

DOCUMENTO
TECNICO

**Teresa Maria Pellicanò
Nino Russo**

*Dipartimento di Chimica,
Università della Calabria,
Arcavacata di Rende (CS)*



T.M. Pellicanò

STUDIO SULLA CORRELAZIONE TRA IL CONTENUTO DI SOLFATI E DI RAME IN VINI ROSSI CALABRESI

In viticoltura sono note le problematiche correlate ad uso sbagliato delle formulazioni anticrittogamiche a base di rame. Nel presente studio è stato valutato il contenuto di rame e di ione solfato in campioni di vino rosso calabrese. I dati ottenuti sono stati utilizzati per verificare se esiste una correlazione tra i due analiti considerati e se l'uso delle formulazioni a base di rame è in accordo con i limiti legislativi.

Introduzione

La difesa delle colture agricole da agenti fungini è basata principalmente sull'impiego di prodotti rameici quali il solfato di rame (CuSO_4) che esplica attività fungina e batteriostatica (Clark, et al., 2000; Lara R., et al., 2005).

La poltiglia bordolese, inventata nel 1880 in Francia da Alexis Millardet, è una miscela di solfato di rame e calce largamente utilizzata come anticrittogamico (Ayres, 2004). La dose consentita dalle vi-

genti normative non deve superare il limite di 10 mg/L.

In viticoltura sono note le problematiche correlate ad un utilizzo prolungato di tale sostanza quali la tossicità residua, la riduzione della microflora e della fauna nel terreno, diversi fenomeni di fitossicità su colture sensibili e residui persistenti (Boubals, 2001; Ferreira, et al., 1998; Morando, et al. 1997).

Dal punto di vista tossicologico e della qualità del prodotto vino risulta necessario valutare sia i livelli di rame

che dello ione solfato. Dal loro tenore è possibile comprendere i processi di deterioramento della matrice (Clark & Scollary, 2000), l'efficienza dei trattamenti fitosanitari e delle pratiche enologiche (addizione di solfato di rame per eliminare i solfuri).

Si è notato che un aumento non controllato di solfato nei vini altera l'astringenza del vino stesso ed è indice di eventuali frodi dovute all'acidificazione per aggiunta di acido solforico (Lim e Lawless, 2005).

Keywords: rame, solfato, correlazione, vini calabresi

Tab. 1 - Vini rossi calabresi Doc e Igt analizzati

Campioni	Cantina	Denominazione
Polpicello 2001	Odoardi Dr. G.B.- Nocera Terinese (CZ)	Doc Scavigna
Vigna Mortilla 2001	Odoardi Dr. G.B.- Nocera Terinese (CZ)	Doc Savuto
Savuto 2002	Odoardi Dr. G.B.- Nocera Terinese (CZ)	Doc Savuto
Vigna Garrone 2001	Odoardi Dr. G.B.- Nocera Terinese (CZ)	Doc Scavigna
Arvino 2002	Statti-Lamezia Terme (CZ)	Igt
Dattilo 2002	Ceraudo (KR)	Igt
Costa Viola 2002	Criserà- Catona (RC)	Igt
Pellaro 2002	Criserà- Catona (RC)	Igt
Magno Megonio 2002	Librandi-Cirò Marina (KR)	Igt
Balbium 2002	Terre di Balbia-Altomonte (CS)	Igt
Arghillà 2002	Criserà- Catona (RC)	Igt
Rubino 2002	Vignaioli del Pollino (CS)	Doc Pollino

Per i vini le normative vigenti fissano il limite di 1 mg/L per il rame e di 2 g/L per lo ione solfato espresso come K_2SO_4 (Rep. Ital., 1986, D.M. 29, European Commission, 1997, Commission Regulation European Community, 2000).

Nella presente ricerca sono stati determinati i livelli di rame e di ione solfato in 12 campioni di vino rosso calabrese a marchio Doc e Igt.

I risultati ottenuti sono stati correlati per verificare se esiste un rapporto lineare tra i due analiti considerati e per avere informazioni sulle pratiche di vigneto e di cantina valutando se siano state effettuate in maniera controllata e in base ai limiti di legge.

Parte sperimentale

Strumentazione analitica. La determinazione del rame è stata effettuata applicando un metodo di analisi cronopotenzimetrica derivativa in stripping anodico (Salvo et al., 2003) che si avvale dell'utilizzo di un potenziometro in stripping con cella a tre elettrodi.

