



Analisi diretta dei metalli nel vino con ICP ottico

Contenuti

- **Presentazione del Centro di Sperimentazione Agraria e Forestale Laimburg (campioni analizzati, progetti di ricerca)**
- **Attività dell'Ufficio di Chimica Agraria**
- **Il vino in Alto Adige (Superficie coltivata, composizione, etc.)**
- **L'analisi diretta del vino con ICP - metodo**
- **Risultati**
- **Conclusioni**

Il Centro di Sperimentazione Agraria e Forestale Laimburg

Ripartizione 33
Centro di Sperimentazione Laimburg

33.1 Ufficio Sperimentazione Agraria

Frutticoltura

Viticoltura

Difesa delle piante

Agricoltura montana

Ortofrutticoltura

Enologia

33.2 Ufficio Chimica Agraria

Laboratorio Terreni,
Foglie e Frutta

Laboratorio Foraggi

Laboratorio Residui

33.3 Azienda Laimburg

Amministrazione
dell'Azienda Agricola

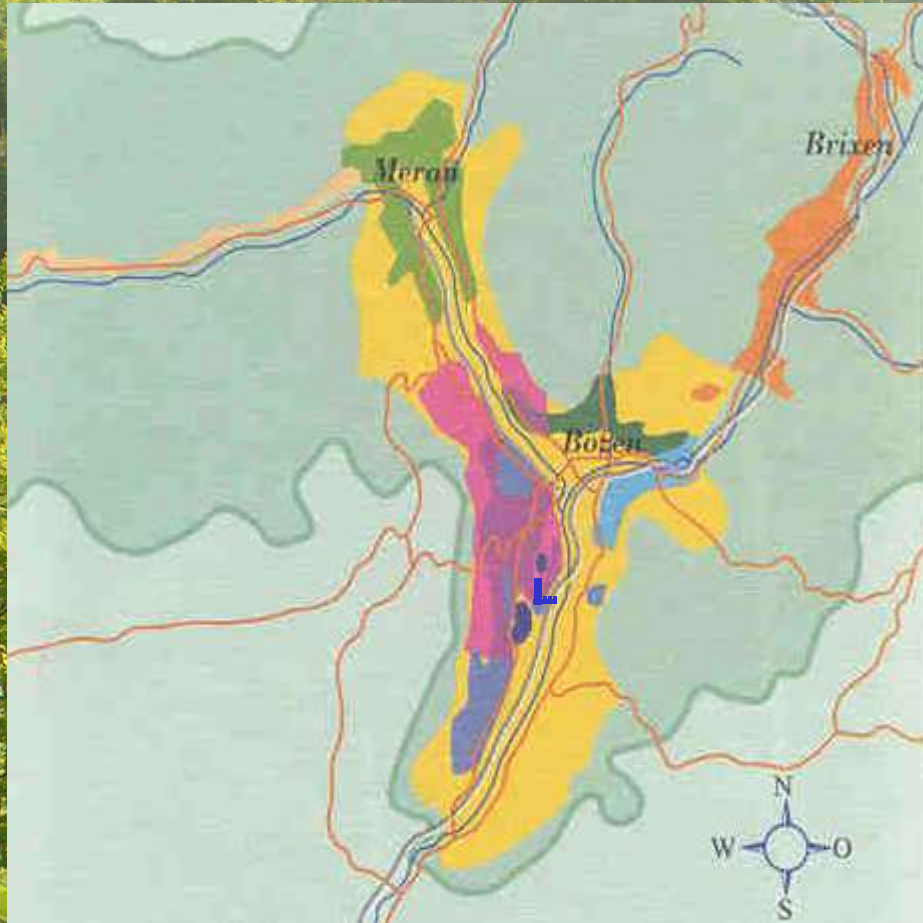
N° di campioni analizzati nell'Ufficio Chimica Agraria

