

Capitolo 4

Esperimento di microtracciabilità isotopica nella vigna di Brolio nella regione del Chianti Classico

4.1 Introduzione

Negli ultimi anni il vino italiano ha ottenuto importanti risultati a livello qualitativo, guadagnandosi un posto di riguardo nei mercati internazionali.

Il merito spetta alla politica degli imprenditori che hanno saputo condurre una politica improntata sul perfezionamento continuo di tutte le fasi della produzione vitivinicola. Il modello vinicolo italiano vanta una storia antica, dimostrando l'innata capacità di conciliare la tradizione con l'innovazione in ambito scientifico. L'azienda del Barone Ricasoli ha intrapreso un progetto di ricerca in collaborazione con l'ente CRA e l'Università degli Studi di Firenze per la zonazione e la progettazione di un prodotto di qualità già a monte del lavoro in vigna.

La zonazione consente di sfruttare al meglio le caratteristiche del terreno permettendo di sviluppare una produzione sempre più qualitativa, che poi è la chiave per continuare a mantenere la nostra leadership nel mondo. Lo studio di zonazione dei vigneti di Brolio è un progetto nato diversi anni fa con lo scopo di orientare sempre più le scelte sia agronomiche sia enologiche verso una gestione che esalti l'unicità del nostro territorio e la sua "sostenibilità". La zonazione ha permesso di fornire una conoscenza scientifica sulle caratteristiche pedologiche dei nostri terreni, dalle origini agli aspetti chimico-fisici, e il comportamento vegeto-produttivo del sangiovese nelle diverse tipologie di suolo e microclima. La ricerca ha evidenziato diciannove suoli diversi: le arenarie del Macigno del Chianti, i suoli calcarei della conformazione del Monte Morello, i depositi marini nella zona più pianeggiante dell'azienda, per arrivare ai depositi fluviali antichi, posti nella grande valle scavata nel corso dei millenni dal fiume Arbia. Il sangiovese rispetto agli altri vitigni subisce le influenze delle variazioni pedoclimatiche. Brolio, con i suoi 230 ettari di vigneto distribuiti su un areale di 1200 ettari, si dimostra quindi particolarmente variegato sotto l'aspetto sia geologico sia climatico.

I risultati ottenuti sono quindi uno strumento importante nella gestione agronomica, nella ricerca di un equilibrio vegetato-produttivo, e nella possibilità di esaltare le caratteristiche qualitative di ogni singolo appezzamento. La produzione di vini di qualità è in costante crescita, quindi la ricerca e l'innovazione a supporto del settore svolgono un ruolo fondamentale. Tra le finalità della ricerca nel settore vitivinicolo, il miglioramento qualitativo del vino rimane d'importanza strategica. Gli argomenti di ricerca orientati all'individuazione di metodi e tecniche che consentono di migliorare la qualità del vino sono molteplici. Tra questi, vi è la zonazione viticola realizzata a diversa scala, dal comprensorio all'azienda, che si è sviluppata e diffusa in tutta Italia a partire dagli anni ottanta (Costantini & Bucelli, 2008). La zonazione viticola è una disciplina scientifica che realizza la suddivisione del territorio sulla base della comprensione delle relazioni che s'instaurano tra la vite e l'ambiente alle varie scale geografiche.

La zonazione viticola segue il concetto di *terroir*. Il *terroir* può essere descritto come un agroecosistema le cui caratteristiche naturali – suolo, sottosuolo, rilievo e clima – costituiscono un insieme unico di fattori che, attraverso le piante e gli animali conferisce al prodotto alimentare caratteristiche specifiche.

Al fine di esaltare il risultato qualitativo del cibo ottenuto in questo luogo, conferendogli peculiarità ed esclusività, l'uomo ha adattato le sue tecniche di produzione alle condizioni particolari dell'ambiente naturale.

Le caratteristiche ambientali e la risposta viticola però hanno una elevata variabilità spaziale e temporale, inoltre, la variabilità spazio-temporale dei fattori ambientali può non corrispondere con quella colturale. Per questo motivo, le prove realizzate a Brolio sono state ripetute per quattro anni (2008-2011) e sono stati utilizzati metodi innovativi e strumenti di grande dettaglio per il monitoraggio pedologico e della risposta viticola ed enologica. È da rimarcare che gli studi hanno utilizzato il Sangiovese come varietà di vite di riferimento.

All'interno di questo studio sono state realizzate analisi isotopiche che hanno riguardato la possibilità di utilizzare i rapporti isotopici dello stronzio per la certificazione di autenticità di provenienza del vino a livello di singolo "cru". Il vino Chianti Classico è

uno dei vini più famosi ed apprezzato tra quelli di alta qualità nel mondo, ma allo stesso tempo è uno tra i vini più soggetti ad adulterazione e imitazione. Quindi è stato fondamentale per noi avere la possibilità di realizzare questo progetto proprio con il Chianti Classico, in modo tale da trovare un metodo di tracciabilità geografica che potesse un domani essere utile alle aziende vinicole, soprattutto a quelle soggette a maggior adulterazione e imitazione proprio come il Chianti Classico. L'obiettivo principale del lavoro svolto nel corso di questo progetto è stato quello di riuscire a testare la capacità di discriminare tra uve coltivate su suoli sedimentari diversi, attraverso l'analisi isotopica dei vini da esse prodotti, nonché la riproducibilità nel tempo dei risultati ottenuti per ogni singolo campione proveniente da una specifica vite. Ciò rappresenta una condizione fondamentale nel caso in cui si voglia stabilire un effettivo protocollo di identificazione di un certo vino su basi scientifiche. Abbiamo realizzato quest'ultimo studio per legare maggiormente con il metodo finora proposto, i vini al loro terroir usando un parametro geochimico univoco direttamente correlato alle caratteristiche del substrato geologico su cui la vigna è cresciuta. Il metodo proposto è stato di misurare il rapporto isotopico dello Sr in ogni singola vinificazione durante quattro annate di vendemmia per verificare la riproducibilità e l'accuratezza del metodo anche a piccola scala, in un territorio così eterogeneo come quello della Toscana. La differenza con gli studi precedenti è facilmente riscontrabile nei punti di forza di questo progetto:

- 1) il ricorso a una tecnica di micro-vinificazione in laboratorio dei singoli campioni di uva prelevati che consente uno stretto controllo sull'iter di preparazione;
- 2) la conoscenza di dettaglio del punto di campionamento che permette di avere una buona completezza delle informazioni al contorno.

