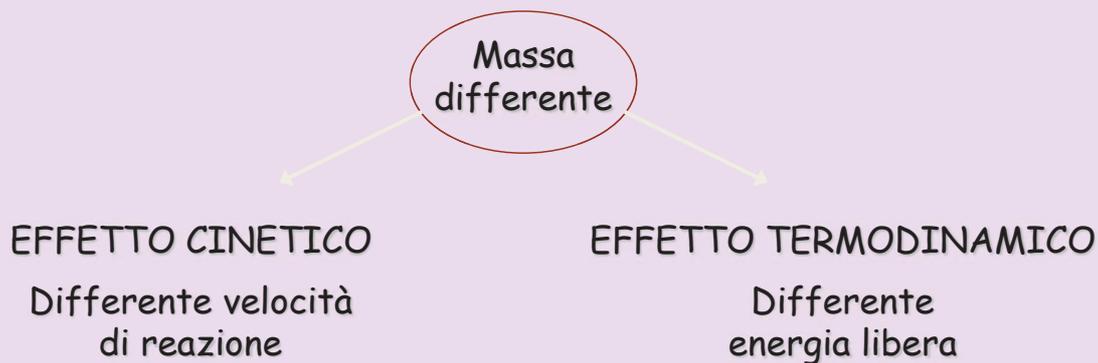


Frazionamento isotopico

La possibilità di differenziare due campioni in base all'analisi isotopica è legata al fenomeno di *frazionamento isotopico* che avviene nelle materie prime, ovvero nella deviazione dalla distribuzione isotopica naturale degli elementi in conseguenza a fenomeni biogeochimici naturali o artificiali

Si noti che le variazioni sono misurate rispetto ad un materiale standard con distribuzione diversa da quella naturale

La variazione naturale di abbondanza isotopica è conseguenza delle diverse proprietà chimico-fisiche degli isotopi di uno stesso elemento



Frazionamento nell'acqua

Per valutare le cause e l'evoluzione del frazionamento in relazione al ciclo produttivo del vino, consideriamo gli elementi di maggior interesse nei processi biosintetici: idrogeno, carbonio e ossigeno. Questi elementi formano due molecole fondamentali nella vita delle piante: acqua e anidride carbonica



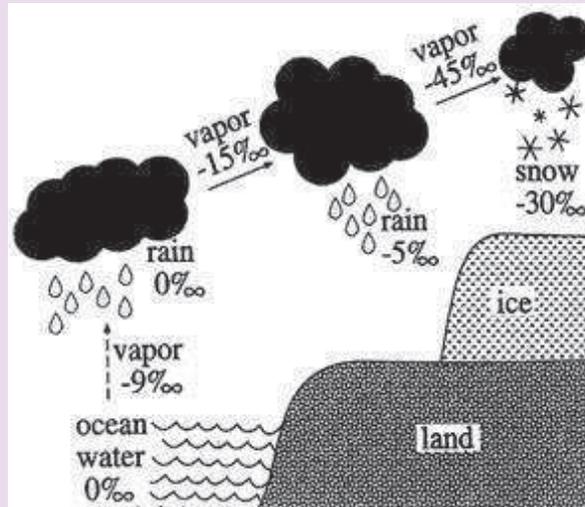
L'acqua tende per natura ad evaporare con una reazione di equilibrio regolata dalla temperatura:



All'equilibrio, l'acqua in fase vapore si è arricchita in ^{16}O ($\delta^{18}O < 0$) essendo le molecole di $^1H^{16}O$ più leggere e quindi più *propense* all'evaporazione. Per lo stesso motivo, la fase liquida sarà più ricca in $^2H^{16}O$, $^1H^{18}O$ e $^2H^{18}O$, molecole più pesanti ($\delta^{18}O$ e $\delta^2H > 0$)

Ciclo dell'acqua

Durante i fenomeni di evaporazione e precipitazione si verifica frazionamento isotopico dell'ossigeno

