

# OLTRE LA ZONAZIONE BEYOND ZONING

Tre anni di studio al Castello di Brolio  
A three years study at Castello di Brolio

*a cura di*

EDOARDO A.C. COSTANTINI



EDIZIONI POLISTAMPA

*A cura di*

Edoardo A.C. Costantini

(Consiglio per la ricerca e la sperimentazione in agricoltura,  
CRA-ABP, Firenze, Italia; e-mail: edoardo.costantini@entecra.it)

*Traduzioni a cura di*

Kyle Philips

[www.polistampa.com](http://www.polistampa.com)

© 2013 EDIZIONI POLISTAMPA

Via Livorno, 8/32 - 50142 Firenze

Tel. 055 737871 (15 linee)

[info@polistampa.com](mailto:info@polistampa.com) - [www.leonardolibri.com](http://www.leonardolibri.com)

ISBN 978-88-596-1224-7

## Indice / Index

### Presentazioni / Forewords

|                            |    |
|----------------------------|----|
| di / by Francesco Ricasoli | 9  |
| di / by Mario Catania      | 11 |
| di / by Massimiliano Biagi | 13 |

### Premessa / Preface 15

### 1. Introduzione / Introduction 17

|                                                  |    |
|--------------------------------------------------|----|
| 1.1. IL VIGNETO DELL'AZIENDA BARONE RICASOLI     | 19 |
| 1.1. THE VINEYARDS OF THE BARONE RICASOLI ESTATE | 19 |

### 2. Rilevamento pedologico / Soil Mapping 23

|                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| 2.1. RILEVAMENTO PEDOLOGICO A SCALA AZIENDALE E MAPPE TEMATICHE | 23 |
| 2.1. SOIL MAPPING AT THE WINERY SCALE, AND THEMATIC MAPS        | 23 |
| (di / by Simone Priori, Edoardo A.C. Costantini)                |    |
| 2.1.1. Inquadramento geografico e geologico                     | 27 |
| 2.1.1. Geographic and Geological Overview                       | 27 |
| 2.1.1.1. <i>Complesso delle formazioni dell'Unità Toscana</i>   | 29 |
| 2.1.1.1. <i>Formations of the Unità Toscana</i>                 | 29 |
| 2.1.1.2. <i>Complesso delle formazioni dell'Unità Ligure</i>    | 30 |
| 2.1.1.2. <i>Formations of the Unità Ligure</i>                  | 30 |
| 2.1.1.3. <i>Complesso Neautoctono</i>                           | 30 |
| 2.1.1.3. <i>Neautochthonous Complex</i>                         | 30 |
| 2.1.1.4. <i>Depositi continentali quaternari e recenti</i>      | 31 |
| 2.1.1.4. <i>Quaternary and Recent continental sediment</i>      | 31 |
| 2.1.2. Il modello di distribuzione dei suoli                    | 31 |
| 2.1.2. The Soil Distribution Model                              | 31 |
| 2.1.2.1. <i>Area di Tarci-Montecalchini-Casalferro</i>          | 32 |
| 2.1.2.1. <i>The Tarci-Montecalchini-Casalferro area</i>         | 32 |
| 2.1.2.2. <i>Area delle Cantine-Castello di Brolio-La Grotta</i> | 34 |
| 2.1.2.2. <i>The Cellars-Castello di Brolio-La Grotta area</i>   | 34 |
| 2.1.2.3. <i>Area Agresto-Colle-Citerna-Podernuovi</i>           | 36 |
| 2.1.2.3. <i>The Agresto-Colle-Citerna-Podernuovi area</i>       | 36 |
| 2.1.2.4. <i>Area Capannone-Torricella-Santa Cristina</i>        | 37 |
| 2.1.2.4. <i>The Capannone-Torricella-Santa Cristina area</i>    | 36 |
| 2.1.2.5. <i>Area Ceni-Pianarsiccio</i>                          | 39 |
| 2.1.2.5. <i>The Ceni-Pianarsiccio area</i>                      | 39 |
| 2.1.3. Gis aziendale e carte tematiche                          | 41 |
| 2.1.3. Estate GIS and Thematic Maps                             | 41 |

|                                                                                                |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3. L'area sperimentale di Torricella / The Torricella Experimental Area</b>                 | <b>45</b> |
| 3.1. CARTOGRAFIA DI DETTAGLIO DELL'AREA TRAMITE SENSORI PROSSIMALI E REMOTI                    | 46        |
| 3.1. DETAILED MAPPING OF THE STUDY AREA THOUGH PROXIMAL AND REMOTE SENSORS                     | 46        |
| 3.1.1. Rilevamento prossimale con strumenti geofisici                                          | 46        |
| 3.1.1. Proximal mapping with geophysical instruments                                           | 46        |
| <i>3.1.1.1. Sistema a corrente continua (Dc-Arp)</i>                                           | 47        |
| <i>3.1.1.1. Direct Current System (Dc-Arp)</i>                                                 | 46        |
| (di / by Costanza Andrenelli)                                                                  |           |
| <i>3.1.1.2. Rilevamento prossimale tramite sensore a induzione elettromagnetica (EM38-MK2)</i> | 50        |
| <i>3.1.1.2. Proximal mapping with the electromagnetic induction sensor (EM38-MK2)</i>          | 50        |
| (di / by Simone Priori, Edoardo Martini)                                                       |           |
| 3.1.2. Uso di sensori remoti e analisi d'immagine                                              | 55        |
| 3.1.2. Use of remote sensors and image analysis                                                | 55        |
| (di / by Simona Magini, Costanza Andrenelli, Nadia Vignozzi)                                   |           |
| 3.1.3. Relazioni tra sensori remoti e prossimali e caratteristiche dei suoli                   | 59        |
| 3.1.3. The relationship between remote and proximal sensors and soil characteristics           | 59        |
| (di / by Costanza Andrenelli, Simona Magini, Nadia Vignozzi)                                   |           |
| 3.1.4. Cartografia di alcuni caratteri pedologici                                              | 62        |
| 3.1.4. The mapping of some soil characteristics                                                | 62        |
| (di / by Costanza Andrenelli)                                                                  |           |
| <i>3.1.4.1. Proprietà invarianti del suolo</i>                                                 | 62        |
| <i>3.1.4.1. Invariant soil properties</i>                                                      | 62        |
| <i>3.1.4.2. Proprietà dinamiche del suolo</i>                                                  | 65        |
| <i>3.1.4.2. Dynamic properties of the soils</i>                                                | 65        |
| 3.1.5. Clustering per la zonazione dei vigneti                                                 | 66        |
| 3.1.5. Clustering for vineyard zonation                                                        | 66        |
| (di / by Simone Priori, Edoardo Martini)                                                       |           |
| 3.2. CARATTERIZZAZIONE DELL'ANDAMENTO CLIMATICO NELLE ANNATE D'INDAGINE                        | 70        |
| 3.2. CLIMATIC ASPECTS OF THE STUDY YEARS                                                       | 70        |
| (di / by Paolo Storch, Nadia Vignozzi, Rita Perria)                                            |           |
| 3.2.1. Il clima dell'area del Castello di Brolio                                               | 74        |
| 3.2.1. The climate in the Castello di Brolio area                                              | 74        |
| 3.2.2. Il clima nell'area dei vigneti sperimentali                                             | 75        |
| 3.2.2. The climate in the experimental vineyard area                                           | 75        |
| 3.3. I SITI SPERIMENTALI                                                                       | 80        |
| 3.3. EXPERIMENTAL SITES                                                                        | 80        |
| 3.3.1. Localizzazione e suoli dei siti sperimentali                                            | 80        |
| 3.3.1. Locations and soils of the experimental sites                                           | 80        |
| <i>3.3.1.1. Radicabilità dei suoli dei siti sperimentali</i>                                   | 81        |
| <i>3.3.1.1. Root setting potential in the soils of the experimental sites</i>                  | 82        |
| (di / by Simone Priori)                                                                        |           |
| <i>3.3.1.2. Tomografie elettriche dei suoli dei siti sperimentali</i>                          | 84        |
| <i>3.3.1.2. Electrical tomography of the soils in the experimental sites</i>                   | 85        |
| (di / by Edoardo Martini e Simone Priori)                                                      |           |
| 3.3.2. Monitoraggio idrologico e delle qualità fisiche del suolo                               | 90        |
| 3.3.2. Hydrological monitoring and the physical qualities of the soils                         | 90        |
| (di / by Nadia Vignozzi, Sergio Pellegrini, Alessandro E. Agnelli, Rita Perria)                |           |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.3.3. Caratterizzazione dello stato chimico-nutrizionale del suolo: la disponibilità del potassio e del magnesio                                                                                                                                                                                                                           | 96  |
| 3.3.3. Characteristics of the chemico-nutritional state of the soil: potassium and magnesium availability<br>(di / by Giuseppe Valboa, Raimondo Piccolo, Rossella Papini, Giorgio Brandi,<br>Laura Natarelli, Edoardo A.C. Costantini)                                                                                                      | 96  |
| 3.3.4. Valutazione della consistenza e del ruolo dell'acarofauna                                                                                                                                                                                                                                                                            | 105 |
| 3.3.4. Evaluation of the acarofauna and its role<br>(di / by Marialivia Liguori, Sauro Simoni)                                                                                                                                                                                                                                              | 105 |
| 3.4. ANALISI ISOTOPICHE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 109 |
| 3.4. ISOTOPIC ANALYSES                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 109 |
| 3.4.1. Analisi isotopica dello Stronzio. L'Indice di Provenienza Controllata:<br>un parametro geochimico intrinseco che lega il vino al proprio <i>terroir</i> di origine                                                                                                                                                                   | 109 |
| 3.4.1. Strontium isotope analysis. The Index of Guaranteed Origin:<br>an intrinsic geochemical parameter that ties a wine to its <i>terroir</i> of origin<br>(di / by Eleonora Braschi, Sara Marchionni, Pierluigi Bucelli, Simone Priori,<br>Edoardo A.C. Costantini, Andrea Bollati, Massimo Mattei, Sandro Conticelli, Simone Tommasini) | 109 |
| 3.4.1.1. <i>La sostanza inorganica presente nel vino</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 110 |
| 3.4.1.1. <i>Inorganic matter present in wine</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 110 |
| 3.4.1.2. <i>Autenticità del vino e rapporti isotopici elementari</i>                                                                                                                                                                                                                                                                        | 112 |
| 3.4.1.2. <i>Authenticity of wine and elemental isotope ratios</i>                                                                                                                                                                                                                                                                           | 112 |
| 3.4.1.3. <i>La sistematica del sistema rubidio-stronzio</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 114 |
| 3.4.1.3. <i>Systematics of the Rubidium-Strontium system</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                | 114 |
| 3.4.1.4. <i>Primi dati sui rapporti isotopici dello Sr nei vini italiani</i>                                                                                                                                                                                                                                                                | 117 |
| 3.4.1.4. <i>Preliminary data on Sr isotope ratios in Italian wines</i>                                                                                                                                                                                                                                                                      | 117 |
| 3.4.1.5. <i>Studio pilota di microvinificazione nell'azienda Barone Ricasoli S.p.A.</i>                                                                                                                                                                                                                                                     | 119 |
| 3.4.1.5. <i>A pilot microvinification study in the Azienda Barone Ricasoli S.p.A.</i>                                                                                                                                                                                                                                                       | 119 |
| 3.4.2. Analisi isotopica del carbonio e dell'ossigeno nel vino                                                                                                                                                                                                                                                                              | 123 |
| 3.4.2. Analysis of the carbon and oxygen isotopes present in the wine<br>(di / by Aldo Ciambotti, Valentina Dell'Oro, Pierluigi Bucelli, Laura Natarelli)                                                                                                                                                                                   | 123 |
| 3.4.2.1. <i>Frazionamento isotopico del carbonio</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 125 |
| 3.4.2.1. <i>Carbon isotope fractionation</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 125 |
| 3.4.2.2. <i>Frazionamento isotopico dell'ossigeno</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 126 |
| 3.4.2.2. <i>Oxygen Isotope Fractionation</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 125 |
| 3.5. INTERAZIONI TRA I FATTORI DI STATO E LA VITE                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 129 |
| 3.5. INTERACTIONS BETWEEN STATE FACTORS AND THE VINES                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 129 |
| 3.5.1. Risposta viticola alle condizioni pedologiche e climatiche                                                                                                                                                                                                                                                                           | 129 |
| 3.5.1. The vine's response to soil and climatic conditions<br>(di / by Paolo Storchi, Rita Perria, Massimiliano Baldi, Franco Giannetti, Marco Leprini)                                                                                                                                                                                     | 129 |
| 3.5.1.1. <i>Performance del Sangiovese</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 139 |
| 3.5.1.1. <i>Sangiovese Performance</i><br>(di / by Pierluigi Bucelli, Edoardo A.C. Costantini)                                                                                                                                                                                                                                              | 139 |
| 3.5.2. Stress idrico e isotopi del carbonio nel vino                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 143 |
| 3.5.2. Water stress and carbon isotopes in wine<br>(di / by Bucelli Pierluigi, Natarelli Laura, Nadia Vignozzi, Paolo Storchi, Edoardo A.C. Costantini)                                                                                                                                                                                     | 143 |
| 3.5.3. Zonazione, vinificazioni e risposta enologica                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 150 |
| 3.5.3. Zoning, vinification, and enological response                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 150 |
| 3.5.3.1. <i>Le microvinificazioni</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 150 |
| 3.5.3.1. <i>Microvinifications</i><br>(di / by Pierluigi Bucelli, Laura Natarelli)                                                                                                                                                                                                                                                          | 150 |

---

|                                                                                                                           |         |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| <i>3.5.3.2. Macrovinificazioni e valutazione organolettica dei vini</i>                                                   | 154     |
| <i>3.5.3.2. Macrovinifications and organoleptic evaluations of the wines</i>                                              | 154     |
| (di / by Pierluigi Bucelli, Laura Natarelli, Simone Priori, Costanza Andrenelli, Nadia Vignozzi, Edoardo A.C. Costantini) |         |
| <i>3.5.3.3. Rapporti suolo-pianta-vino e zonazione per la viticoltura di precisione</i>                                   | 162     |
| <i>3.5.3.3. Soil-vine-wine relationships and zoning for precision viticulture</i>                                         | 162     |
| (di / by Pierluigi Bucelli, Edoardo A.C. Costantini)                                                                      |         |
| <br><b>4. Conclusioni e prospettive / Conclusions and perspectives</b>                                                    | <br>169 |
| <br><b>Bibliografia / Bibliography</b>                                                                                    | <br>173 |

### 3.4. ANALISI ISOTOPICHE

#### 3.4.1. Analisi isotopica dello Stronzio. L'Indice di Provenienza Controllata: un parametro geochimico intrinseco che lega il vino al proprio *terroir* di origine

(di ELEONORA BRASCHI, SARA MARCHIONNI, PIERLUIGI BUCELLI,  
SIMONE PRIORI, EDOARDO A.C. COSTANTINI, ANDREA BOLLATI,  
MASSIMO MATTEI, SANDRO CONTICELLI, SIMONE TOMMASINI)

##### INTRODUZIONE

La qualità di un vino dipende strettamente dalla qualità dell'uva. Solo da uve sane e al giusto grado di maturazione è possibile ottenere vini di qualità, perciò è nel vigneto più che nella cantina che nasce il grande vino. Le caratteristiche del vino sono direttamente correlate sia al vitigno di origine che all'ambiente dove la vite viene coltivata. In Italia si ritrovano più di 350 vitigni autoctoni che rappresentano un record unico al mondo. Un tassello fondamentale per la caratterizzazione e tipizzazione di un vino di qualità rimane sempre e comunque il territorio su cui la vite cresce, con tutte le sue caratteristiche climatiche, morfologiche e geologiche.