4.2 Il Chianti Classico

La zona di produzione del Chianti Classico è localizzata al centro della regione Toscana e si estende per 71.800 ettari, comprendendo parte del territorio delle province di Firenze e Siena. All'interno della zona di produzione rientrano anche i territori originari di produzione del vino Chianti: Castellina in Chianti, Radda in Chianti, Gaiole

in Chianti in Provincia di Siena. Viene prodotto per l'80-100% con il Sangiovese, ma può contenere anche in percentuali non superiori al 20% altri vitigni a bacca rossa, idonei alla coltivazione nella Regione Toscana. Per la produzione del Chianti Classico vengono usati solo vigneti di giacitura collinare situati ad un'altitudine non superiore a 700 metri, e costituiti in prevalenza da substrati arenacei, calcareo marnosi, da scisti argillosi, da sabbie e ciottolami.

Nella vinificazione è ammessa la tradizionale pratica enologica del *governo all'uso Toscano*, che consiste in una lenta rifermentazione del vino appena svinato con uve dei vitigni leggermente appassite.

Tutte le operazioni di vinificazione e imbottigliamento debbono essere effettuate nella zona DOCG, ma sono ammesse deroghe su preventiva autorizzazione.

Richiede un invecchiamento almeno fino al 1° ottobre dell'anno successivo alla vendemmia.

Le sue caratteristiche organolettiche sono le seguenti:

- **limpidezza:** limpido;
- **colore:** rubino;
- **odore:** note floreali di mammele e giaggiolo unite ad un tipico carattere di frutti rossi. Fini note speziate e balsamiche in alcune riserve e selezioni;
- **sapore:** armonico, asciutto, sapido, buona tannicità che si affina col tempo al morbido vellutato;

Il Sangiovese, che compone prevalentemente il vino Chianti Classico, è un'uva molto sensibile ai fattori esterni ed ha la peculiarità di interpretare perfettamente le caratteristiche di un suolo e modificare i propri profumi a secondo del terreno in cui nasce. Non a caso è solo in poche zone della Toscana che il Sangiovese riesce ad avere le sue migliori performance. Il Chianti Classico ha quindi il bouquet floreale di giaggiolo e mammola, proprio del terreno arenario di questa zona, che costituisce l'elemento organolettico caratterizzante, con aroma di frutti di bosco che gli derivano dalla componente calcarea.

Il clima, l'orografia collinare, la morfologia dei terreni determinano un ambiente luminoso particolarmente adatto alla corretta maturazione delle uve. Le temperature estive, elevate soprattutto nei mesi di luglio ed agosto, l'ottima insolazione che permane nei mesi di settembre ed anche ottobre, le escursioni termiche tra notte e giorno piuttosto elevate, consentono infatti alle uve di maturare lentamente e completamente, determinando le caratteristiche organolettiche e chimiche tipiche del Chianti Classico: in particolare, il colore, il bouquet, la gradazione alcolica. Il territorio interessato alla produzione del "Chianti Classico" confina a Nord con il fiume Greve, ad ovest con il fiume Pesa e Elsa, a Sud con le sorgenti dei fiumi Ombrone e Arbia.

Il clima è di tipo continentale, con temperature anche molto basse in inverno - al di sotto dei 4-5 °C gradi, - ed estati siccitose e roventi, durante le quando non di rado si superano i 35 °C gradi. Discrete sono le escursioni termiche nell'arco della giornata, anche a causa di un'altitudine piuttosto accentuata. Le precipitazioni annue si attestano attorno al 800/900 millimetri di pioggia, con una certa prevalenza nel tardo autunno e in primavera.

L'origine del nome Chianti non è certa: secondo alcune versioni potrebbe derivare dal termine latino *clangor* (rumore), a ricordare il rumore delle battute di caccia effettuate nelle foreste di cui era ricca la zona; secondo altre versioni il nome deriverebbe dall'etrusco *clante*, nome di famiglie etrusche diffuso nella zona, o sempre dall'etrusco *clante* (acqua) di cui la zona era, ed è, ricca, favorendo la crescita delle uve.

Il "Chianti" è una terra di antiche tradizioni vinicole di cui esistono testimonianze etrusche e romane. Ma i primi documenti in cui con il nome Chianti si identifica una zona di produzione di vino (ed anche il vino prodotto) risalgono al XIII secolo, e si riferiscono alla *Lega del Chianti* costituita a Firenze per regolare i rapporti amministrativi con i *terzieri* di *Radda*, *Gaiole* e *Castellina* (attualmente compresi nella zona di produzione del Chianti classico), produttori di un vino rosso a base di Sangiovese. L'insegna della *Lega del Chianti* era un Gallo Nero in campo dorato, e questo simbolo è divenuto l'emblema del Consorzio del Chianti classico per la tutela dell'omonimo vino. Al 1398 risale il primo documento notarile in cui il nome Chianti appare riferito al vino prodotto in questa zona. Già nel '600 le esportazioni in Inghilterra non erano più occasionali. Il 24 settembre 1716 a Firenze il Granduca Cosimo III de' Medici emanò il Bando *Sopra la*

Dichiarazione dé Confini delle quattro Regioni Chianti, Pomino, Carmignano, e Val d'Arno di Sopra, nel quale venivano specificati i confini delle zone entro le quali potevano essere prodotti i vini citati, ed un Decreto con il quale istituiva una *Congregazione* di vigilanza sulla produzione, la spedizione, il controllo contro le frodi ed il commercio dei vini. Successivamente Ferdinando III di Toscana suddivise il Granducato di Toscana in *comunità e province*; la *provincia* del Chianti era costituita dalle comunità di Radda, Gaiole e Castellina, cioè la vecchia Lega del Chianti (i tre terzi di Radda di cui al bando del 1716), mentre Greve (dal 1972 Greve *in Chianti*) faceva parte del Valdarno. I confini della zona geografica *Chianti* sono, comunque, oggetto anche oggi di continue discussioni.

Fino a tutto il Settecento il vino della zona del Chianti veniva prodotto utilizzando solo le uve del vitigno sangiovese; dai primi anni dell'Ottocento si iniziò ad applicare la pratica di mescolare varietà diverse di uve per migliorare la qualità del vino prodotto. In quel periodo vennero sperimentate varie miscele, ma fu il Barone Bettino Ricasoli intorno al 1840 a divulgare la composizione da lui ritenuta più idonea per ottenere un vino rosso *piacevole, frizzante e di pronta beva* e che sarebbe poi diventata la base della composizione ufficiale del vino Chianti: 70 % di Sangiovese (denominazione locale per il Sangiovese), 15 % di Canaiolo, 15 % di Malvasia. Il 14 maggio 1924 un gruppo di 33 produttori dà vita al Consorzio per la difesa del vino Chianti e della sua marca di origine. Nel 1932 un decreto interministeriale riconobbe al vino della zona di origine più antica Chianti il diritto di avvalersi della specificazione "Classico" in quanto prodotto nella zona storica. Fu quindi in questa occasione che per la prima volta venne definitiva la denominazione Chianti Classico.