La metodica cronopotenzimetrica non richiede alcuna procedura di estrazione del campione che viene semplicemente acidificato con HCl 1N fino a pH 2. Il Cu (II) viene ridotto per elettrolisi a un potenziale di -1200

mV applicato per 120 sec. e depositato come amalgama sul film di mercurio. Nella fase di stripping anodico, il potenziale aumenta e il metallo depositato viene ossidato in presenza dell'ossidante Hg (II) e riportato in soluzione osservando il segnale analitico a -150 mV.

Lo ione solfato invece è stato determinato mediante un metodo di cromatografia a scambio ionico con soppressione chimica (Dugo G.mo, et al., 2007).

Campionatura. La Calabria vanta la produzione di 12 vini a marchio Doc che coprono il 20% circa della produzione totale. Inoltre vengono prodotte, nelle varie province calabresi, anche 13 tipologie di vino a marchio Igt ottenute da *blend* di vitigni autoctoni e alloctoni.

La superficie viticola della regione è pari a 18mila ettari dislocati per circa il 20% in pianura, per il 65% in collina e il rimanente 15% in montagna.

Sono stati analizzati 12 campioni di vino rosso calabrese a marchio Doc e Igt relativi alle annate 2003 e 2004 (Tab. 1). I vini sono stati prodotti da diverse aziende calabresi situate nelle province a vocazione vitivinicola (Cosenza, Catanzaro, Reggio Calabria, Crotone) e per motivi commerciali in tabella vengono indicati dai numeri che vanno da 01 a 12.

Le condizioni pedoclimatiche e le altitudini di ciascun vigneto, tranne che in alcuni casi, risultano analoghe.

Risultati e discussione

I risultati sulla determinazione del rame e dello ione solfato nei campioni di vino considerati sono riportati in Tab. 2. Si nota come i valori ottenuti sono inferiori al limite legislativo per entrambi gli analiti considerati. In particolare, per i solfati il contenuto varia da 399 a 902 mg /L (espresso come K_2SO_4) mentre per il rame i valori variano da 0.14 a 0.93 mg/L.

Dall'analisi della Tab. 2 si evince che per i primi cinque campioni (01-05) si sono ottenuti i livelli più alti di rame (*range* 0.67-0.93 mg/L), mentre per i vini 07, 08 e 11 quelli inferiori (0.14, 0.16 e 0.18 mg/L). Il dato fa supporre che per i campioni da 01 a 05 il rame possa essere stato aggiunto alla vite o al vino.

Si è notato che quando il contenuto di rame nei vini è vicino al limite di legge (1 mg/L) la linearità tra i due analiti è massima. In particolare, per i campioni appartenenti alla stessa cantina si è ottenuta una correlazione lineare con $R^2 = 0.996$. Si conferma quindi che questi vini provengono dallo stesso *terroir* e che hanno subito le stesse procedure sia in campo che in cantina.

Correlando i primi quattro campioni con il quinto si ottiene ancora una buona correlazione dei dati ($R^2 = 0.991$) dovuta al fatto che, nonostante *terroir* e produttore siano diversi, la distanza tra le due aree di produzione è piccola e le condizioni pedoclimatiche risultano simili. Se nella correlazione vengono inseriti i campioni denominati 06 e 09 la linearità diminuisce ($R^2 = 0.887$) in quanto i campioni derivano da una zona ad altitudine diversa.

Escludendo dall'intero set di dati tutti i campioni che hanno presentato un livello di rame uguale o inferiore a

0.23 mg/L (07, 08, 10, 11 e 12) la correlazione risulta buona ($R^2 = 0.959$) per cui si suppone che per questi campioni non sia stata effettuata aggiunta di CuSO_4 .

È chiaro che correlando tutti i dati ottenuti tra loro non si ottiene alcuna linearità per il rapporto Cu/SO_4^- .