Il suolo d'impianto di una vigna eredita le proprie caratteristiche composizionali e qualitative dal materiale genitore (detto anche "di origine" o *parent material*, oppure "substrato pedogenetico") ovvero dalla litologia delle rocce e sedimenti. Il materiale genitore si può originare dal substrato geologico, attraverso diversi processi di alterazione, trasporto, sedimentazione e rimiscelamento, naturale o antropico, oppure può derivare da apporti eolici di vario tipo ed entità. Nei vini di pregio la certificazione di autenticità e provenienza geografica rappresenta un fattore di estrema valorizzazione del vino proposto al mercato.

In questo processo di valorizzazione dell'autenticità e tracciabilità geografica la scienza può intervenire a sostegno all'*arte di far vino* e in particolare del fare vino pregiato. L'insieme di parametri chimici, organici e geochimici può rappresentare l'impronta digitale di un vino, e quindi fornire uno strumento di straordinaria efficacia per la sua tracciabilità geografica.

Il vino può essere paragonato ad una pellicola fotografica che contiene impresse tutte le immagini legate alla sua produzione. La definizione qualitativa e quantitativa della composizione sia della matrice organica che inorganica del vino può permettere di rintracciare in maniera accurata e precisa sia la *cultivar* che il *terroir* di produzione. Mentre la composizione della matrice organica è imprescindibilmente legata al vitigno utilizzato nella produzione, la composizione chimica ed isotopica

### 3.4. ISOTOPIC ANALYSES

#### 3.4.1. Strontium isotope analysis. The Index of Guaranteed Origin: an intrinsic geochemical parameter that ties a wine to its *terroir* of origin

(by ELEONORA BRASCHI, SARA MARCHIONNI, PIERLUIGI BUCELLI,  
SIMONE PRIORI, EDOARDO A.C. COSTANTINI, ANDREA BOLLATI,  
MASSIMO MATTEI, SANDRO CONTICELLI, SIMONE TOMMASINI)

##### INTRODUCTION

The quality of a wine depends upon the quality of the grapes. Only healthy, perfectly ripe grapes can yield quality wines, and therefore great wines are born more in the vineyard than the cellar. The characteristics of a great wine correlate directly with both the varietal used to make it and the environment in which the grapes were grown. Italy boasts more than 350 indigenous varieties, more than any other country in the world. The characteristics of a quality wine inevitably depend upon the *terroir* from whence it springs, with all its climatic, morphological and geological characteristics.

The soil of a vineyard inherits its compositional and qualitative characteristics from the parent material, in other words the lithology of the rocks and sediments. The parent material may derive from the geologic substrate, though various processes of alteration, transport, sedimentation, and mixing, either natural or anthropic, or it can derive from aeolian sources of varying kinds and scales. In quality vineyards the certification of authenticity and geographic origin contributes tremendously to the valorization of the wine on the world markets.

In this process of valorization of the authenticity and geographic traceability Science can contribute to the Art of Making Wine, and in particular to that of making great wines. The set of chemical, organic and geochemical parameters can serve as a wine's fingerprint, and therefore offer an extraordinarily effective tool for its geographic traceability.

Wine can be likened to a film with images of every phase of its production. The qualitative and quantitative definition of the composition of both the organic and inorganic matrixes of a wine can allow one to accurately identify both the cultivar and the *terroir* of origin. While the composition of the organic matrix is inescapably bound to the varietal used to make the wine, the chemical and isotopic composition of the inorganic matrix is tied to the geologic material of the soil in which the vines grew.

Fig. 3.56. I vigneti dell'azienda Barone Ricasoli S.p.A. presso Brolio (Siena), appartenente al Consorzio del Chianti Classico

Fig. 3.56. Vineyards of the Azienda Barone Ricasoli S.p.A. in Brolio (SI), which are in the Chianti Classico Appellation



della matrice inorganica è legata al materiale geologico di origine del suolo su cui sono cresciute le viti.

In questo contesto s'inserisce il lavoro di zonazione, incentrato su vini provenienti dall'azienda Barone Ricasoli S.p.A. presso Brolio (fig. 3.56), ed effettuato attraverso una collaborazione tra il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università degli Studi di Firenze e il Centro di Ricerca per l'Agrobiologia e la Pedologia di Firenze, CRA-ABP. L'obiettivo del progetto è stato quello di definire un parametro geochimico intrinseco che, in aggiunta alle caratteristiche organolettiche, permettesse di collegare ciascun vino al suo territorio di produzione.

Questo parametro, che necessariamente rappresenta un'espressione delle caratteristiche del substrato pedogenetico, potrà costituire un fattore determinante nel protocollo di analisi previsto dal decreto legislativo sull'etichettatura approvato nel gennaio 2011 dalla Commissione Agricoltura della Camera dei Deputati, che rende obbligatoria l'indicazione di origine sui prodotti agroalimentari.

#### 3.4.1.1. La sostanza inorganica presente nel vino

Disciolta nella matrice acquosa del vino si ritrova la sostanza cosiddetta *minerale*, cationi ed anioni di derivazione pedologica, assorbiti assieme alle sostanze nutritive dalle radici della pianta e fissati all'interno dei tessuti biologici dell'acino. La concentrazione di queste sostanze nei vini, soprattutto la frazione cationica, è dell'ordine delle ppb [ng/g]. Tra queste di particolare rile-

Within this context falls the zonation study (fig. 3.56) focused on the wines from the Azienda Barone Ricasoli S.p.A. estate in Brolio (SI), which was carried out through a collaboration between the Department of Earth Sciences of the Università degli Studi di Firenze and the Centro di Ricerca per l'Agrobiologia e la Pedologia di Firenze, CRA-ABP. The goal of the study is to define an intrinsic geochemical parameter that, together with the organoleptic qualities, allows one to tie each wine to its production zone.

This parameter, which of necessity represents an expression of the characteristics of the soil substrate, may be a decisive factor in the analysis protocol called for by the legislative decree on labeling approved in January 2011 by the Agriculture Commission of the Italian Chamber of Deputies, which makes the indication of the place of origin of foodstuffs obligatory.

#### 3.4.1.1. Inorganic matter present in wine

Dissolved in the aqueous matrix of a wine, one finds the so-called mineral component, cations and anions derived from the soils that were absorbed together with nutrients by the roots of the vines and fixed within the biological tissues of the grapes. The concentration of these substances in wines, and especially the cation fraction, is on the order of ppb [ng/g]. Among these, the lanthanides, which are among the Rare Earth Elements, and some alkali metals and alkali earths, for example Rubidium (Rb) and

vo sono i lantanidi, elementi appartenenti al gruppo delle Terre Rare, e alcuni metalli alcalini e alcalino terrosi, quali rubidio (Rb) e stronzio (Sr). Le concentrazioni di riferimento sono ben al disotto dei limiti di sicurezza ammissibili per la salute umana, ma sono rilevabili attraverso strumentazioni opportune ad elevatissima sensibilità. Inoltre, nonostante le bassissime concentrazioni, la loro distribuzione relativa è fortemente correlata alla composizione mineralogica dei suoli e dei loro protoliti (rocce del substrato).

Negli ultimi anni la correlazione esistente tra geologia e territorio di produzione dei vini è stata oggetto di numerose ricerche (circa due milioni di pagine web su Google alla voce *wine + geology*). In particolare una notevole attenzione è stata dedicata allo studio delle caratteristiche geologiche del substrato e alla loro influenza nella produzione dei suoli come elemento di primaria importanza per la produzione vinicola e per la determinazione dei fattori che ne controllano le caratteristiche e la qualità. Al contrario, lo studio dei caratteri geologici del substrato è stato effettuato in maniera sostanzialmente episodica, spesso non considerando il suolo, sede della vita e dell'attività radicale. Questi studi rappresentano invece un aspetto di primaria importanza per il settore vinicolo, soprattutto in relazione alle problematiche legate alla tipicizzazione e alla tracciabilità geografica del prodotto, e cioè alla possibilità di definire, con criteri analitici e su basi scientifiche, l'area di provenienza di un vino.

La penisola italiana è in questo senso un'area particolarmente interessante per la sua complessa evoluzione tettonica, che ha dato luogo a un territorio estremamente diversificato nei caratteri geologici e pedologici. La produzione vitivinicola nell'area italiana avviene in suoli con un substrato geologico quasi sempre ben caratterizzato in termini di composizione mineralogica, petrografica e geochemica (CITA *et al.*, 2004); ciò permette di effettuare un'indagine pilota a carattere geochemico isotopico sui prodotti della filiera vitivinicola con l'obiettivo di individuare un *marker* inorganico che sia espressione del collegamento tra il vino e il suo areale di produzione.

Dal punto di vista delle grandi province geologiche della penisola italiana è possibile distinguere le diverse zone sulla base delle caratteristiche dei litotipi principali presenti in affioramento.

L'area della catena appenninica rappresenta la dorsale montuosa della penisola italiana, ed è costituita in grande prevalenza da depositi sedimentari mesozoici e terziari. I litotipi affioranti sono principalmente rocce carbonatiche, marne e arenarie, mentre sono estrema-

Strontium (Sr) are very important. The reference concentrations are well below the limits considered hazardous to human health, but can be measured using the proper, highly sensitive instruments. In addition, despite their extremely low concentrations, their relative distribution is strongly influenced by the mineralogical composition of the soils and their protoliths (the bedrock).

In recent years the correlation between geology and the zones where the wines were produced has been the object of considerable research (Google returns about 2 million pages for the terms "wine + geology"). In particular, a great deal of attention has been dedicated to the study of the geological characteristics of the bedrock and their influence on the production of the soils, as an element of primary importance for winemaking and for the identification of the factors that influence a wine's characteristics and quality. To the contrary, the study of the geological characteristics of the substrate had been carried out discontinuously, and frequently without taking into account the soil, which is where the vine lives and its roots are active. These studies are instead of great importance for the winemaking sector, especially with regards to problems related to the understanding and geographic traceability of the wine, in other words the ability to identify, from analytic criteria that have a scientific foundation, the source area of a wine.

The Italian peninsula is especially interesting from this standpoint because of its complex tectonic evolution, which resulted in a territory that is extremely diverse both geologically and pedologically. Winemaking in Italy almost always takes place on soils that have bedrock with distinctive mineralogical, petrographic and geochemical compositions (CITA *et al.*, 2004); this makes it possible to carry out a geochemical isotope pilot study of the wines to identify an inorganic marker that acts as a link between the wine and its production area.

At the scale of the large geological provinces of the Italian peninsula one can distinguish the different zones on the basis of the characteristics of the principal lithotypes exposed.

The Apennine chain is the mountainous backbone of the Italian peninsula, and consists in large part of Mesozoic and Tertiary sediments. The lithotypes exposed are primarily carbonates, marls, and sandstones, whereas red earths and volcanic materials are quite rare, and concentrated in structural depressions.

mente rari e concentrati nelle depressioni strutturali i depositi costituiti da terre rosse e da materiale vulcanico.

L'area collinare della fascia adriatica è caratterizzata dalla presenza di un substrato costituito in grandissima prevalenza da rocce sedimentarie, che rappresentano i depositi di riempimento dei bacini di avanfossa neogenici e quaternari. I terreni affioranti sono rappresentati soprattutto da arenarie e argille di ambiente marino. Nei fondovalle dei fiumi che tagliano trasversalmente la catena e le aree collinari, sono invece preponderanti i depositi continentali grossolani di origine alluvionale, particolarmente sviluppati lungo i versanti adriatici abruzzesi e marchigiani. In questo senso una notevole eccezione è costituita dall'area vulcanica del Monte Vulture al confine tra Puglia e Basilicata. Il Monte Vulture, sebbene rappresenti un'areale molto limitato, costituisce un esempio di particolare interesse poiché il territorio circostante l'apparato vulcanico è sede di una intensa coltivazione viticola, da cui si ricava il noto vino "Aglianico del Vulture".

I depositi argillosi e sabbiosi di origine marina sono anche molto sviluppati lungo tutto il margine tirrenico tousco-laziale, dove colmano le ampie depressioni strutturali neogeniche legate ai processi di apertura del Mar Tirreno. In questa stessa area, e in particolare lungo una fascia che si estende dalla Toscana meridionale sino alla zona vesuviana, affiorano estesamente i depositi legati all'attività quaternaria dei complessi vulcanici della Provincia Magmatica Romana. Si tratta di depositi prevalentemente piroclastici, di notevole spessore, che ricoprono un'ampia fascia collinare particolarmente fertile e sede di un'estesa coltivazione vitivinicola. Alla fascia vulcanica dell'area tirrenica sono da aggiungere i vulcani quaternari delle isole Eolie (nelle quali sono di particolare importanza per la produzione vinicola le isole di Lipari e Salina), Pantelleria e soprattutto l'Etna, sulle cui pendici si sviluppa un'importante produzione vinicola.

Appare pertanto evidente come la produzione vitivinicola italiana, seppure estesa su quasi tutto il territorio, presenti delle precise peculiarità geologiche che rendono lo studio dei rapporti tra geologia e vino di particolare interesse. A questo proposito occorre notare che questa relazione trova un particolare motivo d'interesse in uno dei maggiori settori di criticità nella produzione del vino, nella valorizzazione dei marchi e nella difesa del consumatore: la tipicizzazione e tracciabilità geografica del prodotto, soprattutto se di qualità, sia esso protetto da marchi IGT e Doc o addirittura garantito Docg.

