmental Radioactivity Volume 100, Issue 9, September 2009, Pages 721-732

**Venugopal B., Luckey T. D.**, 1975. *Toxicology of nonradio-active heavy metals and their salts*, Heavy Metal Toxicity, Safety and Hormology.

**Zampieri D.**, 1995, *Tertiary extension in the southern Trento Platform, Southern Alps, Italy*. Tectonics, 14, 645-657

**Zampieri D.**, 2000 *Segmentation and linkage of the Lessini Mountains normal faults, Southern Alps, Italy* Tectonophysics, Volume 319, Issue 1, 15 March 2000, Pages 19-31