L'analisi condotta mostra che la relazione lineare tra il solfato e il rame può essere dovuta ad un forte trattamento delle uve e del vino con CuSO_4 . Supposto che l'anticrittogamico sia stato usato in dosi minori del limite di legge (10 mg/L), l'aggiunta di CuSO_4 ai vini non influenzerebbe il contenuto di solfato. Quindi, l'unica causa significativa della correlazione tra gli analiti dovrebbe essere dovuta all'assimilazione da parte della pianta. Considerando il fatto che i terreni non sono ricchi di solfato in quanto particolarmente calcarei si conclude che la principale causa della presenza di rame e solfato è ascrivibile all'uso delle preparazioni anticrittogamiche e dall'aggiunta di solfiti, solfati e bisolfiti.

Considerazioni conclusive

Il contenuto di rame e di solfato, determinato in dodici campioni di vino rosso a marchio Doc e Igt, è stato utilizzato per verificare un'eventuale correlazione tra i due analiti. Questo per valutare se i trattamenti in campo o in cantina vengano effettuati nei limiti di legge. Solfato e rame sono linearmente dipendenti soprattutto quando il livello del secondo è vicino al limite legislativo.

Riassunto

La presenza di elementi inorganici nel vino dipende da diversi fattori quali il grado di maturazione delle uve, la natura del terreno, le condizioni climatiche, le procedure di vinificazione e l'utilizzo di pesticidi. Nel presente studio viene determinato il contenuto di rame e

Tab. 2 - Contenuto di rame (mg/L) e solfato (mg $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{L}$) nei campioni di vino rosso analizzati. In parentesi si riporta la deviazione standard

Campioni	mg $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{L}$	Cu (mg/L)
01	702 (11)	0.67 (3)
02	875 (12)	0.93 (2)
03	875 (10)	0.93 (2)
04	818 (13)	0.83 (5)
05	797 (9)	0.79 (4)
06	591 (8)	0.46 (1)
07	705 (10)	0.14 (4)
08	661 (8)	0.16 (4)
09	399 (11)	0.36 (3)
10	902 (10)	0.23 (2)
11	511 (8)	0.18 (4)
12	348 (8)	0.20 (3)

di ione solfato in campioni di vino rosso calabrese. La concentrazione del rame è stata correlata con il tenore in solfato. Dai dati ottenuti emerge che i livelli dei due analiti sono nei limiti legislativi e che esiste una correlazione lineare quando i valori riscontrati sono vicini al valore limite. Ciò evidenzia che i trattamenti con solfato di rame sono significativi. ■

Bibliografia

Ayres, P.G. (2004). Alexis Millardet: France's forgotten mycologist. *Mycologist*, 18 (1): 23-26.

Boubals, D. (2001). Copper in the control of grapes in France. *Vignevini*, 28 (5): 45-47.

Clark, A. C., Scollary, G. R. (2000). Determination of total copper in white wine by stripping potentiometry utilizing medium exchange. *Analytica Chimica Acta*, 413: 25-32.

Commission Regulation European Community n. 1622/2000.

Dugo, G.mo, Pellicanò, T.M., La Pera, L., Lo Turco, V., Tamborrino, A., Clodoveo, M.L. (2007). Determination of inorganic anions in commercial seed oils and in virgin olive oils produced from destoned olives and traditional extraction methods, using suppressed ion exchan-

ge chromatography (IEC). *Food Chemistry*, 102: 599-605.

European Commission. (1997). Doc III/5125/95/ rev.3.

Ferreira, J. C., Strecht, A., Ribeiro, J. R., Soeiro, A., & Cotrim, G. (1998). *Manual de Agricultura Biologica*. Lisboa: Agrobio.

Lim, J., Lawless, H. T. (2005). Oral sensations from iron and copper sulphate. *Physiology and behaviour*, 85: 308-313.

Morando, A., Morando, P., Bevione, D., & Lembo, S. (1997). Vite e rame: l'impiego del rame fra pregi e difetti; Il controllo della peronospora in vigneto con rameici a dosaggi ridotti. *Vignevini*, 24 (7-8): 53-57.

Repubblica Italiana. (1986). D.M. 29. Caratteristiche e limiti di alcune sostanze nel vino.

Schiavoia D., Y. Neirab J., Nobrega J. A. (2008). Direct determination of Cd, Cu and Pb in wines and grape juices by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 76: 1113-1118.

Ringraziamenti. Il lavoro è stato condotto nell'ambito delle attività di ricerca del Laboratorio LIPAC - Regione Calabria APQ - Ricerca Scientifica ed Innovazione Tecnologica- Azione 2.