### *3.4.1.2. Autenticità del vino e rapporti isotopici elementari*

Tutti gli elementi chimici presenti in natura, dall'i-

The hilly zones on the Adriatic side are characterized by the presence of a substrate composed primarily of sedimentary rocks that were deposited in the Neogene and Quaternary foreland basins. The rocks exposed consist primarily of sandstones and marine clays. In the fluvial valley bottoms that crosscut the chain and the hilly zones coarse-grained continental sediments of alluvial origin are instead prevalent, and are especially well developed along the Adriatic slopes in the Abruzzo and the Marches. In this setting, the volcanic area of Mount Vulture, at the border between Puglia and Basilicata, provides a notable exception to the general scenario. Though it covers a very limited area, it is especially interesting, because the land around the volcano is intensely cultivated with vineyards, which yield a renowned wine, "Aglianico del Vulture".

Clayey and sandy marine sediments are also quite common along the Tuscany-Latium shore of the Tyrrhenian Sea, where they fill the ample Neogene structural depressions related to the opening of the Tyrrhenian Sea. In this area, and in particular along a swath that extends from southern Tuscany to the Vesuvian area, there are widespread deposits related to the Quaternary activity of the volcanoes belonging to the Provincia Magmatica Romana. They are primarily pyroclastic deposits, which are quite thick, and cover an ample hilly swath that is quite fertile and extensively planted to vine. In addition to the Tyrrhenian Volcanic area, there are the Quaternary volcanoes of the Aeolian Islands (which are especially important for the winemaking of Lipari and Salina), Pantelleria, and especially Mount Etna, whose slopes are planted extensively to vines.

It thus becomes evident that though Italian wine-making takes place throughout almost all of the country, there are distinctive geological features that make the study of the relationships between geology and wine quite interesting. In this regard we must note that this relationship is especially important for one of the most critical aspects of wine production, in appellation valorization and consumer protection: typicality and geographic traceability of the wine, especially of quality wine, be it labeled IGT, DOC, or guaranteed, Docg.

### *3.4.1.2. Authenticity of wine and elemental isotope ratios*

All of the chemical elements present in nature, from hydrogen to the lanthanides and the actinides, are made up of isotopes. An isotope is an atom of a

drogeno ai lantanidi e attinidi, sono formati da isotopi. Un isotopo è un atomo di uno stesso elemento chimico, vale a dire con lo stesso numero atomico  $Z$  (i.e., numero di protoni nel nucleo), ma con differente numero di massa  $A$  e quindi differente massa atomica. La differenza dei numeri di massa è dovuta a un diverso numero di neutroni presenti nel nucleo dell'atomo a parità di protoni. Ciascun elemento chimico è quindi costituito da una miscela isotopica caratteristica; l'ossigeno ( $Z = 8$ ), per esempio, è formato da tre isotopi naturali:  $^{16}\text{O}$  (ca. 99,76%) con 8 neutroni,  $^{17}\text{O}$  (ca. 0,04%) con 9 neutroni e  $^{18}\text{O}$  (ca. 0,20%) con 10 neutroni. La composizione isotopica degli elementi leggeri quali idrogeno (H), carbonio (C) e ossigeno (O), che rappresentano la base chimica fondamentale della materia organica, non è costante ma può essere cambiata in seguito a processi che avvengono sulla superficie terrestre (per esempio, attività biologica di microrganismi, processi di cambiamento di stato ecc.). La variabilità della composizione isotopica di questi elementi leggeri costituisce uno strumento scientifico e tecnologico basilare per l'identificazione di eventuali sofisticazioni del prodotto, attraverso l'aggiunta di coloranti artificiali, metanolo, zucchero o acqua (ROSSMANN *et al.*, 1996; ROSSMANN, 2001) e in alcuni casi è stata utilizzata per la definizione della provenienza geografica e territoriale dei vini, anche se con risultati contraddittori e con un ampio margine d'incertezza (BRÉAS *et al.*, 1994; Day *et al.*, 1994; VERSINI *et al.*, 1997; CHRISTOPH *et al.*, 2003, 2004).

Qualsiasi approccio scientifico al problema della tracciabilità geografica si deve basare sul fatto che una qualsiasi pianta, attraverso l'apparato radicale, preleva i suoi nutrienti dal terreno tra quelli mobilizzati o mobilizzabili e quindi disponibili per il processo bio-vegetativo. La composizione chimica degli elementi in tracce presenti nei suoli dipende da diversi fattori quali il pH, l'umidità, la porosità, la quantità di frazione argillosa e di complessi humici, i processi pedogenetici ecc. (KIM e THORNTON, 1993). Questi fattori determinano una diversità chimica acquisita dai suoli che potrebbe fornire dei traccianti univoci per la definizione della vigna di provenienza. Sfortunatamente, la quantità in valore assoluto degli elementi *minerali* bio-disponibili acquisiti dal vino attraverso la vite e l'uva può variare a seconda dell'annata in funzione della temperatura media stagionale, delle precipitazioni e dell'umidità media durante il periodo vegetativo e di crescita dell'uva. Risulta perciò difficile utilizzare un singolo parametro chimico come tracciante univoco del prodotto finito e quindi della sua vigna di provenienza. L'analisi statistica multivariata applicata ad un ampio spettro di elementi chimici analizzati potrebbe facilita-

given chemical element, in other words with the same atomic number  $Z$  (i.e., the same number of protons in the nucleus), but with a different mass number  $A$ , and therefore a different atomic mass. The differences in mass numbers are due to differing numbers of neutrons present in the nucleus of the atoms of the element, which however all have the same number of protons. Each element presents a characteristic mixture of isotopes; for oxygen ( $Z=8$ ), for example, there are three natural isotopes:  $^{16}\text{O}$  (about 99.76%), with 8 neutrons,  $^{17}\text{O}$  (about 0.04%), with 9 neutrons, and  $^{18}\text{O}$  (about 0.20%) with 10 neutrons. The isotopic composition of the lighter elements including hydrogen (H), carbon (C) and oxygen (O), which are the chemical foundation of organic matter, is not constant, but can rather be changed by events taking place on the surface of the earth (e.g. biological activity of microorganisms, changes of state, and so on).. The variability of the isotopic composition of these light elements provides a fundamental scientific and technological tool for identifying fraudulent alterations of the product, for example the addition of artificial coloring, methanol, sugar, or water (ROSSMANN *et al.*, 1996; ROSSMANN, 2001), and has in some cases been used to identify the source region of wines, though in this case the results are contradictory and subject to considerable uncertainty (BRÉAS *et al.* 1994; DAY *et al.* 1994; VERSINI *et al.* 1997; CHRISTOPH *et al.*, 2003, 2004).

Any scientific approach to the problem of geographic traceability must be based on the fact that any plant, through its root system, draws its nutrients from the soil, taking those that are mobile or mobilizable, and thus available to the biovegetative processes. The chemical composition of the trace elements in the soils depends upon a variety of factors including pH, humidity, porosity, the amount of the clay fraction and the humic complexes, the pedogenetic processes, and so on (KIM and THORNTON, 1993). These factors result in chemical diversities acquired by the soils that could yield univocal tracers for the identification of the source vineyard. Unfortunately, the absolute quantity of the bio-available mineral elements acquired by the wine through the vines and the grapes can vary from vintage to vintage as a function of the average seasonal temperature, precipitation, and the average humidity during the vegetative period and the growth of the grapes. It is therefore difficult to use a single chemical parameter as a univocal tracer for the finished product and thus for its source vineyard. Multivariate statistical analysis applied to a broad spectrum of

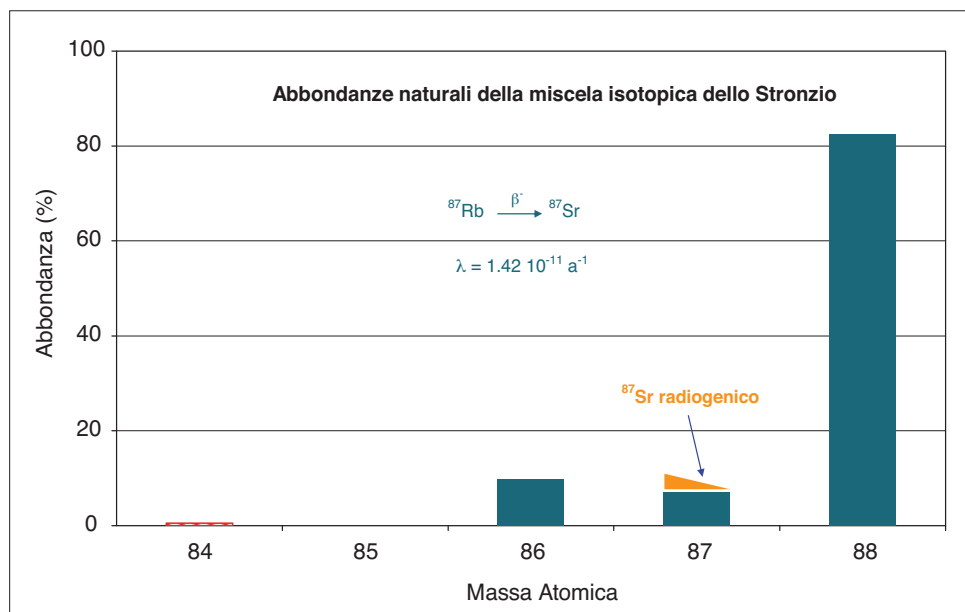


Fig. 3.57. Abbondanze isotopiche dello Stronzio (Sr)

Fig. 3.57. Strontium (Sr) isotope abundances

re la trattazione dei dati integrandoli nel tempo. Questo procedimento è tuttavia molto laborioso, sebbene passibile di fornire risultati di rilievo.

La definizione della composizione isotopica di alcuni elementi chimici utilizzati in geologia sia per la datazione assoluta delle rocce che come traccianti petrogenetici (e.g., Sr, Nd, Pb) rappresenta alternativamente un approccio di gran lunga più semplice e potenzialmente più affidabile per la tracciabilità geologica della vigna di provenienza e quindi del vino da essa prodotto (e.g., ALMEIDA, VASCONCELOS, 2001; MIHALJEVIĆ *et al.*, 2006; BOARI *et al.*, 2008). I rapporti isotopici di questi elementi presenti nella frazione inorganica *minerale* dei vini, e in particolare il rapporto isotopico dello stronzio  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , potrebbero rappresentare uno strumento eccezionale per la definizione dell'autenticità di un prodotto agroalimentare.

#### 3.4.1.3. La sistematica del sistema rubidio-stronzio

Lo stronzio ( $Z = 38$ , simbolo Sr) è un metallo alcalino terroso e possiede in natura quattro isotopi stabili (fig. 3.57), dei quali tre non-radiogenici ( $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ) e uno radiogenico ( $^{87}\text{Sr}$ ). L'isotopo con massa 87 ( $^{87}\text{Sr}$ ) deriva dal decadimento naturale  $\beta^-$  del  $^{87}\text{Rb}$  ( $\lambda = 1,42 \cdot 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ ). Conseguentemente, mentre i rapporti tra gli isotopi non radiogenici sono rimasti inalterati sin dalla formazione del sistema solare ( $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8,3752$ ;  $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,05658$ ), il rapporto isotopico  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  è fortemente variabile e dipendente dal contenuto iniziale di Rb e Sr nella roccia o minerale e dal tempo trascorso dal momento della sua formazione.

Ovviamente per lo studio dei solidi cristallini si deve

chemical elements could simplify the treatment of the data, integrating them over time. This procedure is, however, extremely laborious, though it can provide significant results.

The definition of the isotopic composition of some of the elements employed in geology both for absolute dating of the rocks and as petrogenetic tracers (e.g. Sr, Nd, Pb) offers an alternative approach that is much simpler and potentially more trustworthy for the geological tracing of the source vineyard and therefore of the wine produced from it (e.g., ALMEIDA and VASCONCELOS, 2001; MIHALJEVIĆ *et al.*, 2006; BOARI *et al.*, 2008). The isotope ratios of these elements present in the inorganic *mineral* fraction of the wines, and in particular the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  strontium isotope ratio could be a superb tool for confirming the authenticity of a food product.

#### 3.4.1.3. Systematics of the Rubidium-Strontium system

Strontium ( $Z = 38$ , symbol Sr) is an alkali earth metal, and occurs naturally in four stable isotopes (fig. 3.57), three of which are non-radiogenic ( $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ) and one that is radiogenic ( $^{87}\text{Sr}$ ). The isotope with a mass of 87 ( $^{87}\text{Sr}$ ) derives from the natural  $\beta^-$  decay of  $^{87}\text{Rb}$  ( $\lambda = 1,42 \cdot 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ ). Consequently, while the ratios of the non-radiogenic isotopes have remained constant since the formation of the solar system ( $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.3752$ ;  $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.05658$ ), the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratio is quite variable, depending upon the initial contents of Rb and Sr in the rock or mineral, and the time that has passed since its formation.

tener conto del fatto che Rb e Sr vengono facilmente *frazionati* dai processi geologici in seguito al loro diverso comportamento geochimico, dovuto alla loro diversa carica e raggio ionico. Infatti, il raggio ionico dello stronzio (1,18 Å) è molto simile a quello del Calcio (1,00 Å), e tende quindi a sostituirlo nei reticoli cristallini dei minerali comuni delle rocce contenenti Ca (e.g. calcite, feldspati). Diversamente il Rb (raggio ionico di 1,52 Å) ha affinità geochimica con il K (raggio ionico di 1,38 Å), e quindi i processi petrogenetici sia di ambiente sedimentario che metamorfico e igneo tendono a formare minerali e rocce con contenuti di Rb e Sr nettamente distinti tra loro (i.e. *frazionano* il rapporto Rb/Sr nei diversi materiali geologici). Queste caratteristiche hanno permesso l'utilizzo della sistematica isotopica Rb-Sr sia come *orologio geologico* per la datazione assoluta delle rocce, che come tracciante petrogenetico (fig. 3.58), dal momento che ciascuna roccia presente sul nostro pianeta possiede un rapporto isotopico  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  caratteristico (e.g., FAURE, 1986; DICKIN, 2003).

