

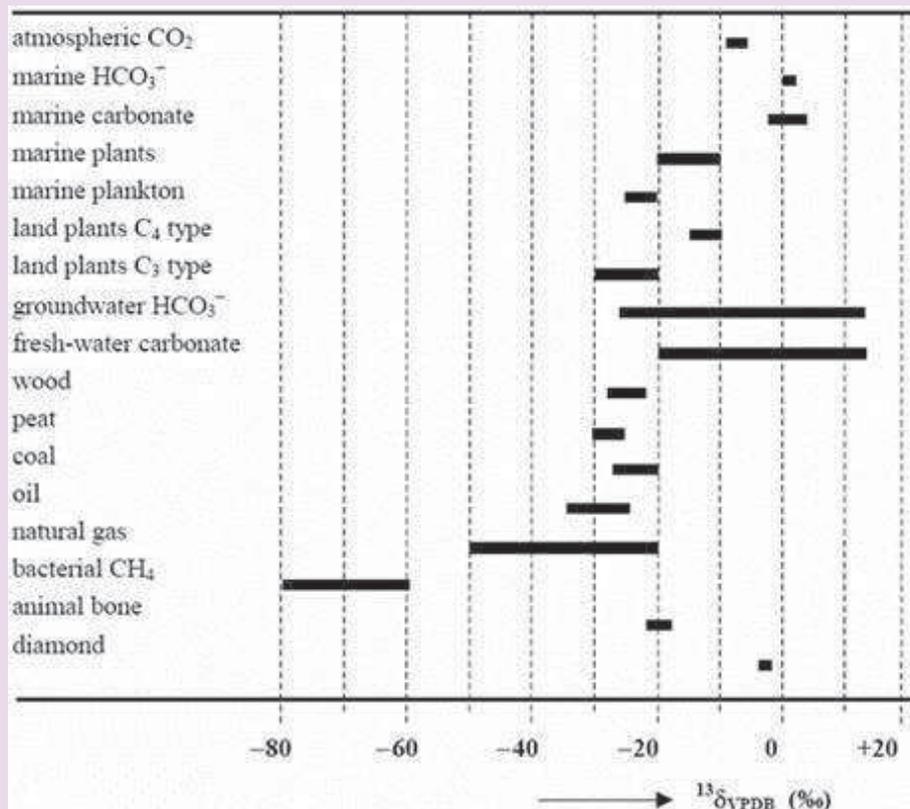
Frazionamento biosintetico

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 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Il cammino fotosintetico per la fissazione della CO_2 ne è infatti la principale fonte di variazione. Le piante incorporano CO_2 secondo tre meccanismi biosintetici:

- il ciclo di Calvin o C_3 (es. vite e barbabietola)
- il ciclo di Hatch-Slack o C_4 (es. canna e mais)
- il ciclo noto come Crassulean Acid Methabolism o CAM, meno comune

Il meccanismo C_3 provoca un frazionamento del carbonio molto più elevato rispetto agli altri due meccanismi. Gli isotopi più pesanti, in questo caso il ^{13}C , 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