- **Laboratorio Terreni Foglie e Frutta**
 - **terreni (ca. 5000)** Humus, tessitura, calcare, pH, P₂O₅, K₂O, Mg, B.
 - **N_{min} (ca. 1000)** NO₃-N, NH₄-N
 - **foglie (1500 - 2000)** N, P, K, Ca, Mg, B, Fe, Mn, Cu, Zn
 - **frutta (500 - 600)** N, P, K, Ca, Mg, K/Ca
 - **terricci (200)** pH, umidità, NO₃-N, NH₄-N, P, K, Ca, Mg, B, Fe, Mn, Cu, Zn
 - **acqua di irrigazione (ca. 30)** pH, durezza, conducibilità, Fe, SO₄
- **Laboratorio Foraggi**
 - **Foraggi, insilati, mangimi (1500 - 2000)**
- **Laboratorio Residui**
 - **Analisi pesticidi (ca. 2000)**

I progetti di ricerca

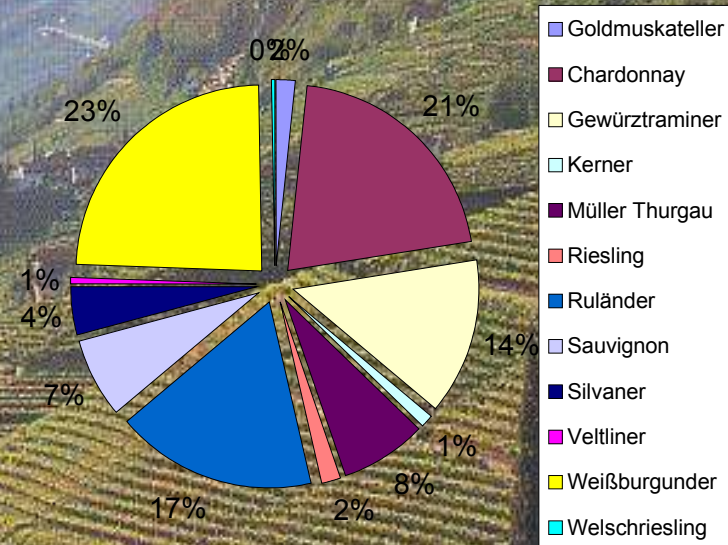
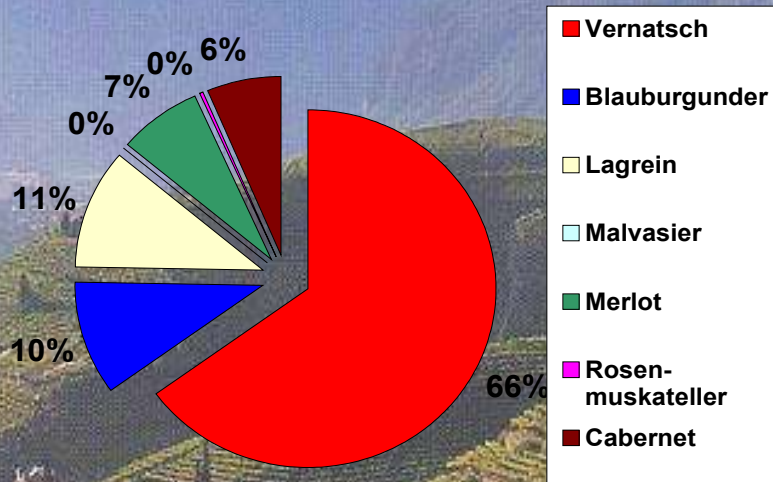
- **Catasto dei metalli pesanti nei terreni in frutticoltura**
- **progetto N_{\min} in collaborazione con il centro di consulenza per la frutti- e viticoltura:**
 - **72 frutteti tradizionali, 20 frutteti biologici**
 - **analisi terreno ogni 5 anni**
 - **analisi N_{\min} in primavera e autunno**
 - **analisi fogliare in maggio e giugno**
 - **analisi frutta in luglio e in autunno**
- **determinazione di valori di riferimento per l'analisi fogliare**
- **metalli pesanti nelle mele**
- **applicazione del metodo CAT nella frutticoltura**

Il vino in Alto Adige



Superficie viticola (tra 230 m e 800 m)	5170 ha
Produzione	317.000 hL
Vini rossi	62,3 %
Vini bianchi	37,7 %
Vini DOC	98,80 %
Az. Agricole	5400
Cooperative	16
Cantine private	40
Poderi	90
Media appezzamenti	0,9 ha