In linea generale, ogni substrato pedogenetico su cui è impiantata una vigna possiede il proprio rapporto Rb/Sr e quindi il suo caratteristico rapporto isotopico  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Un suolo evoluto da un substrato ricco di frammenti di rocce granitiche, ad esempio, sarà caratterizzato da un rapporto isotopico  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  generalmente  $> 0,710$ , a causa dell'elevato rapporto Rb/Sr del granito, che nel tempo ha determinato un'alta produzione di  $^{87}\text{Sr}$  radiogenico. Viceversa, suoli impostati su un substrato ricco di frammenti di rocce basaltiche e rocce sedimentarie carbonatiche – caratterizzate da bassi rapporti Rb/Sr – possiedono rapporti isotopici  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0,710$ . Di conseguenza il rapporto isotopico  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  finisce per essere estremamente variabile nei diversi suoli e costituisce un elemento distintivo per un determinato appezzamento di terreno. In ultima analisi, questo rapporto isotopico potrebbe rappresentare una vera e propria *impronta digitale* del prodotto agroalimentare rispetto alla sua provenienza e definire in maniera univoca il suo comprensorio di provenienza.

In teoria, uve da differenti microaree all'interno di una stessa zona climatica possiedono  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  simili, ma possono avere differenti composizioni isotopiche dello Sr ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) in funzione delle litologie del substrato da cui si sono formati i suoli delle vigne (e.g., FORTUNATO *et al.*, 2004; KELLY *et al.*, 2005). Infatti, la composizione isotopica dello Sr delle uve è acquisita attraverso l'assorbimento di Sr, presente nei suoli in quantità dell'ordine delle ppm [mg/kg], dalle radici della vite nei suoli, e quindi dal substrato pedogenetico da cui si è formato il suolo (STEWART *et al.*, 1998). La riprova di questo

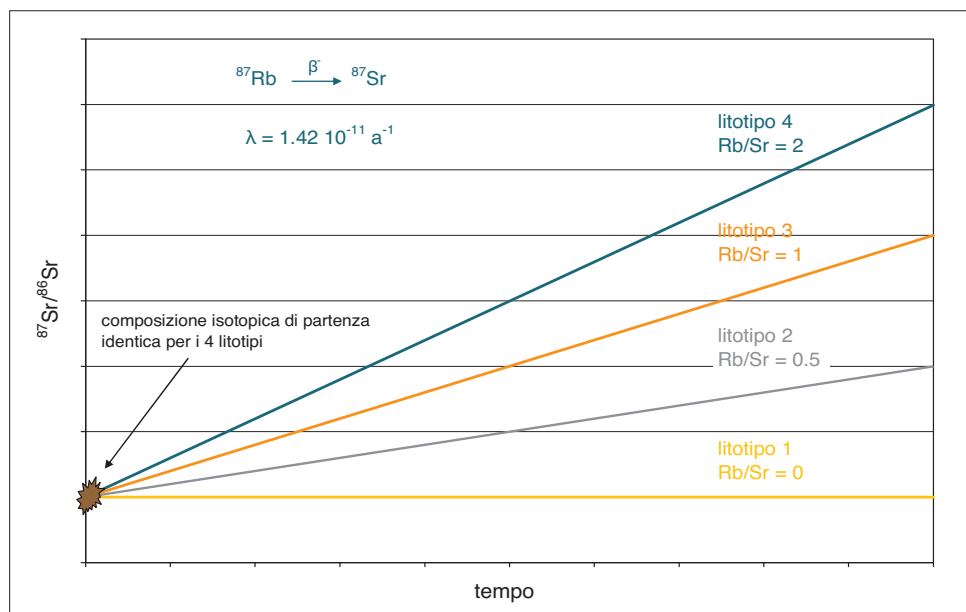
Obviously, in studying crystalline solids one must keep in mind that Rb and Sr are easily *fractionated* by geologic processes thanks to their differing geochemical behaviors, which are due to their differing charges and ionic radiuses. Indeed, strontium's ionic radius (1.18 Å) is quite similar to calcium's (1.00 Å), and therefore tends to substitute for it in the crystal structures of minerals that are common in Ca containing rocks (e.g. calcite, feldspars). To the contrary, Rb (Ionic radius 1.52 Å) has a geochemical affinity with K (ionic radius 1.38 Å), and therefore petrogenetic processes under both sedimentary and metamorphic conditions tend to form minerals and rocks with Rb and Sr contents that are quite distinct (i.e. they *fractionate* the Rb/Sr ratios in the differing geological materials). These characteristics make it possible to use the Rb-Sr isotope system both as a *geologic clock* for the absolute dating of rocks, and as a petrogenetic tracer (fig. 3.58), because each rock type present on our planet has a characteristic  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratio (e.g. FAURE, 1986; DICKIN, 2003).

As a general rule, every pedogenetic substrate upon which a vineyard is planted has a distinct Rb/Sr ratio, and therefore a characteristic  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratio. A soil derived from a substrate with abundant granitic rock fragments will, for example, have an  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratio generally  $> 0.710$  because of the high Rb/Sr ratio in granites, which with time results in a high production of radiogenic  $^{87}\text{Sr}$ . To the contrary, soils overlying a substrate rich in basaltic rock fragments and carbonates, which have low Rb/Sr ratios, will have  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratios  $< 0.710$ . As a result, the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratio tends to vary considerably from soil to soil, and is a distinctive element for identifying a given terrain. In the final analysis, this isotope ratio could be a true fingerprint indicative of the source of a food product, univocally indicating the area from whence it came.

In theory, grapes from three different microareas within a single climatic zone will display similar  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values, but may have different Sr isotope ratios ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) as a function of the underlying lithologies from which the soils of the vineyards formed (e.g. FORTUNATO *et al.*, 2004; KELLY *et al.*, 2005). Indeed, the Sr isotope composition of the grapes is acquired through the absorption of the Sr present in the soil in quantities in the ppm range [mg/kg] on the part of the vine roots, and therefore from the substrate from which the soil formed. Proof of this theoretical reasoning is given by the fact that

Fig. 3.58. Evoluzione schematica del rapporto isotopico  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in funzione del tempo. Si nota chiaramente come partendo da una stessa composizione isotopica di partenza, con il passare del tempo i quattro litotipi sviluppano rapporti isotopici  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  diversi tra loro in funzione dei rapporti Rb/Sr che li contraddistinguono

Fig. 3.58. Schematic evolution of the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratio as a function of time. One can clearly see that, starting from the same initial isotopic composition, the four different lithotypes develop different  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratios because of their differing Rb/Sr ratios



ragionamento teorico è fornita dalla composizione isotopica delle uve di una determinata area che mostrano valori del rapporto  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  simili, se non identici, a quelli del substrato pedogenetico. Considerando che il processo tecnologico di vinificazione non fraziona gli isotopi degli elementi pesanti quali lo Sr (e.g., CAPO *et al.*, 1998; STEWART *et al.*, 1998), la determinazione del rapporto isotopico dello Sr nei vini ha tutte le potenzialità per rappresentare uno strumento efficace per la definizione di autenticità e quindi di certificazione di provenienza geografica. Questo approccio appare concretamente molto più semplice, speditivo e affidabile dell'analisi multivariata multielementare.

La letteratura scientifica inerente questo argomento è attualmente limitata ma confortante per la correttezza dei concetti appena espressi. HORN *et al.* (1997), LANCELOT *et al.* (1999), ALMEIDA e VASCONCELOS (2001) e BARBASTE *et al.* (2002) hanno infatti dimostrato l'esistenza di una stretta correlazione tra i rapporti isotopici  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  delle uve, dei vini e delle rocce dei substrati pedogenetici, per vini tedeschi portoghesi e francesi. Pertanto la composizione isotopica di elementi chimici di importanza geologica, quali lo Sr, che si ritrovano all'interno della matrice inorganica dei prodotti, rappresenta un nuovo e tecnologicamente avanzato strumento scientifico per la definizione della tracciabilità geografica non solo del vino ma anche di altri prodotti della filiera agroalimentare.

the isotopic composition of the grapes from a given area display  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  values similar to if not identical to those of the pedogenetic substrate. Considering that the techniques used to make wine do not fractionate the isotopes of elements such as Sr (e.g. CAPO *et al.*, 1998; STEWART *et al.*, 1998), the Sr isotope ratio measured in the wine is potentially an effective tool for determining a wine's authenticity, and thus certifying its place of geographic origin. This approach appears to be much simpler, quicker, and more dependable than multielement multivariate analysis.

The scientific Literature regarding this topic is currently limited, but confirms the correctness of the concepts just presented. HORN *et al.* (1997), LANCELOT *et al.* (1999), ALMEIDA and VASCONCELOS (2001) and BARBASTE *et al.* (2002) have in fact demonstrated the existence of a close correlation between the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratios of the grapes, the wines, and the rocks making up the pedogenetic substrates for German, French and Portuguese wines. Therefore the isotopic composition of elements of geological importance such as Sr, which is found within the inorganic matrix of the products, is a new and technologically advanced scientific instrument for geographically tracing not just a wine, but also other agricultural products.

#### 3.4.1.4. Primi dati sui rapporti isotopici dello Sr nei vini italiani

Nell'ottica di fornire un tracciante inorganico (i.e. il rapporto isotopico dello Sr,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) che rappresentasse una vera e propria impronta digitale del “prodotto vino” rispetto alla provenienza geografica e al *terroir* di produzione, abbiamo determinato la composizione isotopica dello Sr sia in alcuni vini di qualità protetta, controllata e garantita (IGT, DOC e DocG) che anche provenienti da aziende artigianali del territorio italiano. Più specificamente i vini analizzati si riferiscono a:

- Consorzio del Chianti Classico, con vini provenienti dalle microvinificazioni dell'azienda Barone Ricasoli S.p.A. presso Brolio (Siena), nonché altri vini da aziende agricole artigianali del territorio toscano;
- Consorzio del Cesanese, con vini provenienti da aziende agricole del territorio laziale;
- Consorzio dell'Aglianico del Sannio, con vini provenienti da aziende agricole del territorio campano;
- Consorzio dell'Aglianico del Vulture, con vini provenienti da aziende agricole del territorio lucano.

I risultati delle determinazioni isotopiche effettuate nei vini analizzati vengono discussi definendo il parametro di *Indice di Provenienza Controllata* (IPC). Tale IPC è stato calcolato normalizzando la composizione isotopica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del campione di vino a quella della frazione silicatica della Terra (*Bulk Silicate Earth*, BSE,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7045$ , FAURE, 1986; DICKIN, 2003), analogamente a quanto utilizzato per esprimere i rapporti isotopici di rocce e altri geomateriali. La variante che proponiamo è semplicemente quella di usare la sigla IPC invece della connotazione  $\epsilon$ , e di utilizzare un fattore  $10^3$  invece di  $10^4$ . La relazione che permette di calcolare l'IPC è la seguente:

$$\text{IPC} = 10^3 \left[ \frac{^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{vino}}}{0,7045} - 1 \right]$$

L'indice che proponiamo potrà costituire una eventuale etichettatura del prodotto in ottemperanza al decreto legislativo Zaia sull'obbligatorietà dell'indicazione di origine dei prodotti agroalimentari.

Dai dati riportati nel diagramma di figura 3.59, si può notare come la variazione dell'IPC, da 4,5 a 9,0, presenti valori discriminanti sia tra i vini delle diverse regioni italiane che anche tra i vini delle diverse aziende nell'ambito di una stessa regione (e.g. Consorzio del Chianti Classico, Toscana). Si deve comunque precisare che il valore di IPC relativo al Chianti Classico dell'azienda Ba-

#### 3.4.1.4. Preliminary data on Sr isotope ratios in Italian wines

In order to provide an inorganic tracer (i.e. the Sr isotope ratio,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) able to serve as a true fingerprint for wine, tying it to its geographic source and the *terroir* in which it was produced, we determined the Sr isotope compositions in a number of protected, appellation, and guaranteed wines (IGT, DOC and DocG) from artisanal Italian wineries. More specifically, we analyzed wines from:

- Consorzio del Chianti Classico, with wines from the microvinifications of the Azienda Barone Ricasoli S.p.A. in Brolio (SI), as well as other wines from artisanal Tuscan wineries;
- Consorzio del Cesanese, with wines from wineries in Latium;
- Consorzio dell'Aglianico del Sannio, with wines from wineries in Campania;
- Consorzio dell'Aglianico del Vulture, with wines from wineries in Basilicata.

The results of the isotopic analyses carried out are discussed defining the *Indice di Provenienza Controllata* (IPC, or Index of Guaranteed Origin). The IPC was calculated by normalizing the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope composition of the wine with respect to that of the silicate fraction of the Earth (*Bulk Silicate Earth*, BSE,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7045$ , FAURE, 1986; DICKIN, 2003), in a manner analogous to that used to express the isotope ratios of rocks and other geomaterials. The variant we propose is simply that of using the acronym IPC rather than the symbol  $\epsilon$ , and to use a factor of  $10^3$  instead of  $10^4$ . The equation that allows the calculation of the IPC is:

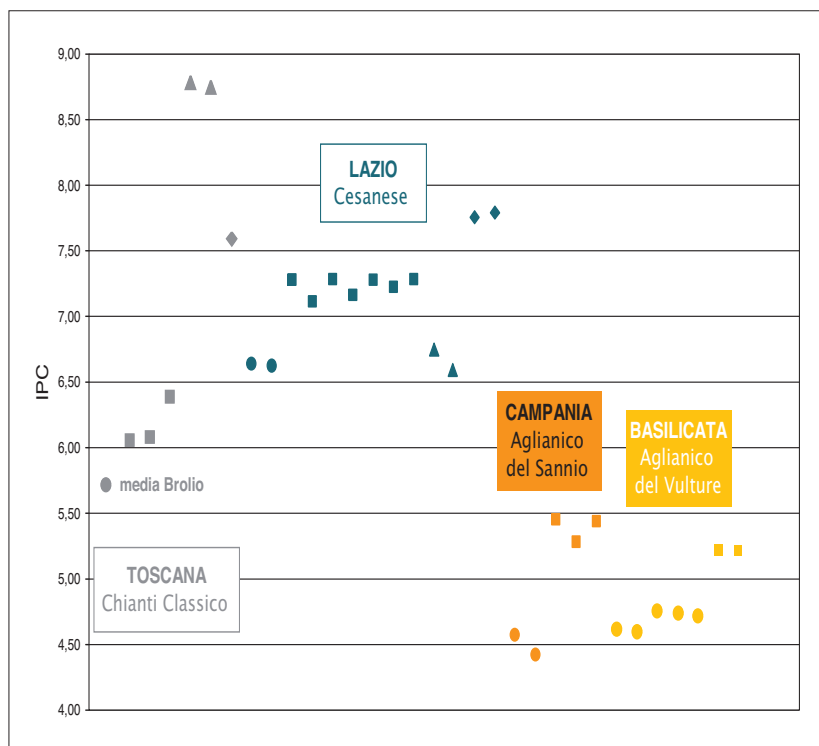
$$\text{IPC} = 10^3 \left[ \frac{^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{wine}}}{0.7045} - 1 \right]$$

The index we propose could serve as an identification of the product as required by the Zaia legislative decree on the requirement that the points of origin of food products be indicated.