La *Denominazione di Origine Controllata e Garantita* (DOCG) Chianti è stata autorizzata con DPR 2 luglio 1984 e successive modificazioni. A conclusione di un iter durato 70 anni con il decreto 5 agosto 1996 al vino Chianti Classico viene riconosciuta la propria autonomia dal Chianti generico con un disciplinare specifico. I produttori di questa denominazione hanno sempre privilegiato l'utilizzo del vitigno autoctono Sangiovese, tanto che il vino Chianti Classico può essere prodotto anche con il 100% di questo vitigno perpetuando il mantenimento di tecniche colturali che non modificano le

caratteristiche peculiari dell'uva. La gestione della denominazione è assegnata ed assicurata dal Consorzio del Vino Chianti Classico fondato nel 1924, il primo in Italia, organismo che racchiude tutte le categorie produttive (viticoltori, vinificatori, imbottiglieri) e è rappresentativo del 90% della produzione medesima.

Il vino Chianti classico, se sottoposto ad almeno due anni di invecchiamento, di cui almeno tre mesi di affinamento in bottiglia, può aver diritto alla qualifica **Riserva** purché, all'atto dell'immissione al consumo, abbia un titolo alcolometrico volumico totale minimo del 12,5 %. Il periodo di invecchiamento viene calcolato a decorrere dal 1° gennaio successivo all'annata di raccolta delle uve.

4.3 Il vigneto dell'Azienda Barone Ricasoli

L'azienda Barone Ricasoli è la più grande del Chianti Classico. È situata nella parte settentrionale della provincia di Siena (Fig. 4.1), con milleduecento ettari di proprietà intorno al Castello di Brolio, tra i Comuni di Gaiole e Castelnuovo Berardenga. L'azienda, di antica origine e di prestigio internazionale, può considerarsi rappresentativa delle imprese vitivinicole di livello elevato; è di proprietà della famiglia Ricasoli fino dal 1141. L'azienda del Barone Ricasoli ha una lunga tradizione nella produzione del vino Chianti Classico, tanto che il Castello di Brolio è considerato il luogo di nascita del Chianti.

Dal punto di vista geografico, l'azienda è posta nel “cuore” del Chianti Classico ed è caratteristica delle condizioni pedologiche e climatiche più potenzialmente vocate alla produzione di vino di qualità. I vigneti presentano giacitura collinare, con quote altimetriche che variano dai 180 ai 490 metri, in maggior parte con esposizioni a sud e sud-ovest. Le sistemazioni sono in genere a rittochino. I sesti d'impianto sono impostati su densità alte, con un numero di ceppi/ettaro che varia da cinquemilacinquecento a seimilaseicento. La forma di allevamento utilizzata è la controspalliera, con potatura a cordone speronato impalcato a cinquanta centimetri da terra e un'altezza delle pareti vegetative di circa un metro e dieci centimetri. Le concimazioni vengono generalmente effettuate tramite l'apporto di sostanza organica da letame, mentre la difesa delle piante

negli ultimi anni si è sempre più orientata verso l'impiego di prodotti utilizzati in agricoltura biologica, a basso impatto ambientale.

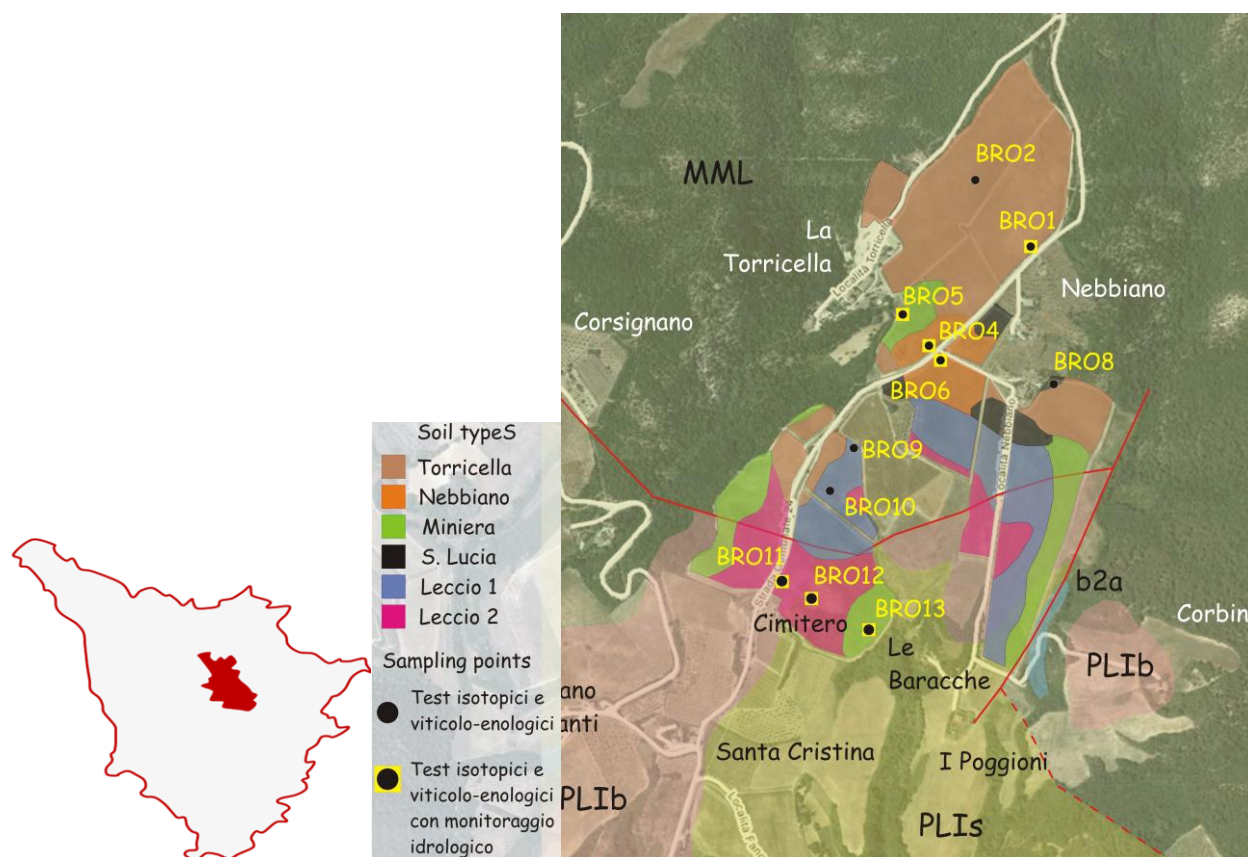


Figura 4. 1 Posizione geografica di Brolio e mappa schematica pedologica dell'area di studio (Azienda del Barone Ricasoli, distretto del Chianti Classico, Brolio, Gaiole in Chianti, SI, Toscana), con i vari siti di monitoraggio realizzati all'interno del progetto "Issuovino".