Il vino in Alto Adige



Principali componenti del vino

- **Acqua 85-95 %**
- **Alcool Etilico 8-15% Vol * Glicerina 4-15mg/L * Alcool Metilico 20-200 mg/L * Alcoli Amilico * Propilico Isobutilico * Isoamilico 100-500 mg/L**
- **Acidi Organici : Tartarico 3-8 g/L * Malico 2-7g/L * Citrico 0.2-2 g/L * Succinico 1-3 g/L * Lattico 1-4 g/L * Acetico ed altri (circa 50 identificati) 033-1 g/L**
- **Zuccheri : Glucosio & Fruttosio - tracce nei vini secchi - 10-100 g/L e oltre nei vini dolci * Zuccheri Pentosi e Metil Pentosi 0.2-2 g/L**
- **Tannini e Sostanze Coloranti : Antociani * Acidi Fenolici Flavonoli * Flavani Catechine * Leucoantociani Procianidine 0.4-4 g/L**

Principali componenti del vino

- **Sostanze Azotate (Proteine & Amminoacidi) 0.05-0.5 g/L (come azoto totale)**
- **Vitamine 200-700 mg/L**
- **Gomme e Pectine 1-3 g/L**
- **Sostanze Odorose (Acidi * Alcoli * Esteri * Aldeidi * Chetoni * Fenoli Volatili ~ 400 composti identificati)**
- **Anidride Carbonica 0-50 cm³/L**
- **Anidride Solforosa 0-50 mg/L**
- **Minerali: Anioni (solfati * solfiti * cloruri * fosfati) 0.18-1.2 g/L
Cationi (P * Ca * Mg * Fe * Pb * Zn * Cu) 0.8-1.8 g/L**

Valori medi degli elementi contenuti nel vino secondo Eschnauer in mg/L

Intervallo di Concentrazione	10-1000	1-10	0,1-1	0,01-0,1
Elementi	K,Ca,Mg,Na C,P,S,Cl	B,Fe, Mn, Cu Si,Zn Ti,V	Al, F I, Rb,Sr, Li,Ni,Sn	Ba,Pb, Br,Cr
Intervallo di Concentrazione	0,001-0,01	<0,001		
Elementi	As, Co, Mo,Ag	Sb,Be,Cd Se,Hg		

Limiti di legge nel vino

Elementi mg/L	ITALIA	FRANCIA	GRAN BRETAGNA	CANADA	GERMANIA	O.I.V.
Arsenico	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2
Boro	10.5	-	-	-	14.0	14.0
Bromo	1	-	-	-	1.0	1.0
Cadmio	-	0.5	-	-	0.1	-
Cromo	-	0.1	-	-	-	-
Rame	1.0	3.0	-	2.0	5.0	5.0
Fluoro	1.5	1.5	-	2.0	5.0	5.0
Mercurio	-	-	-	-	-	-
Nichel	-	0.1	-	-	-	-
Piombo	0.3	0.3	0.2	0.5	0.3	0.6
Antimonio	-	0.2	-	-	-	-
Selenio	-	0.1	-	-	-	-
Stagno	-	-	-	-	0.1	-
Zinco	5.0	5.0	7.0	5.0	6.0	-

Metodi strumentali

- **Fe : analisi mediante Spettrofotometria di Assorbimento Atomico dopo diluizione ed eliminazione del contenuto alcolico**
- **Cu : analisi diretta mediante Spettrofotometria di Assorbimento Atomico**
- **Pb : GFAAS analisi diretta**
- **Ag : GFAAS su vino dopo eliminazione alcool**
- **Cd : GFAAS diretta**
- **Na , K : analisi diretta FAAS dopo diluizione**
- **Mg , Ca : analisi diretta FAAS dopo diluizione**

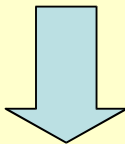
GFAAS = Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry

FAAS = Flame Atomic Absorption Spectrophotometry

Metodo indiretto

Analisi con ICP-OES dopo eliminazione dell' alcool

- **Introdurre ca. 30 mL di vino in un vials**
- **Aggiungere 2 mL di Acido Nitrico**
- **Riscaldare a bagnomaria fino a completa eliminazione dell' alcool (c.a 4-5 ore)**
- **Ricostruire il volume iniziale con acqua distillata**



- **dispendio di tempo**
- **rischio di volatilizzazione di alcuni elementi**
- **errore nel riportare a volume**

Metodo diretto

Analisi con ICP-OES senza eliminazione dell' alcool

Con l'introduzione della tecnica ICP-MS e la sua ottima sensibilità si è resa possibile la determinazione diretta sul vino, diluendolo 1/100 e potendo così minimizzare l'interferenza dell'etanolo (Blechschmidt 1999).

Con i moderni ICP-OES la determinazione diretta sul vino può essere resa possibile se si riescono a trovare le condizioni per minimizzare:

- **Instabilità del plasma e conseguente spegnimento**
- **effetti dovuti alla matrice (soprattutto etanolo)**
- **problemi di inquinamento della torcia con conseguente ridotta routine**

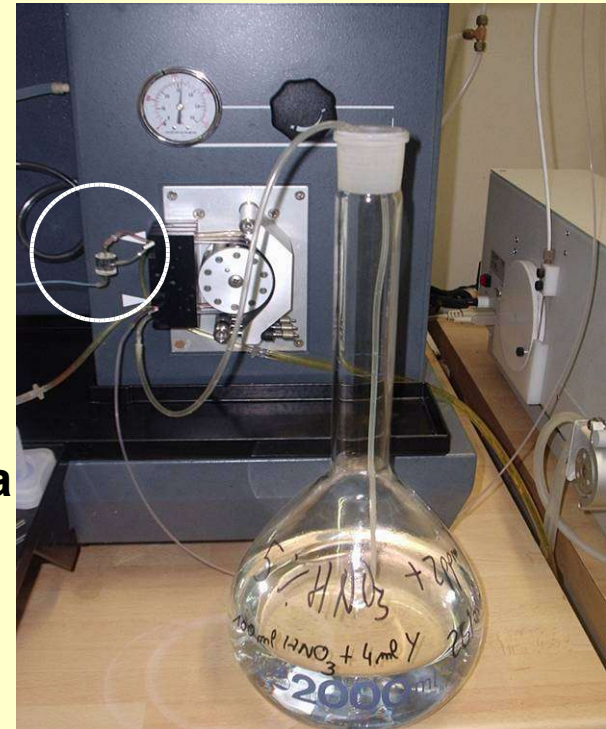
Metodo diretto – descrizione parte sperimentale

Analisi con ICP-OES senza eliminazione dell' alcool

Una soluzione di HNO₃ al 5% con standard interno (2 ppm Y) viene aggiunta al campione attraverso la pompa a 3 canali; la miscelazione avviene tramite un fitting (a T) posizionato dopo la pompa peristaltica.

In questo modo si ha:

- Una diluizione automatica dei campioni.
- Riduzione dei problemi di inquinamento della torcia
- Controllo con standard interno



Metodo diretto – descrizione parte sperimentale

Analisi con ICP-OES senza eliminazione dell' alcool

Strumentazione:

Vista MPX axial
manual gas pressure
3-channell peristaltic pump
Nebulizer K-type
Spray chamber twister



Pump Tubes:

Campione white/white
HNO₃ 5 % black/black
Scarico purple/black

Metodo diretto – descrizione parte sperimentale

Analisi con ICP-OES senza eliminazione dell' alcool

Impostazioni dello strumento

Power 1.2 kW

Plasma gas flow 15.0 L/min

Auxiliary gas flow 2.25 L/min

Nebulizer pressure 220 kPa

Replicate read time 15 s

Instrument stabilisation time 40 s

Sample delay time 40 s

N° of replicates 3

Pump speed 18 rpm

Metodo diretto – descrizione parte sperimentale

Analisi con ICP-OES senza eliminazione dell' alcool

	Element	Conc. mg/L	Lunghezza d'onda nm
Standard 1	Al	2	396.152
	B	10	249.678
	Ca	100	315.887
	Cu	1	327.395
	Cr	0.5	267.716
	Fe	5	238.204
	K	1500	404.721
	Mg	100	279.800
	Mn	1	257.610
	P	200	213.618
	Zn	2	213.857
Na	25	589.592	

Standard 2 Diluendo 1/1 lo standard 1

Standard 3 diluendo 1/10 lo standard 1

Gli standard vengono preparati in soluzione di etanolo al 13% Vol.