From the data shown in figure 3.59, one can see that the variation of the IPC, from 4.5 to 9.0, yields distinct values for the wines from the different Italian regions, and also for wines from differing wineries located with a single region (e.g. Chianti Classico, Tuscany). We must also note that the IPC value for the

Fig. 3.59. Diagramma dei valori dell'Indice di Provenienza Controllata (Ipc) determinato su alcuni vini delle regioni italiane dei Consorzi del Chianti Classico, Cesanese, Aglianico del Sannio e Aglianico del Vulture. I diversi simboli nell'ambito di ciascun Consorzio si riferiscono a vini provenienti da aziende agricole differenti. Il valore di Ipc relativo al Chianti Classico dell'azienda Barone Ricasoli S.p.A. presso Brolio si riferisce al valore della media aritmetica di tutte le microvinificazioni analizzate (vedi fig. 3.60), e quindi non rappresenta necessariamente quello del vino imbottigliato come nel caso dei vini delle altre aziende agricole

Fig. 3.59. Diagram showing the Ipc values measured for wines from the Consortia of Chianti Classico, Cesanese, Aglianico del Sannio and Aglianico del Vulture. The different symbols within the various Consortia refer to the wines from different wineries. The Ipc value for the Chianti Classico of the Azienda Barone Ricasoli S.p.A., near Brolio, is the arithmetic mean of all the microvinifications analyzed (see fig. 3.60), and is therefore not necessarily representative of the bottled wines, as is the case for the other wineries



rone Ricasoli S.p.A. presso Brolio si riferisce al valore della media aritmetica di tutte le microvinificazioni analizzate nell'ambito del progetto specifico "Issuovino" (vedi paragrafo successivo), e quindi non rappresenta necessariamente quello del vino imbottigliato come nel caso dei vini delle altre aziende agricole analizzati.

Entrando nello specifico del collegamento substrato roccioso-suolo-vite-uva-vino, i valori di Ipc dei vini di ogni singola azienda agricola sono riconducibili, in prima approssimazione, alle diverse litologie di substrato geologico presenti nelle diverse zone di produzione prese in considerazione (e.g., STEWART *et al.*, 1998; FORTUNATO *et al.*, 2004; KELLY *et al.*, 2005). Nel Consorzio del Chianti Classico, infatti, le vigne sono impostate sia su substrati riferibili a sedimenti marini Pliocenici e Flysch Carbonatici Terziari (Ipc da 5,0 a 6,5) che su substrati rocciosi arenaceo-pelitici Oligo-Miocenici della Falda Toscana (Ipc >8,7). Nei Consorzi del Cesanese, dell'Aglianico del Sannio e dell'Aglianico del Vulture, le vigne sono impostate essenzialmente su depositi vulcanici pedogenizzati del Pleistocene, con Ipc variabile da 4,5 a 7,3.

Le differenze nei valori di Ipc che si riscontrano sia all'interno di uno stesso Consorzio che nell'ambito delle singole aziende agricole (fig. 3.59), è da imputare a tre fattori principali: 1) scarsa correlazione tra substrato geologico e pedogenetico; 2) eterogeneità litologica del substrato su cui è impiantata la vigna; 3) variabilità isotopica della frazione di Sr lisciviabile dal suolo e quindi

Chianti Classico of the Azienda Barone Ricasoli Spa at Brolio (SI) is the arithmetic mean of all the microvinifications analyzed in the course of the Issuovino project (see below), and therefore does not necessarily represent that of the bottled wine, as is the case for the other wineries analyzed.

Turning to the specifics of the relationship between bedrock, soil, vines, grapes and wine, the Ipc value of each winery can be related, at first glance, to the differing bedrock lithologies in the various production areas examined (e.g., STEWART *et al.*, 1998, FORTUNATO *et al.*, 2004; KELLY *et al.*, 2005). In the Consorzio del Chianti Classico, in fact, the vineyards are planted both on substrates referable to Pliocene marine sediments and Tertiary carbonate flysch deposits (Ipc from 5.0 to 6.5), and also to rocky Oligo-Miocene arenaceous-pelitic substrates from the Tuscan Nappe (Ipc >8.7). In the Consortia of Cesanese, the Aglianico del Sannio and Aglianico del Vulture the vineyards are essentially planted upon Pleistocene pedogenized volcanic deposits whose Ipc values range from 4.5 to 7.3

The differences in the Ipc values noted within individual Consortios and within individual wineries (fig. 3.59) are attributable to three primary factors: 1) poor correlation between geological substrate and soil; 2) variations in the lithology of the substrate upon which the vineyard is planted; 3) isotopic varia-

bio-disponibile. Un'analisi qualitativa dell'influenza di questi fattori viene discussa nel paragrafo successivo che riguarda uno studio pilota di microvinificazione effettuato nell'azienda Barone Ricasoli.

Indipendentemente dal motivo intrinseco, legato ai tre fattori summenzionati, che determina la variabilità dell'IPC riscontrata nei vini italiani analizzati, il risultato che abbiamo ottenuto è analogo a quanto dimostrato per i vini francesi, portoghesi e tedeschi (HORN *et al.*, 1997; LANCELOT *et al.*, 1999; ALMEIDA e VASCONCELOS, 2001; BARBASTE *et al.*, 2002). La composizione isotopica dello Sr dei vini analizzati, sintetizzata come IPC (fig. 3.59), presenta un valore caratteristico nell'ambito di ciascuna azienda agricola. Questo parametro geochimico può quindi rientrare a ragione tra le determinazioni richieste per certificare la tracciabilità geografica di provenienza dei vini di qualità (IGT, DOC e DOCG) in quanto è in grado di caratterizzare il *terroir* di produzione.

#### 3.4.1.5. Studio pilota di microvinificazione nell'azienda Barone Ricasoli S.p.A.

Nella pianificazione iniziale dello studio pilota di microvinificazione effettuato nell'ambito specifico del progetto "Issuovino" presso l'azienda Barone Ricasoli S.p.A. in località Brolio, ci siamo proposti un duplice obiettivo: 1) verificare la riproducibilità dell'IPC nelle diverse annate (vendemmie 2008 e 2009) analizzando il vino ottenuto da uve raccolte da una singola pianta (ca. 2-4 kg); 2) verificare la possibilità di discriminare ulteriormente nell'ambito del singolo *cru*, sempre utilizzando l'IPC, la sua vocazionalità culturale e quindi la sua unicità. Nei vini di pregio, infatti, la certificazione di autenticità e provenienza geografica rappresenta un fattore importante per valorizzare il vino proposto al mercato. La certificazione di autenticità può riguardare sia il comprensorio di produzione, ed avere finalità legali, ma può anche essere di interesse aziendale per garantire al consumatore la provenienza delle uve da un *cru* specifico, che in funzione delle sue caratteristiche pedologiche e agro-climatiche è in grado di produrre un vino di migliore qualità.

In figura 3.60 è riportato un quadro schematico dei punti di campionamento unitamente alla carta geologica della zona di Brolio realizzata nell'ambito del progetto Cartografia Geologica di Base della Regione Toscana. Ogni punto corrisponde a tre distinte microvinificazioni effettuate su singole piante di vite di tre filari contigui con la finalità di avere una copertura statistica, seppur minima, del dato puntuale. L'area di studio su cui s'impongono le parcelle di vigneto considerate (fig. 3.60) è caratterizzata da un substrato costituito principalmente da

tions in the Sr fraction that can be leached from the soil, and is therefore not biologically available. A qualitative analysis of the influence of these factors is discussed in the paragraph below, which examines a pilot microvinification study carried out in the Azienda Barone Ricasoli spa.

Regardless of the intrinsic motive related to the above-mentioned factors, which result in the variability of the IPC observed in the Italian wines analyzed, the result obtained is analogous with that demonstrated for French, Portuguese and German wines (HORN *et al.*, 1997; LANCELOT *et al.*, 1999; ALMEIDA and VASCONCELOS, 2001; BARBASTE *et al.*, 2002). The Sr isotope composition in the wines analyzed, summarized as IPC (fig. 3.59), presents a characteristic value for each winery. This geochemical parameter can therefore rightly be said to satisfy the requirements for certifying geographic point of origin of quality wines (IGT, DOC and DOCG) as it can identify the *terroir* of origin.

#### 3.4.1.5. A pilot microvinification study in the Azienda Barone Ricasoli S.p.A.

In the initial planning of the pilot microvinification study carried out as part of the Issuovino project at the Azienda Barone Ricasoli S.p.A. in Brolio, we set two goals: 1) verify the reproducibility of the IPC in the different vintages (2008 and 2009), analyzing the wine obtained from the grapes of a single vine (2-4 kg), and 2) to see if it is possible to discriminate further within a single *cru* with the IPC, employing its suitability for evaluating crops, and therefore its uniqueness. In quality wines, in fact, the certification of authenticity and place of geographic origin play important roles in valorizing the wines presented to the world markets. The certification of authenticity may address the production zone, and have legal significance, but it may also be of interest to the winery, which can use it assure consumers that the grapes come from a specific *cru* that, because of its pedologic and agroclimatic characteristics, can yield a wine of superior quality.

Figure 3.60 shows the points that were sampled, and the geologic map of the Brolio region drawn up during the preparation of the Regione Toscana's basic geologic map. Each point corresponds to three distinct microvinifications carried out on single vines of three contiguous rows of vines so as to have a statistical coverage, albeit minimal, of the point datum. The study area in which the vineyard parcels examined are lo-

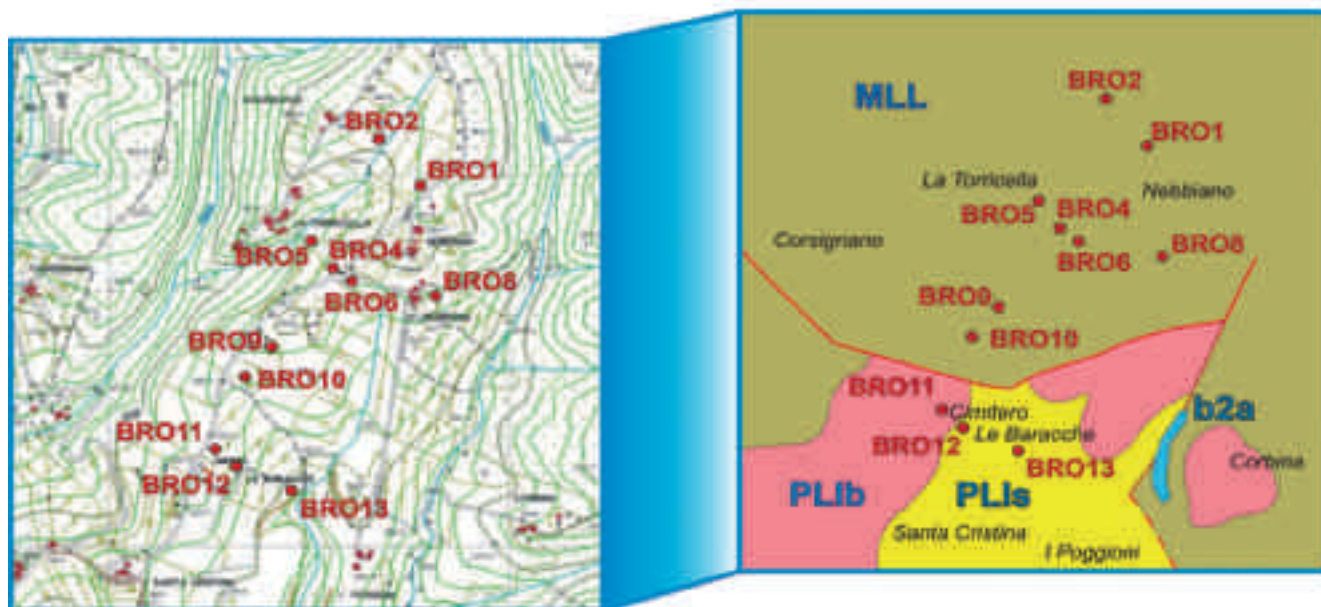


Fig. 3.60. Carta topografica e geologica dell'azienda Barone Ricasoli S.p.A., Brollo (Siena). In entrambe le carte sono stati riportati i punti di campionamento corrispondenti a tre distinte microvinificazioni

Fig. 3.60. Topographic map of the Azienda Barone Ricasoli S.p.A. in Brollo (SI). Both maps indicate the points where three distinct microvinifications were carried out

due diversi litotipi, messi a contatto da una discontinuità strutturale NO-SE che taglia l'intera zona. Nella parte a nord della faglia (località Corsignano, La Torricella, Nebbiano) affiora esclusivamente la formazione dei Flysch Carbonatici Terziari (MLL) appartenenti al dominio Ligure Esterno (Paleocene Superiore-Eocene Medio), costituita da torbiditi calcareo-marnose. Nella zona a sud della faglia (località Le Baracche-Cimitero) si ritrovano invece le formazioni appartenenti ai Depositi Marini Pliocenici, in particolare Sabbie e Arenarie Gialle (PLIs) e Conglomerati Marini Poligenici (PLIb). Depositi eluvio-colluviali (b2a) sono inoltre presenti in lenti di limitata estensione e si tratta essenzialmente di accumuli di materiale eterometrico a tessitura fine (limosa e sabbiosa) con rari frammenti litoidi grossolani che hanno subito processi di trasporto limitati o nulli. Su questo substrato variegato sono state riconosciute inoltre diverse tipologie di suolo, identificate sulla base dei processi pedogenetici e della loro composizione fisico-chimica, porosità, densità, consistenza, drenaggio e pietrosità. Questa ulteriore variabilità è di notevole importanza nell'ottica del secondo obiettivo alla base di questo studio pilota, in quanto appare evidente come, anche in un'area di così limitata estensione, sia presente una estrema complessità delle caratteristiche di suolo e substrato su cui s'impone la vigna, e che potenzialmente può permettere di discriminare un singolo *cru* di produzione.

cated (fig. 3.60) has a substrate consisting primarily of two different lithotypes brought into contact by a NW-SE trending structural discontinuity that crosscuts the entire area. To the north of the fault (Corsignano, La Torricella, Nebbiano) only the Tertiary Carbonate Flysch formations (MLL) belonging to the External Ligurian Domain (Upper Paleocene, Middle Eocene), which consist of calcareous-marly turbidites, are exposed. To the south of the fault (Le Baracche - Cimitero) there are instead formations belonging to the Pliocene Marine Deposits, in particular the Yellow Sands and Sandstones (PLIs) and Polygenic Marine Conglomerates (PLIb). There are also fluvial-colluvial deposits (b2a) present in lenses of limited extent, which are essentially accumulations of heterometric fine textured (silty and sandy) material with rare coarse lithoid fragments that either underwent limited transport or no transport at all. Upon this diverse substrate a number of kinds of soil have been identified on the basis of their pedogenesis and their chemico-physical composition, porosity, density, consistency, drainage, and stoniness. This further variability is quite important in the context of the second goal of this pilot study, since it appears evident that, even in a very small area the characteristics of the soil and substrate upon which the vines grow are extremely complex, and may make it possible to identify a single *cru*.