4.4 Inquadramento geografico e geologico

L'azienda Barone Ricasoli è situata nella parte centrale della dorsale dei Monti del Chianti, una catena di colline e basse montagne parallela agli Appennini (direzione nordovest-sudest), sviluppata interamente tra le province di Firenze, Siena ed Arezzo. Se a nord è delimitata dal bacino dell'Arno, a sud in realtà continua con la dorsale di Rapolano-Monte Cetona (vetta più alta dell'intera catena, 1148 metri s.l.m.) fino al bacino del Tevere.

Le vette dei rilievi del Chianti sono mediamente ad un'altitudine tra i 400 ed i 600 metri s.l.m., mentre la cima più alta è il Monte San Michele (893 metri s.l.m.) nel Comune di Greve in Chianti (FI). La dorsale divide due importanti serie di bacini di sedimentazione

plio-pleistocenica, ovvero il bacino della Valdelsa e quello di Siena a ovest e quello del Valdarno e della Valdichiana a est.

L'origine di questa dorsale è strettamente collegata alla tettonica che ha portato al corrugamento delle Alpi e, soprattutto, degli Appennini. Entrambe le catene montuose si sono formate durante le fasi collisionali tra la placca africana e quella europea tra la fine del Mesozoico ed il Cenozoico.

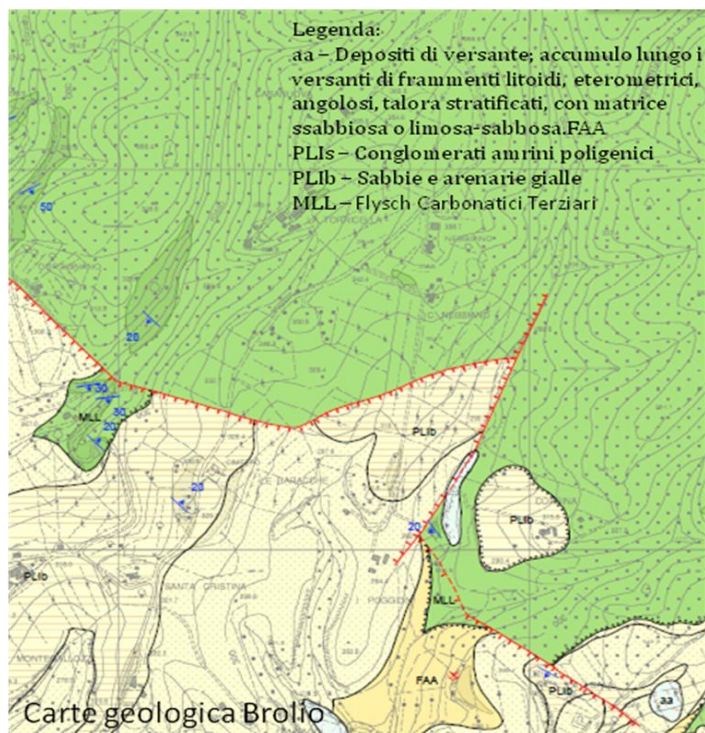


Figura 4.2 Estratto Carta Geologica Brolio

Da un punto di vista stratigrafico le numerose formazioni affioranti nell'area del Chianti si possono raggruppare in 3 complessi ben distinti, ai quali si sovrappongono i depositi alluvionali quaternari. Come si può vedere dalla carta geologica (Fig. 4.2), l'area aziendale è suddivisa in almeno cinque tipologie di substrato principali. L'area settentrionale, ovvero Tarci, il Castello di Brolio e le cantine, è caratterizzata dalle formazioni geologiche del Macigno del Chianti e della Scaglia Toscana, molto diverse tra loro. Scendendo verso sud (Montecalchini, Agresto, Torricella), si ritrova la formazione geologica più abbondante in quest'area, ovvero il Flysch di Monte Morello (calcarei, calcari marnosi e argilliti). A partire dalla zona di Torricella fino alla valle del torrente Arbia si rinvencono invece i depositi marini pliocenici (sabbie, conglomerati ed argille con livelli di lignite).

I vigneti aziendali lungo la valle del torrente Arbia invece sono impostati principalmente su depositi fluviali o sulla formazione del Flysch di Santa Fiora. Sebbene non cartografati nella carta geologica, talvolta si rinvencono lembi di depositi fluviali e lacustri antichi (Pliocene

e Pleistocene), specialmente nell'area di Torricella e Ceni. Ovviamente, una così variegata geologia, unita ad una morfologia eterogenea, ha fatto sì che si sviluppassero suoli con caratteristiche genetiche e funzionali profondamente diverse tra loro. Per comprendere meglio questa complessità le aree vitate sono state suddivise in cinque macroaree:

- Area di Tarci-Montecalchini-Casalferro
- Area delle Cantine-Castello di Brolio-La Grotta
- Area Agresto-Colle-Citerna-Podernuovi
- Area Capannone-Torricella-Santa Cristina
- Area Ceni-Pianarsiccio.

All'interno dell'area Capannone-Torricella-Santa Cristina sono state realizzate le analisi isotopiche sulle micro vinificazioni realizzate in laboratorio. In quest'area le altitudini variano da circa 280 a 370 metri e la morfologia è caratterizzata da versanti spesso dolci o ripiani sia strutturali che morfologici.

Le parcelle di vigneto considerate sono caratterizzate da un substrato costituito da due diversi litotipi, messi a contatto da una discontinuità strutturale che taglia da nord-ovest a est l'intera zona. Nella parte a nord della faglia (loc. Corsignano, La Torricella, Nebbiano) affiora esclusivamente la formazione dei Flysch Carbonatici Terziari (MLL) appartenenti al dominio Ligure Esterno (Pliocene Sup. – Eocene Medio), costituita da torbiditi calcareo-marnose. Nella zona a sud della faglia invece (loc. Le Baracche - Cimitero) si ritrovano 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, 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 identificate inoltre diverse tipologie di suolo, Torricella (TOR), Nebbiano (NEB), Miniera (MIN), Santa Lucia (SLC), Leccio 1 (LEC1) e Leccio 2 (LEC2), identificati e differenziati sulla base dei processi pedogenetici e dei fattori chimico/fisici, come la composizione, la porosità, la densità, la consistenza e il drenaggio. Ciò appare di notevole importanza nell'ottica degli specifici obiettivi preposti all'interno del presente studio, ma anche nel contesto generale cui mirano tali ricerche come precedentemente illustrato, 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 la vigna si imposta.