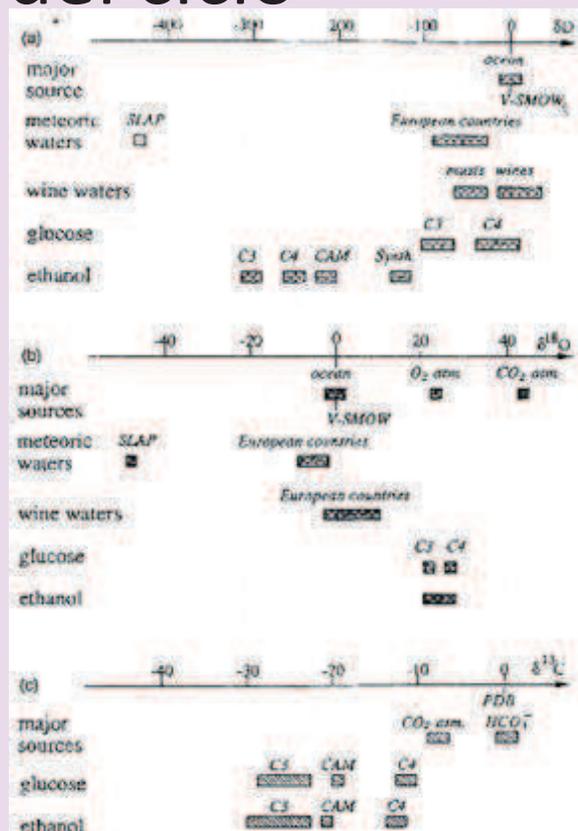
Frazionamento di ^{12}C e ^{13}C



Al termine del ciclo

Al termine del ciclo sintetico si producono molecole di glucosio che hanno un contenuto isotopico correlato a quello dell'acqua e dell'anidride carbonica impiegate, nonché del ciclo fotosintetico seguito

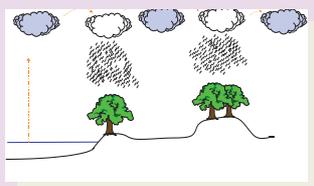
La successiva fermentazione alcolica che trasforma il glucosio ad alcol etilico modifica solo in parte i rapporti isotopici (maggiormente per D/H), per cui essi si ritrovano nelle molecole di alcol etilico prodotte



PARAMETRI CHE INFLUENZANO IL RAPPORTO D/H NEI COMPOSTI VEGETALI

Parametri D/H nei vegetali

Composizione isotopica dell'acqua di falda



ciclo planetario dell'acqua

effetto latitudine

effetto geografico - continentale

effetto altitudine

Evapotraspirazione fogliare

effetto climatico (temperatura - umidità relativa)



Provenienza vegetale dell'alcol

piante a ciclo C₃ (96 ÷ 108 ppm)

bietola, fragola (91-93 ppm)



mele, pere, ciliegie (95 ÷ 101 ppm)

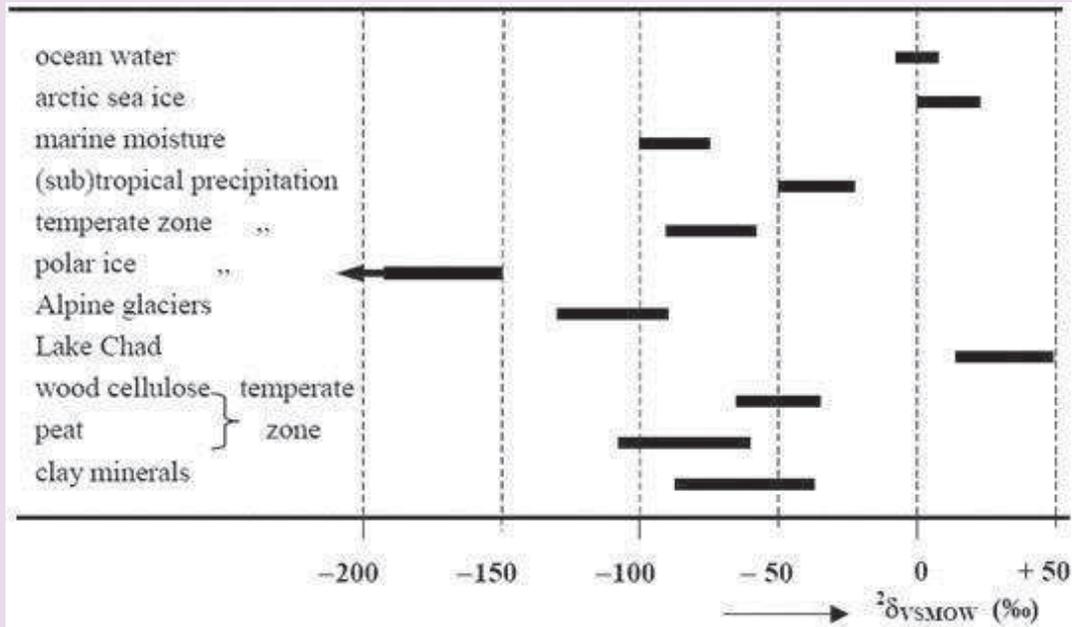


vite (98 ÷ 108 ppm)



piante a ciclo C₄ (canna da zucchero, mais) (110-115 ppm)

Esempi di frazionamento $^2\text{D}/^1\text{H}$



Informazioni fornite dai r.i.