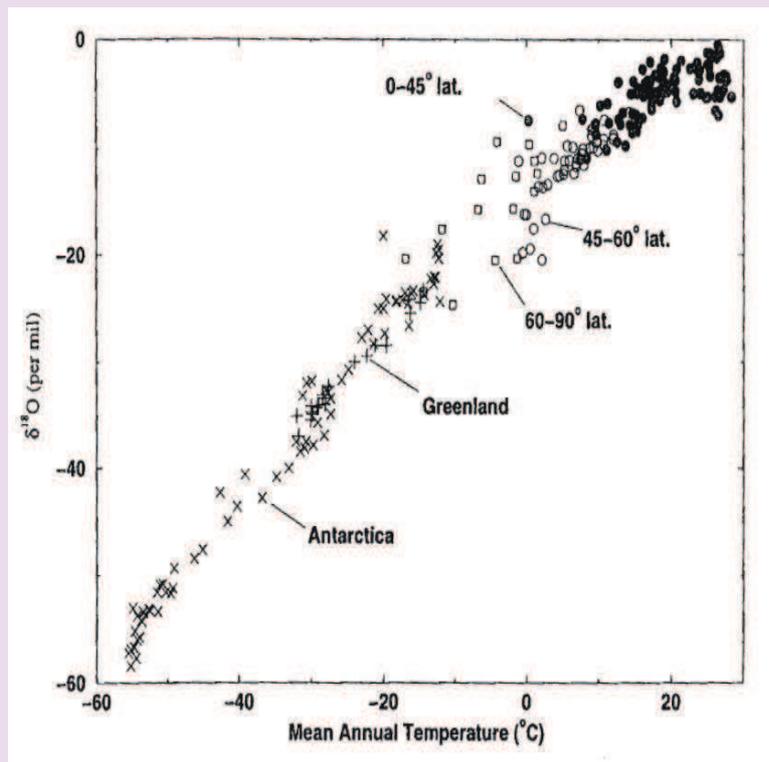


L'entità del frazionamento dipende dalla temperatura, la quantità di umidità rimossa, il tipo di condensazione (conversione in acqua o in ghiaccio) e altri fattori climatici e geografici

Effetto della temperatura

Essendo il frazionamento dipendente dalla temperatura, dal punto di vista geografico il valore di $\delta^{18}\text{O}$ diminuisce:

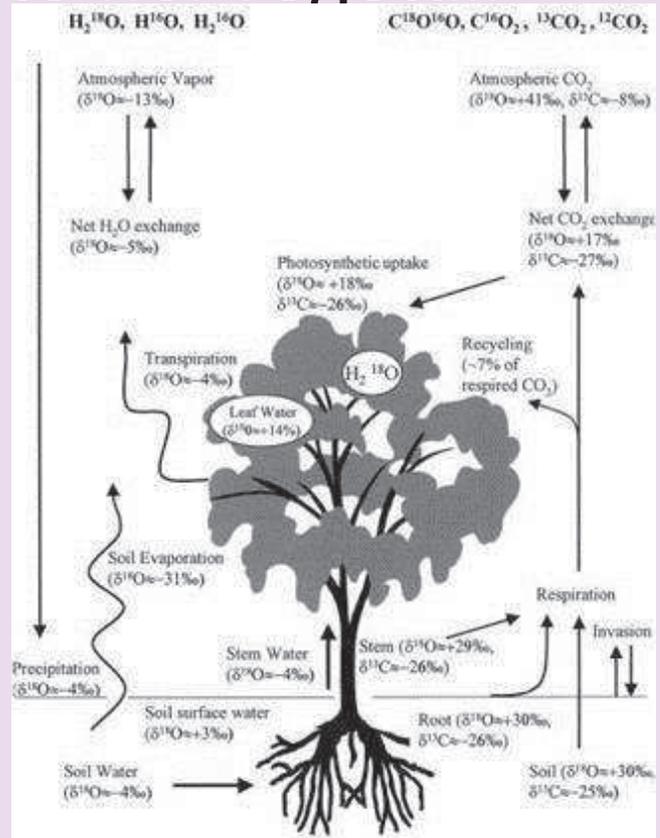
- all'aumentare della latitudine
- all'aumentare dell'altitudine