I suoli Nebbiano sono sviluppati su sedimenti di natura fluviale e possono essere considerati dei paleosuoli, ovvero dei suoli sviluppatisi in epoche passate e con differenti condizioni climatiche. Sono piuttosto arrossati profondi e ben strutturati. Risultano moderatamente calcarei, pH lievemente alcalino e moderatamente forniti di sostanza organica. L'altra tipologia di suolo sviluppata su depositi continentali (fluvio-lacustri) è la Santa Lucia, molto diversa dalla precedente. Sono infatti suoli molto bruni e più argillosi dei Nebbiano. Questa tipologia di suoli ha una variabilità interna molto alta. Nei depositi marini pliocenici si sviluppano tre tipologie di suolo: Leccio 1 e Leccio 2 nei substrati sabbiosi o sabbioso-ciottolosi, Miniera in quelli argillosi. I primi hanno una granulometria sabbiosa, un buon drenaggio ed una moderata capacità di ritenzione idrica. Leccio 1 differisce dal Leccio 2 perché è un suolo più conservato, che presenta una moderata struttura, un'orizzontazione maggiore ed una parziale lisciviazione di carbonato di calcio.

Il secondo invece è il membro più eroso dei due e si presenta come un suolo sciolto o poco strutturato, con poca sostanza organica e moderatamente calcareo. Talvolta sono presenti lenti di conglomerati, con elementi anche piuttosto grossolani, che occupano fino al 50-60% del volume del suolo, limitando molto la possibilità di produzione della vite.

Come detto, nei depositi argillosi marini, posti stratigraficamente al di sotto delle sabbie e quindi presenti solamente nelle parti basse del versante, si sviluppano i suoli MINIERA. Questa tipologia di suolo, di colore brunogrigio, mostra scarso sviluppo pedogenetico ed è caratterizzata da una tessitura argillosa (44-54% d'argilla).

Nei vigneti dell'area di Torricella – Nebbiano - Miniera sono stati scelti 13 siti sperimentali nei pressi dei profili di suolo studiati (da BRO1 a BRO13). In questi siti sono stati effettuati i campionamenti ed effettuate le attività di monitoraggio previste dal progetto, in particolare:

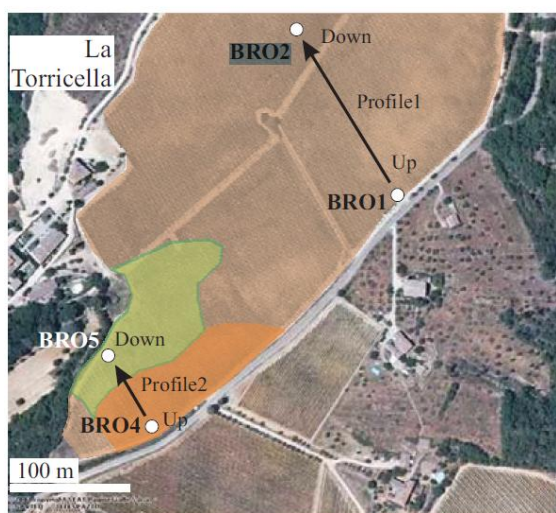
- *Monitoraggio idrologico del suolo fino a profondità di 1 m*
- *Monitoraggio dello stato chimico-nutrizionale del*
- *Valutazione della consistenza e del ruolo dell'acarofauna*
- *Risposta viticola*
- *Microvinificazioni ed analisi enologiche ed isotopiche*

4.5 Le micro vinificazioni e le linfee

La microvinificazione o vinificazione su scala ridotta è una tecnica a livello sperimentale che impiega piccoli quantitativi di uva, ma in condizioni operative simili a quelle utilizzate su scala reale. La sua realizzazione richiede l'impiego di attrezzature idonee di piccole dimensioni in grado di permettere la conduzione dei processi microbiologici e tecnologici di trasformazione in modo da simulare le condizioni operative che si realizzano su grande scala. L'Azienda Barone Ricasoli coltiva principalmente uve rosse di Sangiovese, Cabernet-Sauvignon e Merlot, producendo vini rossi di alta qualità. Per il nostro studio ci siamo concentrati su particelle coltivate essenzialmente a Sangiovese, che è la varietà principale per la produzione del Chianti Classico. Nel quadriennio 2008-2011 sono state eseguite microvinificazioni di laboratorio di piccole quantità (tre chilogrammi) di uva Sangiovese per gli undici siti sperimentali (chiamati con l'abbreviazione BRO seguito da un numero progressivo) corrispondenti ad altrettanti suoli individuati nell'indagine pedologica, tenendo conto della posizione sul versante. Per ogni parcella si sono eseguite tre ripetizioni su tre filari paralleli, indicati come A, B, C, dove B è il filare centrale di cui si dispone di profilo pedologico dettagliato. Ciò è stato

fatto al fine di assicurare una sufficiente rappresentatività del dato e circoscrivere la possibile variabilità per ogni singolo punto di campionamento, così da ottenere una caratterizzazione rigorosa. Di alcuni filari possediamo campioni posizionati a diverse quote topografiche indicate con Up e Down, in quanto talvolta uno stesso filare presenta due diversi tipi di suolo (Fig. 4.3).

Le microvinificazioni sono state eseguite secondo il seguente protocollo standard per tutte le prove: le uve raccolte alla vendemmia sono state diraspate, pigiate per mezzo di un torchietto di acciaio inox e messe a fermentare in piccoli contenitori, dopo aggiunta di



metabisolfito di potassio e lieviti selezionati. Non è stato impiegato nessun altro additivo o coadiuvante sia nel corso della fermentazione che dell'affinamento. La fermentazione alcolica è stata condotta alla temperatura di 25-26 °C eseguendo due follature giornaliere con rottura e sommersione del cappello di vinaccia.

Figura 4.3 Parcelle BRO 1 – 2 e BRO 4-5 con indicazione delle posizioni Up e Down.

Dopo due settimane di macerazione, il vino è stato separato dalle vinacce che sono state leggermente pressate.

Il vino nuovo è stato sottoposto a successivi travasi fino a completa chiarificazione. Il processo di vinificazione controllato è uno dei requisiti fondamentali di questo studio perché ci garantisce la purezza del prodotto finale, senza la presenza di possibili contaminazioni dovute ad additivi che vengono solitamente aggiunti durante il processo di vinificazione. Alla fine della vinificazione un'aliquota di campione di circa 40 ml è stata prelevata e usata per l'analisi isotopica. La procedura usata sia per i suoli che per i vini è quella già descritta nel capitolo 2, messa a punto proprio all'interno di questo progetto.