Metodo diretto – descrizione parte sperimentale

Analisi con ICP-OES senza eliminazione dell' alcool

Blank	13% etanolo
Diluizione	5% HNO ₃ + 2ppm Y come standard interno
Soluzione di lavaggio	come blank

Preparazione del campione

I vini vengono filtrati attraverso un filtro a membrana da 0,45 μ m direttamente in provette da 15 ml di plastica e successivamente posti 1 min su bagno ad ultrasuoni per degasarli.

Risultati

	<u>Malvasier</u>				<u>Kalterer See</u>			
	Diretto		mineralizzato		diretto		mineralizzato	
	mg/l	±	mg/l	±	mg/l	±	mg/l	±
Al	0.62	0.03	0.55	0.05	0.40	0.01	0.41	0.09
B	5.77	0.15	6.03	0.21	5.02	0.07	5.65	0.56
Ca	73.5	1.2	74.6	2.9	53.3	0.7	62.8	2.6
Cr	0.014	0.001	0.012	0.001	0.011	0.001	0.01	0.001
Cu	0.07	0.003	0.08	0.007	0.12	0.003	0.13	0.03
Fe	1.78	0.05	1.84	0.08	1.15	0.02	1.24	0.05
K	1692	20	1488	47	1326	17	1309	77
Mg	89.5	1.4	90.9	4.1	80.8	1.0	94.6	6.6
Mn	1.38	0.02	1.41	0.06	0.73	0.01	0.88	0.1
Na	8.11	2.0	7.67	0.8	7.6	0.2	7.3	1.9
Ni	0.03	0.002	0.02	0.002	0.03	0.002	0.03	0.002
P	178.0	1.2	12.9	6.2	145.7	1.7	160.6	4.8
Zn	0.21	0.01	0.24	0.04	0.15	0.0001	0.19	0.014

Risultati

	Pinot bianco				Mueller Thurgau			
	Diretto		mineralizzato		diretto		mineralizzato	
	mg/l	±	mg/l	±	mg/l	±	mg/l	±
Al	0.75	0.01	0.67	0.05	0.57	0.02	0.50	0.02
B	4.29	0.06	4.83	1.07	6.40	0.29	6.66	0.21
Ca	67.6	0.9	71.2	2.7	61.9	1.9	65.6	2.5
Cr	0.021	0.0005	0.019	0.0021	0.012	0.0007	.011	0.0014
Cu	0.04	0.003	0.05	0.013	0.05	0.002	0.06	0.005
Fe	0.85	0.014	0.88	0.09	0.44	0.02	0.47	0.03
K	613	8.7	544	58	782	26	776	93
Mg	74.4	1.0	73.8	2.4	67.4	1.9	69.2	3.8
Mn	1.11	0.03	1.16	0.06	0.90	0.07	0.95	0.14
Na	9.99	0.99	9.07	1.4	9.19	0.52	9.27	0.40
Ni	0.031	0.0021	0.025	0.0012	0.028	0.0015	0.25	0.0029
P	115.3	1.6	117.2	3.2	125.2	4.2	127.7	8.9
Zn	0.40	0.008	0.42	0.03	0.032	0.01	0.30	0.01

Conclusioni

La determinazione diretta sul vino ha i seguenti vantaggi:

- rapida e semplice preparazione dei campioni
- ridotta contaminazione dovuta all'aggiunta di reagenti
- eliminazione di perdita di analita dovuta alla mineralizzazione
- tutti gli elementi determinabili in una sola analisi (sia macro- che microelementi)
- accuratezza e precisione