In tabella 3.13 sono riportati i valori medi e la deviazione standard del parametro IPC relativo a ciascun punto di campionamento calcolato dai dati delle due annate di riferimento (vendemmia 2008 e 2009). Come si può evincere dalla deviazione standard in tabella 3.13, ma anche dai risultati riportati in figura 3.61, la riproducibilità dell'IPC in ciascun punto di campionamento nelle due annate analizzate è ottima e denota come il processo *puntuale* di assorbimento dello Sr da parte delle radici della pianta e il suo trasferimento al prodotto finale sia uniforme nel tempo e permetta di utilizzare tale parametro geo-chimico come una vera e propria impronta digitale del "prodotto vino" rispetto alla sua provenienza geografica indipendentemente dall'annata di produzione.

L'altra osservazione interessante è riferibile al secondo obiettivo che ci eravamo proposti. Come si può rilevare dalla figura 3.61, i valori di IPC dei punti di campionamento possono essere diversi tra loro (e.g., BRO1 e BRO5, fig. 3.61). Un'analisi quantitativa dei motivi che hanno determinato queste differenze di IPC è tuttora in fase di elaborazione nell'ambito degli studi relativi ai Dottorati di Ricerca in corso presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università degli Studi di Firenze e il Dipartimento di Scienze Geologiche dell'Università di Roma Tre. Da un punto di vista qualitativo possiamo comunque affermare che il range di IPC misurato in questo studio pilota di microvinificazioni ( $5,2 < \text{IPC} < 6,5$ ) riflette le variazioni che sono realisticamente ipotizzabili per il substrato. Sia i Depositi Marini Pliocenici (PLIs, PLIb) che i Flysch Carbonatici Terziari (MLL) sono infatti costituiti da una prevalenza di sedimenti carbonatici di origine marina. La variazione del rapporto isotopico  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dell'acqua di mare nel periodo di formazione di questi lito-

Table 3.13 shows the average values and the standard deviation of the IPC parameter relative to each sample point calculated from the data on the two years examined (2008 and 2009 harvests). As can be seen from the standard deviation in table 1, and also from the results given in figure 6, the reproducibility of the IPC in each sample point in the two years analyzed is excellent, and shows that the point process of Sr absorption by the plant's roots and its transfer to the final product is uniform over time and makes it possible to use this geochemical parameter as a fingerprint for the wine, which indicates its source regardless of vintage.

The other interesting observation to be made regards our second goal. As can be seen in figure 3.61, the IPC values of the sample points may differ (e.g. BRO1 and BRO5, fig. 3.61). A quantitative analysis of the reasons that cause these differences in the IPC is being carried out by PhD candidates at the University of Florence's Department of Earth Sciences and the Department of Geological Sciences of the Università di Roma Tre. From a qualitative standpoint we can in any case say that the range of IPC values measured in this pilot microvinification study ( $5.2 < \text{IPC} < 6.5$ ) reflects the variations one can realistically hypothesize for the substrate. Both the Pliocene Marine Deposits (PLIs, PLIb) and the Tertiary carbonate Flysch (MLL) consist in fact of a prevalence of marine carbonate sediments. The variation in the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratio of seawater during the formation of these lithotypes (Upper Paleocene - Pliocene) falls between 0.708 and 0.709 (e.g. JONES and JENKINS, 2001), and correspond to IPC values between 4.9 and 6.4, which are wholly

| CAMPIONE / SAMPLE | IPC MEDIO / AVERAGE IPC | 1 s.d. |
|-------------------|-------------------------|--------|
| BRO 1             | 5.22                    | 0.06   |
| BRO 2             | 5.26                    | 0.02   |
| BRO 4             | 5.59                    | 0.06   |
| BRO 5             | 6.04                    | 0.03   |
| BRO 6             | 5.52                    | 0.11   |
| BRO 8             | 5.74                    | 0.05   |
| BRO 9             | 6.42                    | 0.10   |
| BRO 10            | 5.89                    | 0.11   |
| BRO 11            | 5.50                    | 0.04   |
| BRO 12            | 5.90                    | 0.05   |
| BRO 13            | 5.90                    | 0.05   |

IPC: rapporto isotopico  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  normalizzato rispetto al BSE ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0,7045$ );

1 s.d.: deviazione standard del valor medio di IPC al 66% di livello di confidenza.

IPC:  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratio normalized with respect to the BSE ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7045$ );

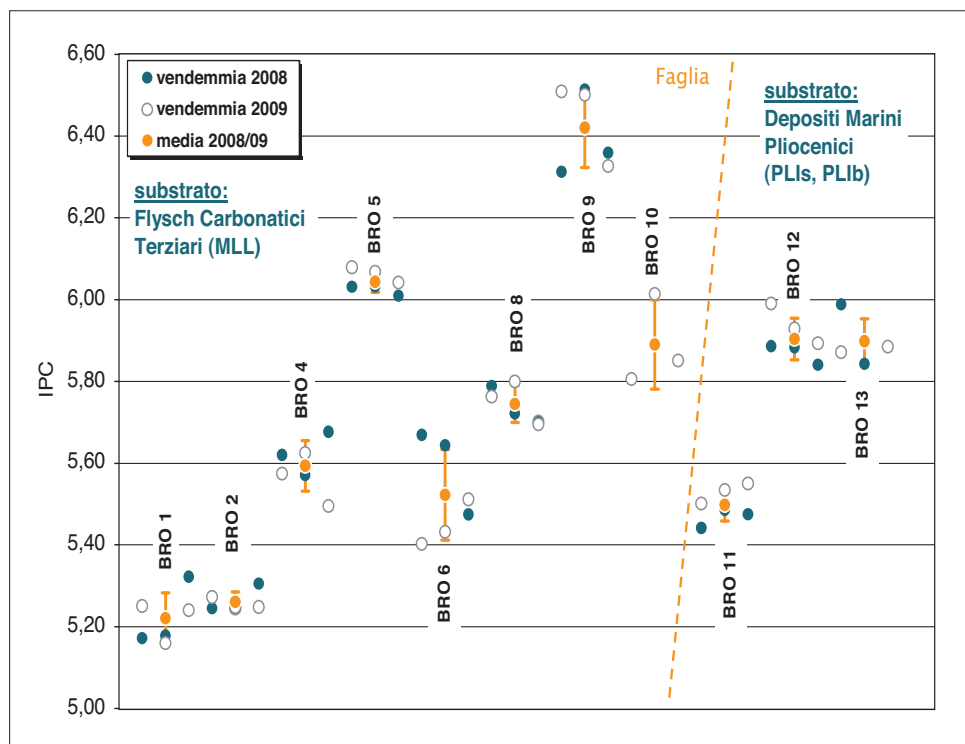
1 s.d.: standard deviation of the average value of IPC at the 66% confidence level

Tab. 3.13. Valore medio dell'Indice di Provenienza Controllata (IPC), unitamente alla deviazione standard, determinato sulle microvinificazioni di due annate (vendemmie 2008-09)

Tab. 3.13. Average value of the Indice di Provenienza Controllata (IPC) and the standard deviation determined for the microvinification of the two vintages (2008 and 2009)

Fig. 3.61. Diagramma dei valori dell'Indice di Provenienza Controllata (Ipc), unitamente al valore medio e alla deviazione standard relativi ai punti di campionamento. Le variazioni che si riscontrano a nord e a sud della faglia (schematicamente riportata in figura) suggeriscono un controllo dell'Ipc ad opera sia delle diverse tipologie di substrato e di suolo che della composizione isotopica della frazione di Sr lisciviabile e quindi bio-disponibile

Fig. 3.61. Diagram showing the Indice di Provenienza Controllata (Ipc) values, together with the average values and the standard deviations for the sample points. The variations that occur north and south of the fault (indicated by the dotted line) suggest that the Ipc is regulated by both differences in the substrate and the soil, and by differences in the isotopic composition of the leachable Sr fraction that is bio-available



tipi (Paleocene Superiore-Pliocene) è compresa tra 0,708 e 0,709 (e.g., JONES e JENKINS, 2001), corrispondenti a valori di Ipc di 4,9 e 6,4, del tutto consistenti con i valori misurati nelle microvinificazioni (fig. 3.61).

In prima approssimazione, quindi, sebbene siano necessari studi più approfonditi per validare l'ipotesi sostenuta, le differenze dei valori di Ipc sono da imputare principalmente alla variabilità del substrato e del suolo su cui è impiantata la vigna. Un secondo fattore da tenere in considerazione riguarda la potenziale variabilità isotopica della frazione di Sr lisciviabile dal suolo (e dal substrato da cui si è originato) e quindi bio-disponibile. Come abbiamo descritto in precedenza, l'area scelta per questo studio pilota presenta una estrema complessità delle caratteristiche fisiche e litologiche del suolo e del substrato (fig. 3.60); conseguentemente il rapporto tra fasi mineralogiche con alto Rb/Sr (i.e. alto  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  come miche e minerali argillosi) e con basso Rb/Sr (i.e. basso  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  come calcite e feldspati) non è plausibile che rimanga costante nelle parcelle di vigneto considerate. La variabilità del rapporto tra questi due tipi estremi di fasi mineralogiche presenti nei suoli comporta necessariamente che la composizione isotopica della frazione di Sr lisciviabile non sia costante e possa quindi determinare le variazioni di Ipc riscontrate nei diversi punti di campionamento delle microvinificazioni (fig. 3.61).

In ultima analisi, sebbene la spiegazione proposta per giustificare la variazione di Ipc tra i diversi punti di cam-

consistent with the values measured in the microvinifications (fig. 3.61).

At a first glance, therefore, though further studies are necessary to confirm the hypothesis we have made, the differences in the Ipc values can be attributed primarily to variations in the substrate and the soil upon which the vines are planted. A second factor to keep in mind is the potential isotopic variability of the Sr fraction that can be leached from the soil (and the substrate from whence it derived) and is therefore bio-available. As we noted above, the physical and lithological characteristics of the soil and substrate in the area selected for this pilot study are extremely complex (fig. 3.60); given the ratio between mineral phases with high Rb/Sr ratios (i.e. high  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  such as micas and clay minerals) and with low Rb/Sr ratios (i.e. low  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  such as calcite and feldspars) one cannot expect the Ipc to remain constant in the parcels under examination. Because of the variability of the ratio in the two extreme mineral phases present in the soils the isotopic composition of the leachable Sr fraction cannot be constant, and will therefore result in variation in the Ipc that were indeed noted in the various points where microvinifications were carried out (fig. 3.61).

In conclusion, though the hypothesis proposed to explain the Ipc variations observed in the different points sampled within the same production

pionamento nell'ambito di una stessa zona di produzione necessiti di altri studi di dettaglio per avere una validazione scientifica, i risultati ottenuti in questo studio pilota sono estremamente promettenti e potranno consentire la definizione di un protocollo, basato su caratteristiche pedologiche e agro-climatiche, per certificare l'ulteriore selezione di *cru* specifici, caratterizzati da un proprio IPC, in grado di produrre vini di migliore qualità.

### 3.4.2. Analisi isotopica del carbonio e dell'ossigeno nel vino

(di ALDO CIAMBOTTI, VALENTINA DELL'ORO, PIERLUIGI BUCELLI, LAURA NATARELLI)

#### INTRODUZIONE

I metodi di analisi isotopiche in campo farmaceutico e alimentare con particolare riferimento all'enologia sono stati sviluppati in Francia, a partire dagli anni Ottanta, da un gruppo di ricercatori dell'Università di Nantes ed hanno avuto grande applicazione grazie alla diffusione sempre più economica di apparecchiature complesse e alla mancanza, in molti campi della ricerca scientifica, di metodiche analitiche alternative.

Tutti questi metodi hanno la prerogativa di consentire all'analista di identificare e quantificare molecole della stessa struttura chimica ma provenienti da materie prime diverse o elaborate con processi differenti. In enologia i metodi isotopici sono impiegati per la ricerca di alcune sofisticazioni quali lo zuccheraggio, con prodotti derivanti dalla barbabietola o dalla canna da zucchero, e l'aggiunta illecita al vino di acqua di natura esogena (annacquamento). Inoltre possono dare indicazioni sulla zona di provenienza di un vino e suoi derivati (tracciabilità). L'analisi isotopica del carbonio ( $\delta^{13}\text{C}$ ) è stata recentemente impiegata con successo negli studi di zonazione viticola come indicatore fisiologico delle condizioni idriche del vigneto.

Gli isotopi di uno stesso elemento esistono in natura in almeno due forme isotopiche che presentano uguale numero di protoni (e quindi di elettroni) ma un diverso numero di neutroni. Per questo motivo hanno proprietà chimiche simili, in ragione dello stesso numero atomico, ma proprietà fisiche diverse, in ragione della massa differente. L'attenzione è rivolta ai rapporti isotopici degli elementi coinvolti nei processi biosintetici quali carbonio, idrogeno e ossigeno che danno origine all'acqua e all'anidride carbonica, molecole fondamentali nella vita delle piante. La distribuzione isotopica stabile (non considerando, cioè, gli isotopi artificiali) degli elementi dipende strettamente dall'origine e dall'evoluzione bio-

area requires further detailed scientific studies to be confirmed, the results obtained in this pilot study are quite promising, and will allow the definition of a protocol, based upon the soil and agro-climatic conditions, to certify the selection of other specific *cru* with distinct IPC that will yield wines of better quality.