Possiamo brevemente descrivere le diverse parcelle come segue:

- 1) BRO1 e 2 sono localizzate su il suolo denominato Torricella, suolo poco sviluppato, a contatto diretto con il flysh; le viti hanno un approfondimento radicale piuttosto superficiale (massimo un metro).
- 2) BRO 4 e 6 si trovano sul suolo Nebbiano, che è un suolo molto evoluto e maturo, pedogenizzato che proviene da un substrato tipo Pleistocene fluvio-lacustre e non direttamente dal Flysh (MML). In queste parcelle le radici scendono al di sotto di un metro di profondità.
- 3) BRO 5 e 13 si trovano sullo stesso suolo, il Miniera impostato su un substrato Plioncenico argilloso. Il BRO5 è interessato da una falda in profondità.
- 4) BRO 8 ha un suolo denominato Santa Lucia, derivante da un substrato fluvio-lacustre del Pleistocene, anche questo, ma con presenza di una maggiore componente fine.
- 5) BRO9 e 10 sul Leccio1, suolo sempre simile al Nebbiano ma più variegato tipo colluvio.
- 6) BRO 11 e 12 si trovano su soli denominati Leccio 2, su un substrato Pliocenico sabbioso. BRO 12 e 13 hanno una falda comune da cui le viti pescano. Molto probabilmente ciò spiegherebbe il motivo per cui il vino presenta isotopi identici pur essendo ottenuto da viti che crescono su suoli diversi. Infatti BRO11 che ha suolo uguale a BRO12, ma non possiede la falda, ha valori isotopici più bassi.

Insieme alle uve sono stati campionati anche 3-5 kg di suolo direttamente sotto ogni singola pianta da cui è stata prelevata anche l'uva. Abbiamo cercato di campionare il suolo dall'orizzonte in cui si ha la maggior concentrazione di radici, al fine di analizzare la porzione di suolo dove si ha l'assorbimento delle varie sostanze da parte delle radici. I campioni di suolo sono stati analizzati sia sul totale che sul lisciviato

Oltre ai dati sui vini e sui suoli all'interno di questo progetto sono state campionate anche le linfe e vari additivi; per quanto riguarda le prime queste sono state prelevate il 24 Giugno 2010, dal CRA-Firenze, al momento della consegna le linfe erano trasparenti, sono state conservate in frigo a circa 4° C. Al momento dell'analisi è stata osservata la

formazione di una specie di “muffa” marroncina che si è cercato di lasciare nel tubetto dove erano state stoccate (sono state infatti tutte centrifugate per circa 4 minuti prima del prelievo con un puntale da 1ml). Prelevata con una pipetta di precisione tutta la quantità possibile di linfa (generalmente <1ml). Ogni singola linfa è stata posta in un beacker da 5 ml pulito in acido UpA. Evaporate a circa 120° C, al residuo secco è stata aggiunta una quantità pari a 0.6 ml di H₂O₂ 30% UpA, analogamente a quanto stabilito per la procedura di preparazione dei campioni di vino e mosto; la quantità scelta è stata decisa in proporzione alle quantità precedentemente stabilite per il trattamento dei vini. Lasciate a freddo chiuse per c.ca 24h. Dopo qualche ora la soluzione è divenuta trasparente e ha sviluppato uno strato schiumoso in superficie. Il passaggio è stato ripetuto una seconda volta, dopo aver evaporato a basse T (<80°C) la soluzione di acqua ossigenata. Dopo aver evaporato nuovamente la soluzione al residuo secco è stato aggiunto 1 ml di HNO₃ concentrato 64% UpA e lasciati a caldo a 120-140°C overnight. Il secondo passaggio in nitrico è stato ridotto a 0.5 ml visto che non si sono osservati fumi gialli-arancio tipici nei vini e mosti e la crosta secca si presentava bianca. I passaggi successivi sono gli stessi descritti nel paragrafo 2.2 passaggio in colonne cromatografiche, nitrificazione e successivo montaggio su filamento per misura con TIMS. In Appendice 5 vengono riportati i valori per le linfe misurate. Come possiamo osservare i valori del rapporto isotopico ottenuti per le linfe mostrano un andamento sostanzialmente simile o confrontabile con quello della media dei vini del filare di riferimento. Questi dati sono un’ulteriore conferma del fatto che lo Sr rappresenta un buon tracciante per il vino rosso, in quanto lo Sr durante l’assorbimento da parte delle radici e il trasferimento nel vino non subisce un frazionamento isotopico e quindi conserva il valore ereditato dal suolo.

4.6 Discussione

Come abbiamo visto negli studi precedenti l’uso del rapporto isotopico dello Sr rappresenta un metodo innovativo per tracciare l’origine geografica dei vini. Inoltre abbiamo visto che i metalli pesanti, come lo Sr vengono assorbiti dalle radici dal suolo con lo stesso rapporto con cui si ritrovano nel suolo, quindi il rapporto ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr non cambia durante i processi biologici e riflette il substrato e il suolo su cui le piante sono cresciute. Inoltre abbiamo confermato che il rapporto isotopico, come già riportato nei

lavori di Almeida & Vasconcelos (2004), non viene frazionato durante i processi di vinificazione. In conclusione possiamo dire che le finalità di questa ricerca sono state quelle di capire se il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ può essere in grado di discriminare tra uve appartenenti ad uno stesso vitigno, ma cresciute su suoli diversi, con un approccio a scala locale; capire se il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ viene confermato, come già visto negli studi precedenti, nelle varie annate, anche a livello di micro aree; approfondire il processo di assorbimento dello Sr da parte delle radici e il trasferimento nel vino, in un ambiente sedimentario. Seguendo queste linee guida abbiamo determinato il valore $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ di singoli grappoli di uva in alcune micro vinificazioni per quattro vendemmie consecutive, quello delle linfe, quello dei suoli campionati in corrispondenza della vite analizzata e quello di alcuni additivi.

I risultati dei campioni analizzati sono mostrati in figura 4.4 e riportati in tabella 4.1. Il valore del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ varia tra 0.708135 e 0.709089 in accordo con i valori isotopici delle marne. Il valore più basso appartiene ai vini ottenuti dalle uve vinificate delle parcelle BRO1 e BRO2, impostate sul suolo Torricella e localizzate nella parte più a Nord dell'area in esame. Al contrario il valore più alto del rapporto dello Sr si ritrova nei vini dell'area BRO 9, area localizzata nella parte più meridionale del nostro studio, e in prossimità della faglia con presenza di diversi tipi di suoli. I risultati ottenuti mostrano un'eccellente riproducibilità del dato nelle quattro annate di vendemmia studiate. Inoltre, si osserva una buona capacità di distinguere tra vini ottenuti da uve provenienti da diverse parcelle e quindi da diversi suoli (Fig. 4.4 and 4.5). Tuttavia, in dettaglio alcune peculiarità e discrepanze possono essere osservate. I vini del primo profilo BRO1 e BRO2 sono ottenuti da uve provenienti da piante cresciute a diversa altitudine ma sullo stesso suolo (TOR, suolo scarsamente maturo con orizzonte radicale superficiale). La buona riproducibilità nelle varie annate di vendemmia, si osserva soprattutto per i vini della parcella BRO 2. Questo potrebbe essere un'ulteriore evidenza che il valore del rapporto isotopico è influenzato principalmente dal suolo di imposta della vigna. Le stesse condizioni al contorno caratterizzano il terzo profilo, entrambe le piante sono impostate sullo stesso suolo (LEC1). In questo caso il BRO 9 (situato a una quota leggermente più alta) e il BRO 10 hanno rapporti dello Sr molto diversi, mostrando una

grande variabilità anche tra il valore del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dei tre filari di campionamento (Fig. 4.4).