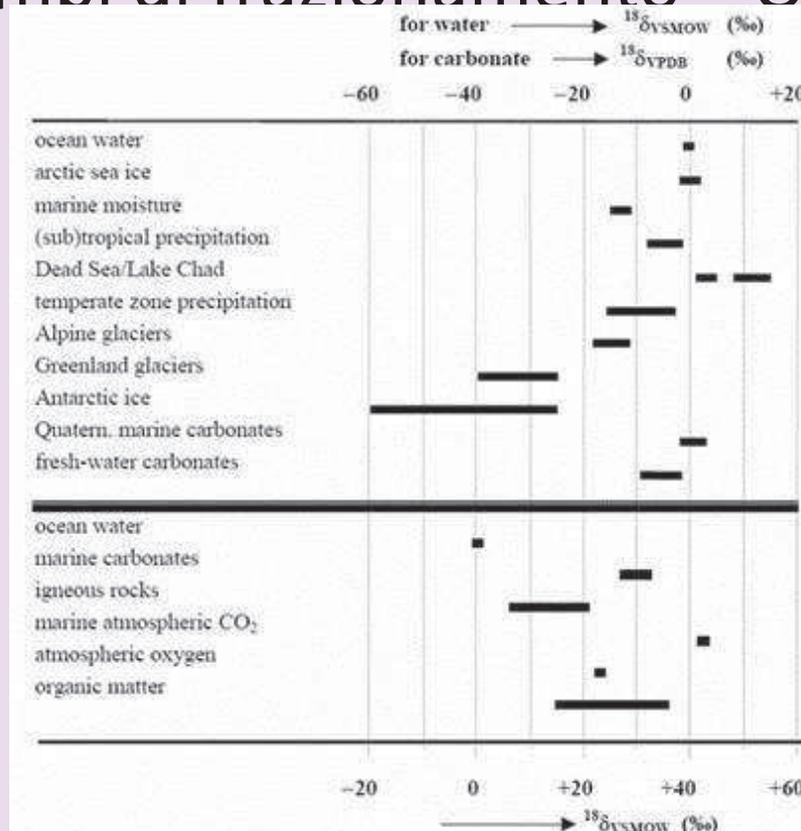
Frazionamento nei vegetali

Nel ciclo vegetativo delle piante, l'assorbimento di acqua dal terreno e il processo di traspirazione, caratteristico di ciascuna specie, causano anch'essi un arricchimento di isotopi pesanti (^2H e ^{18}O), in dipendenza dalla specie vegetale e dalle condizioni climatiche (climi freddi, piovosi o caldo-aridi)

Quindi, in dipendenza di questi parametri, le piante hanno a disposizione acqua "isotopicamente" diversa, da utilizzare nella fotosintesi



Esempi di frazionamento $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$



Ciclo della CO₂

L'anidride carbonica, essendo allo stato gassoso, subisce il processo di frazionamento per transizione di fase in modo molto meno sensibile, anche se dai dati acquisiti nel corso degli anni si è potuto osservare che un lieve frazionamento è dovuto alla latitudine, probabilmente per fattori climatici quali la temperatura

Nella tabella sono riportati i valori dei rapporti isotopici di idrogeno, carbonio e ossigeno misurati in vini provenienti dalle regioni italiane per l'annata 1994

- D/H e ¹³C/¹²C misurati nell'etanolo
- ¹⁸O/¹⁶O misurato nell'acqua

Regioni	D/H ppm	δC‰	δO‰
Abruzzo	102.93	-24.93	5.14
Basilicata	103.92	-25.39	5.43
Calabria	103.22	-26.61	6.67
Campania	102.40	-26.37	3.34
Emilia-Romagna	101.18	-26.89	1.72
Friuli-V.G.	101.74	-25.81	1.43
Lazio	103.09	-25.77	4.80
Liguria	101.01	-26.04	2.02
Lombardia	100.19	-26.50	1.12
Marche	101.52	-26.42	2.61
Molise	102.69	-26.12	5.30
Piemonte	99.96	-26.52	0.72
Puglia	103.47	-24.87	6.75
Sardegna	103.27	-25.51	6.34
Sicilia	104.21	-25.32	7.54
Trentino A.A.	100.88	-26.96	0.52
Toscana	101.74	-25.91	4.15
Umbria	101.78	-26.79	3.65
Veneto	101.81	-26.06	1.00

Frazionamento biosintetico

Il ciclo della fotosintesi con la produzione di glucosio determina ancora una modifica isotopica per quanto riguarda il contenuto in deuterio dell'acqua, ma diventa estremamente selettivo per quanto riguarda l'anidride carbonica e quindi il rapporto isotopico ¹³C/¹²C. Il cammino fotosintetico per la fissazione della CO₂ ne è infatti la principale fonte di variazione. Le piante incorporano CO₂ secondo tre meccanismi biosintetici:

- il ciclo di Calvin o C3 (es. vite e barbabietola)
- il ciclo di Hatch-Slack o C4 (es. canna e mais)
- il ciclo noto come Crassulean Acid Methabolism o CAM, meno comune

Il meccanismo C3 provoca un frazionamento del carbonio molto più elevato rispetto agli altri due meccanismi. Gli isotopi più pesanti, in questo caso il ¹³C, sono cineticamente meno favoriti e quindi più lenti a reagire, per cui, maggiore è il numero dei passaggi di reazione e tanto più sarà selettivo il processo