### 3.4.2. Analysis of the carbon and oxygen isotopes present in the wine

(by ALDO CIAMBOTTI, VALENTINA DELL'ORO, PIERLUIGI BUCELLI, LAURA NATARELLI)

#### INTRODUCTION

The methodologies for isotopic analysis in the pharmacological and food fields, with a particular emphasis on wine, were developed in France beginning in the 1980s, by a research group from the University of Nantes; they have become widespread thanks to the availability of complex, increasingly inexpensive equipment, and to the lack, in many fields of scientific research, of alternative analytic methods.

All of these methods allow the analyst to identify and quantify molecules with the same chemical structure but derived from differing raw materials or worked differently. In winemaking the isotopic methods are used to search for some kinds of fraud, for example the addition of sugar derived from sugar beets or sugar cane, or the illicit addition of water from other sources to the wine (watering). In addition, the analyses can provide information on the source region of a wine and its derivatives (traceability). Carbon isotope analysis ( $\delta^{13}\text{C}$ ) has recently been used successfully in viticultural zoning studies as a physiological indicator of the hydrologic conditions of the vineyard.

There are at least two isotopes of a given element in nature that have the same number of protons (and therefore of electrons), but a differing number of neutrons. For this reason they have similar chemical properties, because they have the same atomic number, but different physical properties because of their differing masses. Our attention is directed towards the isotope ratios of the elements involved in biosynthetic processes such as carbon, hydrogen, and oxygen, which give rise to water and carbon dioxide, molecules that are fundamental to plant life. The stable isotope distribution (in other words, not taking into account artificial isotopes) is strictly linked to the origin

## Bibliografia

## Bibliography

- ACEVEDO-OPAZO C., TISSEYRE B., OJEDA H., ORTEGA-FARIAS, GUILLAUME S., 2008. *Is it possible to assess the spatial variability of vine water status?*, «Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin», 42: 203-220.
- ADAMCHUK V.I., 2010. *Precision agriculture: does it make sense?*, «Better Crops with Plant Food» 94 (3): 4-6.
- AGRICULTURAL AND RURAL DEVELOPMENT EU (2011), *PAC 2000. Situazione attuale e prospettive: settore vitivinicolo*, [http://ec.europa.eu/agriculture/publi/pac2000/wine/index\\_it.htm](http://ec.europa.eu/agriculture/publi/pac2000/wine/index_it.htm).
- ALMEIDA C.M.R., VASCONCELOS M.T.S.D., 2001. *ICP-MS of Sr isotopes ratios in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin*, «Journal of Analytical Atomic Spectrometry», 16: 607-611.
- ANDRENELLI M.C., COSTANTINI E.A.C., MAGINI S., PELLEGRINI S., PERSIA R., VIGNOZZI N. (under revision) *The use of the ARP©system to reduce the costs of soil survey for precision viticulture*.
- ASCE-EWRI 2004. *The Asce standardized reference evapotranspiration equation. Standardisation of Reference Evapotranspiration Task Committee Final report*. Asce Environmental and Water Resources Institute, Reston, Va. USA, p. 173.
- BARBASTE M., ROBINSON K., GUILFOYLE S., MEDINA B., LOBINSKY R., 2002. *A precise determination of the Strontium isotope ratios in wine by inductively coupled plasma sector field multicollector mass spectrometry (ICP-SF-MC-MS)*, «Journal of Analytical Atomic Spectrometry», 17: 135-137.
- BEVERFOOD, 2010. *Forum Montepulciano sul vino italiano: il giro d'affari del settore vale 15 miliardi con prospettive di crescita nel 2011*, <http://www.beverfood.com>.
- BOARI E., TOMMASINI S., MULINACCI N., MERCURIO M., MORRA V., MATTEI M., 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 the OIV 2008 – 31<sup>st</sup> World Congress of Vine and Wine: 6-7.
- BÖHNER J., KÖETHE R., CONRAD O., GROSS J., RINGELER A., SELIGE T., 2002. Soil regionalisation by means of terrain analysis and process parameterisation. In: Micheli E., Nachtergale F., Montanarella L., Soil classification 2001. European soil bureau, research report n. 7, eur 20398 en, Cuxemburg.
- BOSSIO A., COSTANTINI A., LAZZAROTTO A., LIOTTA D., MAZZANTI R., MAZZEI R., SALVATORINI G., SANDRELLI F., 1993. *Rassegna delle conoscenze sulla stratigrafia del neoaustrotono toscano*, «Memorie Società Geologica Italiana», 49: 17-98.
- BOSSIO A., COSTANTINI A., FORESI L.M., LAZZAROTTO A., MAZZANTI R., LIOTTA D., MAZZEI R., SALVATORINI G., SANDRELLI F., 1995. *Studi preliminari sul sollevamento della Toscana Meridionale dopo il Pliocene Medio*, «Studi Geologici Camerti», vol. spec. 95/1: 87-91.
- BRAMLEY R.G.V., 2005. *Understanding variability in winegrape production systems 2. Within vineyard variation in quality over several vintages*, «Australian Journal of Grape and Wine Research» 11: 33-42.
- BRAMLEY R.G.V., PROFFITT A.P.B., 1999. Managing variability in viticultural production. The Australian Grapegrowers and Winemaker, 427, 11-16.
- BRANCADORO L., FAILLA O., DOSSO P., SERINA F., 2006. *Use of satellite in precision viticulture: the Franciacorta experience*, Proceedings of the VIth International Terroir Congress, Bordeaux-Montpellier 2006, 1: 276-279.
- BRÉAS O., RENIERO F., SERRINI G., 1994. *Isotope ratio mass spectrometry – analysis of wines from different european countries*, «Rapid communications in mass spectrometry», 8 (12): 967-970.
- BRUGNOLI E., FARQUHAR G.D., 2000. *Photosynthetic fractionation of carbon isotopes*, in: LEEGOOD RC, SHARKEY TD, VON CAEMMERER S. (eds.), *Photosynthesis: physiology and metabolism*, “Advances in Photosynthesis”, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands: pp. 399-434.
- BUCELLI P., COSTANTINI E.A.C., 2009. *Wine Grape and Vine zoning. Manual of methods for soil and land evaluation*, Costantini E.A.C. (Ed.), Science Publishers, Enfield (NH) (USA): 353-400.
- BUCELLI P., COSTANTINI E.A.C., STORCHI P., 2010. *It is possible to predict Sangiovese wine quality through a limited number of variables measured on the vines*, «Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin», 44, 4: 207-218.
- CAMPOSTRINI F., COSTANTINI E.A.C., 1996. *Vino Nobile di Montepulciano: zonazione e valorizzazione del territorio*, Edizioni Regione Toscana, Firenze.
- CAPO R.C., STEWART B.W., CHADWICK O.A., 1998. *Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods*, «Geoderma», 82: 197-225.
- CARBONNEAU A., DELOIRE A., COSTANZA P., 2004. *Le potentiel hydrique foliaire: sens des différentes modalités de mesure*, «Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin», 38: 15-19.

- CARMIGNANI L., DECANDIA F.A., DISPERATI L., FANTOZZI P.L., LAZZAROTTO A., LIOTTA D., OGGIANO G., TAVARNELLI E., 1994. *Relazioni tra il bacino balearico, il Tirreno settentrionale e l'evoluzione neogenica dell'Appennino settentrionale*, «Studi Geologici Camerti», vol. spec. 1995/1: 255-268.
- CARMIGNANI L., LAZZAROTTO A., 2004. *Carta geologica della regione Toscana. Schema delle unità stratigrafiche e strutturali*, Regione Toscana, Firenze.
- CASTAGNOLI M., LIGUORI M., SIMONI S., SABBATINI PEVERIERI G., GOGGIOLI D., GUIDI S., TARCHI F., 2009. *Eotetranychus carpini: biological control experiences in Tuscan vineyards (Italy) - Integrated Control of Plant. Feeding mites*, «IOBC/wprs Bulletin», 50: 1-7.
- CASTINO M., 1983. *La valutazione organolettica dei vini con scala non strutturata*, «Vignevini», 10: 53-61.
- CHAMPAGNOL F., 1997. *Caractéristiques édafiques et potentialités qualitatives des terroirs du vignoble languedocien*, Actes du 1<sup>er</sup> colloque international «Les terroirs viticoles» (17-18 juillet 1996), Institut national de la recherche agronomique (INRA), Angers: 259-263.
- CHONÉ, X., VAN LEEUWEN C., CHÉRY P., RIBÉREAU-GAYON P., 2001. *Terroir influence on water status and nitrogen status of non-irrigated Cabernet Sauvignon (Vitis vinifera): Vegetative development, must and wine composition*, «South African Journal for Enology and Viticulture», 22 (1): 8-15.
- CHRISTOPH N., ROSSMANN A., VOERKELIUS S., 2003. *Possibilities and limitations of wine authentication using stable isotope and meteorological data, data banks and statistical tests*, Part 1: *Wines from Franconia and Lake Constance 1992 to 2001*, «Mitteilungen Klosterneuberg», 53: 23-40.
- CHRISTOPH N., BARATOSSY G., KUBANOVIC V., KOZINA B., ROSSMANN A., SCHLICHT C., 2004. *Possibilities and limitations of wine authentication using stable isotope ratio analysis and traceability*, Part 2: *Wines from Hungary, Croatia and other European countries*, «Mitteilungen Klosterneuberg», 54: 155-169.
- CITA M.B., CHIESA S., COLACICCHI R., CRISCI G.M., MASSIOTTA P., PAROTTO M., 2004. *Italian wines and geology*, BE-MA Editrice, Milano.
- CLEVELAND W., DEVLIN S., 1988. *Locally Weighted Regression: An approach to regression analysis by local fitting*. «Jour Amer. Statistical Assoc.» v. 83, 403: 596-610.
- CONOVER W.J., 1998. *Practical non parametric statistics*, Ed. J. Wiley & Sons, New York.
- COSTANTINI E.A.C. (Ed.), 2007. *Linee guida dei metodi di rilevamento e informatizzazione dei dati pedologici*, SISS, SELCA, Firenze.
- COSTANTINI E.A.C., BARBETTI R. (2008). *Environmental and Visual Impact Analysis of Viticulture and Olive Tree Cultivation in the Province of Siena (Italy)*, «European Journal of Agronomy», 28: 412-426.
- COSTANTINI E.A.C., BUCELLI P., 2008. *Suolo, vite ed altre colture di qualità: l'introduzione e la pratica dei concetti "terroir" e "zonazione"*, «Italian Journal of Agronomy», 1 Suppl.: 23-33.
- COSTANTINI E.A.C., CAMPOSTRINI F., ARCARA P.G., CHERUBINI P., STORCHI P., PIERUCCI M., 1996. *Soil and climate functional characters for grape ripening and wine quality of "Vino Nobile di Montepulciano"*, in *ISHS Acta Horticulturae* 427: 45-55.
- COSTANTINI E.A.C., BARBETTI R., BUCELLI P., CIMATO A., FRANCHINI E., L'ABATE G., PELLEGRINI S., STORCHI P., VIGNOZZI N., 2006. *Zonazione viticola ed olivicola della provincia di Siena*, Grafiche Boccacci editore, Colle Val d'Elsa (Siena).
- COSTANTINI E.A.C., BARBETTI R., BUCELLI P., L'ABATE G., LELLI L., PELLEGRINI S., STORCHI P., 2006a. *Land Peculiarities of the Vine Cultivation Areas in the Province of Siena (Italy), with Indications concerning the Viticultural and Oenological Results of Sangiovese Vine*, «Bollettino della Società Geologica Italiana», 6: 147-159.
- COSTANTINI E.A.C., PELLEGRINI S., VIGNOZZI N., BARBETTI R., 2006. *Micromorphological Characterization and Monitoring of Internal Drainage in Soils of Vineyards and Olive Groves in Central Italy*, «Geoderma», 131, 3-4: 388-403.
- COSTANTINI E.A.C., BARBETTI R., BUCELLI P., L'ABATE G., PELLEGRINI S., STORCHI P., 2008a. *Scale dependence of soil and climate functional characteristics for qualitative Sangiovese vine production*, Proceedings of the 31<sup>st</sup> OIV Congress (Verona 15-20 giugno), CD-rom computer file, Organisation Internationale de la Vigne et du Vin, Paris.
- COSTANTINI E.A.C., BARBETTI R., L'ABATE G., BUCELLI P., PELLEGRINI S., STORCHI P., 2008. *La cartografia dei terroirs della provincia di Siena attraverso un approccio GIS climatico, geomorfologico, pedologico ed agronomico*, Atti del convegno «Paesaggi, terroirs e i paesaggi del vino» (Perugia 6-9 novembre 2006), a cura di L. Gregori, Università di Perugia: 123-139.
- COSTANTINI E.A.C., PELLEGRINI S., BUCELLI P., STORCHI P., VIGNOZZI N., BARBETTI R., CAMPAGNOLO S., 2009. *Influence of hydropedology on viticulture and oenology of Sangiovese vine in the Chianti area (Central Italy)*, «Hydrology and Earth System Sciences Discuss.», 6: 1197-1231.
- COSTANTINI E.A.C., PELLEGRINI S., BUCELLI P., BARBETTI R., CAMPAGNOLO S., STORCHI P., MAGINI S., PERRIA R., 2010. *Mapping suitability for Sangiovese wine by means of  $\delta^{13}C$  and geophysical sensors in soils with moderate salinity*, «European Journal of Agronomy» 33: 208-217.
- COSTANTINI E.A.C., BUCELLI P., PRIORI S., 2011. *Quaternary landscape history determines the soil functional characters of terroir*, «Quaternary International», doi:10.1016/j.quaint.2011.08.021.
- COTTENIE, A. 1980. *Soil and plant testing as a basis of fertilizer recommendations*, «FAO Soils Bulletin», 38/2.