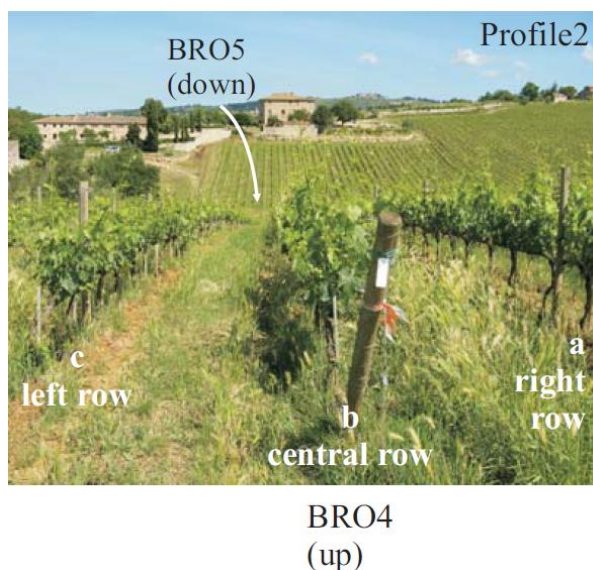


Fig. 4.4 Vista dei filari della parcella BRO 4 e 5 con indicazione dei tre filare e delle due posizioni topografiche

Una condizione diversa si ha per le parcella BRO 4 e BRO 5, entrambi localizzate a diversa quota topografica e su diversi suoli (Nebbianò e Miniera), mostrando un rapporto ben distinto. Il BRO 5 mostra valori più alti ed una variabilità più bassa. BRO6 e BRO8 corrispondono a singoli punti di campionamento di due diverse

parcelle caratterizzate da due diversi tipi di suolo (Nebbianò e Santa Lucia, rispettivamente). Hanno un rapporto ben distinto, con il BRO 6 che mostra una larga variabilità e una parziale sovrapposizione con i valori del BRO 4. Questi risultati riguardano vini ottenuti da viti cresciute su suoli con un substrato comune (MML), ma con diversa maturità, localizzati a nord della faglia che taglia l'area di studio. Una condizione particolare caratterizza i profili del BRO 11, BRO 12, BRO 13. Queste parcelle sono localizzate a sud della faglia, dove affiorano le formazioni del Pliocene. I tre punti di campionamento si trovano a diverse quote topografiche su un dolce pendio, con quote comprese tra 325 e 300 m s.l.m. dove si ha una grande variabilità del suolo/substrato. BRO 11 e BRO 12 sono localizzate sullo stesso suolo (LEC2), ma il primo è impostato sulla formazione dei conglomerati marini Poligenici (PLIb) mentre il secondo sulla formazione delle arenarie gialle (PLIs) (Fig. 4.2). L'ultimo è anche il substrato della parcella BRO 13, ma in cui è presente un altro suolo (MIN, lo stesso del BRO 6). Il rapporto isotopico misurato dei vari vini, mostra una discrepanza tra il BRO 11 e il BRO12-13, i quali hanno gli stessi valori e una variabilità simile nei quattro anni di vendemmia. Questi dati sembrano avvalorare l'ipotesi che sia il substrato a determinare il valore del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nel vino. Dai risultati fin qui discussi

possiamo dire che la topografia non rappresenta un fattore discriminante nella caratterizzazione isotopica dei vini (Fig. 4.4).

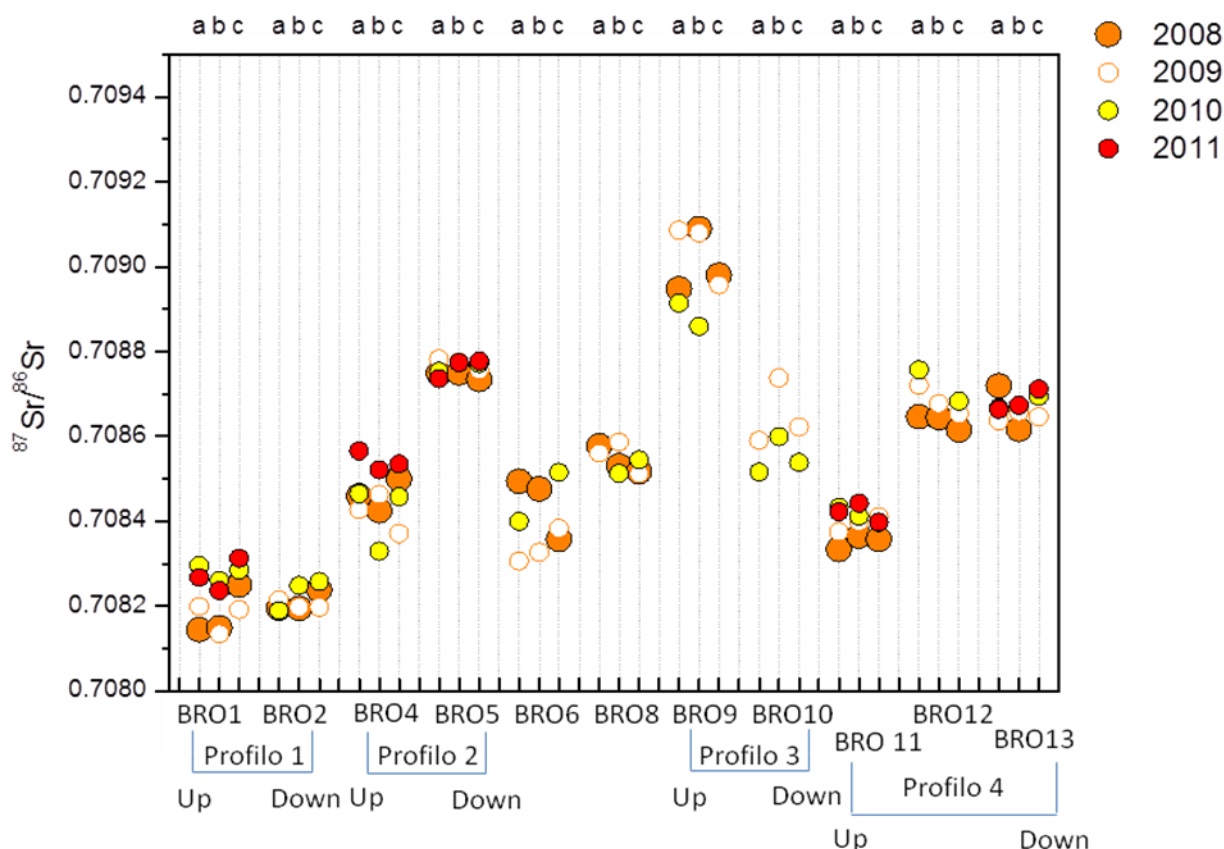


Figura 4.5 Risultato del rapporto isotopico dello Sr misurato nelle microvinificazioni di uva Sangiovese dalle sei parcelle sperimentali della vigne del Barone Ricasoli a Brolio, nelle quattro annate di analisi. Vengono indicati i profili, le posizioni topografiche (Up e Down) e i tre filari (a, b, c) dove la lettera b corrisponde al filare centrale.

4.7 Le Linfe

Oltre ai dati sui vini e sui suoli all'interno di questo progetto sono state campionate anche le linfe e vari additivi; per quanto riguarda le prime queste sono state prelevate il 24 Giugno 2010, dal CRA-Firenze, al momento della consegna le linfe erano trasparenti, sono state conservate in frigo a circa 4° C. Al momento dell'analisi è stata osservata la formazione di una specie di "muffa" marroncina che si è cercato di lasciare nel tubetto dove erano state stoccate (sono state infatti tutte centrifugate per circa 4 minuti prima del prelievo con un puntale da 1ml). Prelevata con una pipetta di precisione tutta la quantità

possibile di linfa (generalmente <1ml). Ogni singola linfa è stata posta in un beacker da 5 ml pulito in acido UpA. Evaporate a circa 120° C, al residuo secco è stata aggiunta una quantità pari a 0.6 ml di H₂O₂ 30% UpA, analogamente a quanto stabilito per la procedura di preparazione dei campioni di vino e mosto; la quantità scelta è stata decisa in proporzione alle quantità precedentemente stabilite per il trattamento dei vini. Lasciate a freddo chiuse per c.ca 24h. Dopo qualche ora la soluzione è divenuta trasparente e ha sviluppato uno strato schiumoso in superficie. Il passaggio è stato ripetuto una seconda volta, dopo aver evaporato a basse T (<80°C) la soluzione di acqua ossigenata. Dopo aver evaporato nuovamente la soluzione al residuo secco è stato aggiunto 1 ml di HNO₃ concentrato 64% UpA e lasciati a caldo a 120-140°C overnight. Il secondo passaggio in nitrico è stato ridotto a 0.5 ml visto che non si sono osservati fumi gialli-arancio tipici nei vini e mosti e la crosta secca si presentava bianca. I passaggi successivi sono gli stessi descritti nel paragrafo 2.2 passaggio in colonne cromatografiche, nitrificazione e successivo montaggio su filamento per misura con TIMS. In Appendice 5 vengono riportati i valori per le linfe misurati. Come possiamo osservare i valori del rapporto isotopico ottenuti per le linfe mostrano un andamento sostanzialmente simile o confrontabile con quello della media dei vini del filare di riferimento (Fig. 4.5). Questi dati sono un'ulteriore conferma del fatto che lo Sr rappresenta un buon tracciante per il vino rosso, in quanto lo Sr durante l'assorbimento da parte delle radici e il trasferimento nel vino non subisce un frazionamento isotopico e quindi conserva il valore ereditato dal suolo.

4.8 Il Suolo

Le analisi sui suoli sono state realizzate sia sul suolo tal quale sia sul lisciviato ottenuto secondo la procedura descritta nel capitolo 2.

In figura 4.5 vengono riportati i valori del rapporto ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr per la media dei vini del filare di riferimento, per i suoli totali e per i suoli lisciviati.

Come possiamo osservare tutte le frazioni biodisponibili analizzate mostrano una composizione di Sr meno radiogenica rispetto al corrispondente suolo totale.

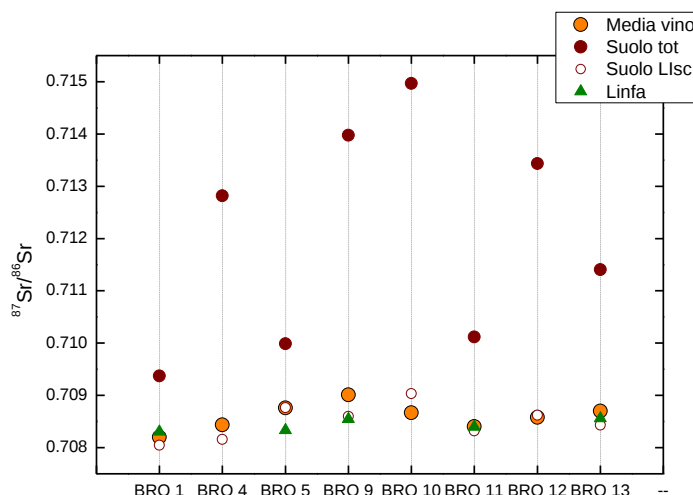


Figura 4.5 In questo diagramma vengono riportati i valori isotopici dello Sr come valore medio per il vino, per il suolo totale, il suolo lisciviato e le linfe.

4.9 Conclusioni

I vini ottenuti dai singoli punti di campionamento mostrano uno specifico e distintivo valore isotopico dimostrando che: 1) i vini ottenuti da singoli punti di campionamento mostrano uno specifico e distintivo rapporto isotopico, dimostrando che la variabilità del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nei vini è investigabile anche a scala locale; 2) la riproducibilità del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nei vini è buona anche nel tempo, in questo caso nelle quattro annate di vendemmia studiate, di conseguenza il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ è ben conservato nel tempo. Da questo studio possiamo concludere che è possibile discriminare tra vini campionati puntualmente impostati su suoli diversi, assegnando ad ognuno un rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ caratteristico; il processo di trasferimento della Sr dalle radici al vino, prodotto finale, non dipende dal tempo; la variabilità osservata è dovuta all'eterogeneità geologica-pedologica del substrato di imposta delle vigne e la presenza di Sr biodisponibile nel suolo è influenzata anche da fertilizzanti e pesticidi.

Questo studio è il risultato di uno studio pilota sviluppato in collaborazione con uno degli storici produttori di vino della Toscana, prelevando i nostri campioni dalle stesse vigne che producono vini DOC e DOCG in tutto il mondo. Dai risultati ottenuti nei quattro anni di vendemmia, possiamo concludere che il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ può rappresentare un parametro significativo e un buon tracciante geologico nell'analisi dei vini.