- DAY M.P., ZHANG B.L., MARTIN G.J., 1994. *The use of trace element data to complement stable isotope methods in the characterization of grape musts*, «American Journal of Enology and Viticulture», 45: 79-85.
- DELOIRE A., CARBONNEAU A., WANG Z., OJEDA H., 2004. *Vine and water, a short review*, «Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin», 38, 1: 1-13.
- DELOIRE A., OJEDA H., ZEBIC O., BERNARD N., HUNTER J.J., CARBONNEAU A., 2005. *Influence de l'état hydrique de la vigne sur le style de vin*, «Progrès Agricole et Viticole», 21: 455-461.
- DESCHEPPER G., CASSASSOLLES X., DABAS M., PERNET D., 2006. *Complémentarité des mesures de résistivité électrique des sols et du  $\delta^{13}C$  du moût dans l'étude et la valorisation des terroirs viticoles*, Proceedings of the VI<sup>th</sup> International Terroir Congress (Bordeaux 3-7 July), ENITA, Bordeaux: 232-236.
- DICKIN A.P., 2003. *Radiogenic Isotope Geology*, Cambridge University Press, Cambridge, UK: 490.
- DI LORENZO R., BARBAGALLO M.G., 2007. *Gestione idrica*, in: *La vite e il vino*, ANGELINI R. ed., Script, Milano: 344-351.
- ENGLISH-LOEB G.M., 1990. *Plant drought stress and out breaks of spider mites: a field test*, «Ecology», 71: 1401-1411.
- ELTER F.M., SANDRELLI F. 1994. *La fase post-nappe nella Toscana meridionale: nuova interpretazione sull'evoluzione dell'Appennino settentrionale*, «Atti Ticinesi di Scienze della Terra», 37: 173-193.
- EPSTEIN E., BLOOM A., 2004. *Mineral Nutrition of Plants: Principles and Perspectives*, 2nd edn., Sinauer Associates, Sunderland, MA.
- Erhart H., 1939. *Les terroirs du vignoble d'Alsace*, Institut Pédologique du Bas-Rhin, Strasbourg.
- FAO-IUSS-ISRIC, 2006. *World reference base for soil resources. World soil resources reports 103*, FAO, Roma.
- FARAHANI H.J., FLYNN R.L., 2007. *Map Quality and Zone Delineation as affected by Width of Parallel Swaths of Mobile Agricultural Sensors*, «Biosystems Engineering», 96, 2: 151-159.
- FAURE G., 1986. *Principles of isotope geology*, John Wiley & Sons, New York.
- FORSTEL H., MARTIN G.J., OLSCHIMKE D., WITTKOWSKI R., 1996. *Détermination du rapport isotopique  $18O/16O$  de l'eau des vins. Description de la méthode et étude interlaboratoire*, «Office International de la Vigne et du Vin FV» 1035, 2366/190396.
- FORTUNATO G., MUMIC K., WUNDERLY S., PILLONELL L., BOSSETT J.O., GREMAUD G., 2004. *Application of Strontium isotope abundance ratios measured by MC-ICP-MS for food authentication*, «Journal of Analytical Atomic Spectrometry», 19: 227-234.
- FREGONI M., 2005. *Viticultura di qualità*, Phytoline, Affi (Verona).
- GAUDILLER P.J., VAN LEEUWEN C., OLLAT N., 2002. *Carbon isotope composition of sugar in grapevine, an integrated indicator of vineyard water status*, «Journal of experimental Botany», 53, 369: 757-763.
- GUILLOU C., JAMIN E., MARTIN G.J., RENIERO F., WITTKOWSKY R., WOOD R., 2001. *Isotopic Analyses of wines and of products derived from grape*, «Bulletin de l'OIV», 74: 26-36.
- HANNA R., ZALOM F.G., WILSON L.T., 1997. *"Thompson seedless" grapevine vigour and abundance of Pacific spider mite (Tetranychus pacificus McGregor) (Acari, Tetranychidae)*, «Journal of Applied Entomology», 121: 511-516.
- HALL A., LAMB D.W., HOLZAPFEL B., LOUIS J., 2002. *Optical remote sensing applications in viticulture – a review*, «Australian Journal of Grape and Wine Research», 8: 36-47.
- HARGREAVES G.H., SAMANI Z.A. 1982. *Estimating potential evapotranspiration*, J. Irrig and Drain Engr. ASCE, 108 (IR3) pp. 223-230.
- HORN P., HÖLZL S., TODT W., MATTHIES D., 1998. *Isotope abundance ratios of Sr in wine provenance determinations in a tree-root activity study and of Pb in a pollution study of tree rings*, «Isotopes in Environmental Health Studies», 34: 31-42.
- JACKSON, R.S., 2000. *Wine Science: Principles, Practice, Perception*, 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press, San Diego [etc.].
- JAMIN E., MARTIN F., MARTIN G.G., 2004. *Determination of the  $13C/12C$  ratio of ethanol derived from fruit juices and maple syrup by isotopic ratio mass spectrometry* «Journal of AOAC International», 87, 3: 621-630.
- JONES C.E., JENKINS H.C., 2001. *Seawater Strontium isotopes, oceanic anoxia events, and sea-floor hydrothermal activity in the Jurassic and Cretaceous*, «American Journal of Science», 301: 112-149.
- KASSEL D.K., NIELSEN D.R., 1986. *Field capacity and available water capacity*, in: KLUTE, A. (ed.), *Methods of Soil Analysis*, Part 1, 2<sup>nd</sup> ed., American Society of Agronomy, Madison, WI: 901-926.
- KELLY S., HEATON K., HOOGWERFF J., 2005. *Tracing the geographical origin of food: the application of multi-element and multi-isotope analyses*, «Science & Technology Trends», 16: 555-567.
- KIDO H., 1981. *Grape erineum mite*, in: D.L. FLAHERTY, F.L. JENSEN, A.N. KASIMATIS, H. KIDO & W.J. MOLLER (eds.), *Grape Pest Management*, University of California, Berkeley, Publ. 4105, Oakland: pp. 217-220.
- KIM K.W., THORNTON I., 1993. *Influence of uraniferous black shales on Cadmium, Molybdenum and Selenium in soils and crop plants in the Deog-Pyoung area of Korea*, «Environmental Geochemistry and Health», 15: 119-133.
- KOUNDOURAS S., MARINOS V., GKOLIOTI A., KOTSERIDIS Y., VAN LEEUWEN C., 2006. *Influence of Vineyard Location and Vine Water Status on Fruit Maturation of Nonirrigated Cv. Agiorgitiko (Vitis vinifera L.). Effects on Wine Phenolic and Aroma Components*, «Journal of Agricultural and Food Chemistry», 54 (14): 5077-5086.

- LAFFORGUE G., RIEDEL C.E., FRANC DE FERRIERE J., 1936. *Les Graves de Bordeaux. Relations entre l'évolution pédo-logique et la vocation culturale*, Direction des Services Agricoles de la Gironde, Bordeaux.
- LANCELOT J., HERRERIAS J., VERDOUX P., LURTON L., 1999. *The use of strontium isotopes geochemistry for a high resolution identification of wines from the Rhone Valley*, Proceedings of the Fifth European Symposium on Food Authenticity (La Baule, France), Eurofins, Nantes.
- LIU Y., ZHANG Y., GUO L., 2010. *Towards realistic assessment of cultivated land quality in an ecologically fragile environment: A satellite imagery-based approach*, «Applied Geography» 30: 271-281.
- MARTIN G.J., ZHANG B.L., NAULET N., MARTIN M.L., 1986. *Deuterium transfer in the bioconversion of glucose to ethanol studied by specific isotopic labelling at the natural abundance level*, «Journal of American Chemical Society», 108: 5116-5122.
- MENGEL K., KIRKBY E.A., 1980. *Potassium in Crop Production*, «Advances in Agronomy», 33: 59-110.
- MENGEL K., KIRKBY E.A., 1987. *Principles of Plant Nutrition*, International Potash Institute, Worblaufen-Bern.
- MIHALJEVIČ M., ETTLER V., ŠEBEK O., STRNAD L., CHRASTNÝ V., 2006. *Lead isotopic signatures of wine and vineyard soils-tracers of lead origin*, «Journal of Geochemical Exploration», 88: 130-133.
- Ministero delle Politiche Agricole e Forestali (MIPAAF), 1997. *Metodi di analisi fisica del suolo*, FrancoAngeli, Milano.
- Ministero delle Politiche Agricole e Forestali (MIPAAF), 2000. *Metodi di analisi chimica del suolo*, FrancoAngeli, Milano.
- MORLAT R., 1989. *Le terroir viticole: contribution à l'étude de sa caractérisation et de son influence sur les vins; application aux vignobles rouges de la Moyenne Vallée de la Loire*, Thèse d'État, Bordeaux.
- NABITY P.D., ZAVALA J.A., DE LUCIA E.H., 2009. *Indirect suppression of photosynthesis on individual leaves by arthropod herbivory*, «Annals of Botany», 103: 1655-1663.
- NEMETH K., MENGEL K., GRIMME H., 1970. *The concentration of K, Ca, and Mg in the saturation extract in relation to exchangeable K, Ca, and Mg*, «Soil Science», 109: 179-185.
- OIV, 2000. *Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts*, Ed. Organisation Internationale de la Vigne et du Vin, Paris.
- PETERLUNGER E., CASTELLARIN S., LEON M., BATTISTUTTA F., BIGOT G., BREGANT F., 2007. *Stress idrico della vite e qualità dell'uva e del vino*, «Notiziario ERSA», 3/2007 (Numero Speciale).
- PONI S., 2000. *Sensibilità della vite allo stress idrico e implicazioni per la tecnica irrigua*, «L'informatore agrario», 47: 71-81.
- PLAZA A., BENEDIKTSSON J.A., BOARDMAN J.W., BRAZILE J., BRUZZONE L., CAMPS-VALLS G., CHANUSSOT J., FAUVEL M., GAMBAP., GUALTIERI A., MARCONCINI M., TILTON J.C., TRIANNI G., 2009. *Recent advances in techniques for hyperspectral image processing*, «Remote Sensing of Environment», 113: S110-S122.
- ROSSMANN A., 2001. *Determination of Stable Isotope Ratios in Food analysis*, «Food Reviews International», 17: 347-381.
- ROSSMANN A., SCHMIDT H.-L., RENIERO F., VERSINI G., MOUSSA I., MERLE M.C., 1996. *Stable carbon isotope content in ethanol of EC data bank wines from Italy, France and Germany*, «Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung», 203: 293-301.
- SABBATINI PEVERIERI G., SIMONI S., GOGGIOLI D., LIGUORI M., CASTAGNOLI M., 2009. *Effects of variety and management practices on mite species diversity in Italian vineyards*, «Bulletin Insectology», 62, 1: 53-60.
- SBARAGLIA M., LUCCI E., 1994. *Guida all'interpretazione dell'analisi del terreno ed alla fertilizzazione*, Studio Pedon, Pomezia.
- SCIENZA A., BOGONI M., VALENTI L., BRANCADORO L., ROMANO F.A., 1990. *La conoscenza dei rapporti tra vitigno ed ambiente quale strumento programmatico in viticoltura: stima della vocazionalità viticola dell'Oltrepò Pavese*, «Vignevini», suppl. 12: 4-62.
- SEGUIN G., 1986. *"Terroirs" and pedology of vine growing*, «Experientia» 42: 861-873.
- SPARKS D.L., 2000. *Bioavailability of soil potassium D-38-52*. In M.E. Summer (ed.) *Handbook of Soil Science*, CRC Press, Boca, Raton, FL (USA).
- STAVRINIDES M.C., KENT M.D., MILLS N., 2008. *Favored by plant water stress, harmful spider mites displace plant-defense inducing mites from California vineyards*, Entomological Society of America, Annual Meeting, November 2008, n. 0450.
- STEWART B.W., CAPO R.C., CHADWICK O.A., 1998. *Quantitative strontium isotope models for weathering, pedogenesis and biogeochemical cycling*, «Geoderma», 82: 173-195.
- STORCHI P., COSTANTINI E.A.C., BUCCELLI P. (2005). *The influence of climate and soil on viticultural and oenological parameters of Sangiovese grapevine under non-irrigated conditions*, Proceedings of the 7th International Symposium on Grapevine Physiology & Biotechnology (University of California, Davis, Usa, 21-25 June 2004), «Acta Horticulturae», 689: 333-340.
- TOMASI D., 2011. *La qualità del vino nasce dal suolo*, in Connegliano Valdobbiadene, 4.
- TREGOAT O., VAN LEEUWEN C., CHONÉ X., GAUDILLÈRE J.P., 2002. *The assessment of vine water and nitrogen uptake by means of physiological indicators influence on vine development and berry potential (Vitis vinifera L. cv merlot, 2000, Bordeaux)*, «Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin», 36, 3: 133-142.
- USDA-NRCS, 2006. *Keys to soil taxonomy*, 10th ed. USDA-Natural resources conservation service, Washington DC.

- VAN LEEUWEN C.P., 1989. *Carte des sols du vignoble de Saint-Émilion*, Syndicat Viticole de Saint-Émilion, [s.l.].
- VAN LEEUWEN C., GAUDILLERE J.P., TREGOAT O., 2001. *Évaluation du régime hydrique de la vigne à partir du rapport isotopique  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$* , «Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin», 4: 195-205.
- VAN LEEUWEN C., SEGUIN G., 1994. *Incidences de l'alimentation en eau de la vigne, appréciée par l'état hydrique du feuillage sur le développement de l'appareil végétatif et la maturation du raisin*, «Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin», 2: 81-110.
- VAN LEEUWEN C., SEGUIN G., 1997. *Incidence de la nature du sol et du cépage sur la maturation du raisin, à Saint-Émilion, en 1995*, in: Actes du 1<sup>er</sup> colloque international "Les terroirs viticoles" (17-18 juillet 1996), Institut national de la recherche agronomique (INRA), Angers: 154-157.
- VAN LEEUWEN C., TREGOAT O., CHONE X., JAECK M.E., RABUSSEAU S., GAUDILLERE J.P., 2003. *Le suivi du régime hydrique de la vigne et son incidence sur la maturation du raisin*, «Bulletin OIV», 867-868: 367-379.
- VAUDOUR E., 2005. *I terroir. Definizioni, caratterizzazione e protezione*. Edagricole, Bologna.
- VERSINI G., MONETTI A., RENIERO F., 1997. *Monitoring authenticity and regional origin of wines by natural stable isotope ratios analysis*, in: T.R. WATKINS (ed.), *Wine: nutritional and therapeutic benefits*, "ACS Symposium Series", 661: 113-130.
- WACKERNAGEL H., 1988. Geostatistical techniques for interpreting multivariate spatial information. In: Chung C.F., Fabbri A.G., Sinding-Larsen R. (eds.). *Quantitative analysis of mineral and energy resources*. Reidel, Dordrecht, pp. 393-409.
- WHITE, R.E., 2003. *Soils for fine wines*, Oxford University Press, New York.
- WHITE, R.E., 2009. *Understanding Vineyard Soils*, Oxford University Press, New York.

Finito di stampare in Firenze  
presso la tipografia editrice Polistampa  
Aprile 2013