In definitiva, i fenomeni naturali che si succedono durante il ciclo degli elementi C, H e O sono tali da permettere una differenziazione del prodotto finale. In base al tipo di rapporto isotopico in considerazione, si possono avere le informazioni descritte nella tabella

Rapporto isotopico	Influenzato da	Può determinare
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, D/H	Metabolismo (C3, C4, CAM)	Aggiunta illecita di zucchero di canna e/o barbabietola
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, D/H	Origine dell'acqua	Annacquamento
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, D/H	Sintesi chimica	Aggiunta di sostanze di sintesi
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, D/H, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	Origine geografica	Caratterizzazione di prodotti ad origine protetta e controllata

Antisofisticazioni

La contraffazione dovuta all'aggiunta di zuccheri di canna o bietola è relativamente semplice da identificare, in base al rapporto isotopico D/H. Il valore dovuto allo zucchero presente naturalmente nel vino è 98-102 ppm; valori superiori indicano aggiunta di zucchero di canna e mais, mentre valori inferiori indicano aggiunta di zucchero di bietola. La misura è effettuata normalmente con la tecnica di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR)

L'aggiunta di una miscela equivalente di zuccheri di canna e bietola non modifica il rapporto isotopico del deuterio, ma è comunque evidenziabile dall'aumentare del rapporto isotopico $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$

L'annacquamento del vino è rivelabile in base al rapporto $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$: infatti l'acqua esterna ha un contenuto in ^{18}O minore dell'acqua del vino e farà diminuire di conseguenza il valore del rapporto isotopico misurato. La misura è effettuata normalmente con una tecnica di Spettrometria di Massa

Metodi ufficiali di analisi

Le potenzialità dell'analisi isotopica sono tali che nel corso degli ultimi anni alcuni metodi di analisi sono diventati ufficiali al livello nazionale ed europeo

- Il Regolamento CEE 2676/90 (determinazione dei metodi comunitari di analisi da utilizzare nel settore del vino) prevede la rivelazione dell'aumento del titolo alcolimetrico di mosti e vini, ottenuto con aggiunta fraudolenta di saccarosio, mediante analisi NMR del rapporto D/H
- Il Regolamento CEE 822/97 (modifica del Regolamento precedente) prevede la determinazione del rapporto isotopico $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dell'acqua contenuta nei vini per identificare il possibile fraudolento annacquamento di un vino
- Il Regolamento CE 440/2003 (modifica del Regolamento precedente) prevede la determinazione del rapporto isotopico $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ dell'etanolo nei vini e nei mosti mediante tecnica IRMS per identificare l'aggiunta fraudolenta di miscele di saccarosio da bietola e canna

Banche Dati

Va considerato che la variazione dei rapporti isotopici dell'alcol di vino può essere oscillante. Ad esempio per il rapporto D/H nei vini italiani, a seconda della latitudine, del clima e della piovosità si possono avere valori compresi tra circa 98 e 107 ppm

Per avere un campione statistico rappresentativo di tutta la produzione viticola italiana è necessario effettuare un'indagine su tutto il territorio nazionale. A questo scopo sono state costituite, a partire dal 1987, col patrocinio del Ministero delle Politiche Agricole e Forestali - Ispettorato Centrale per la Repressione delle Frodi, le Banche Dati su campioni di vino sicuramente genuini e provenienti da tutta Italia. Ogni anno vengono raccolti circa 500 campioni di uva da tutte le regioni italiane e per ogni prelievo viene compilata una scheda con le principali informazioni del vigneto; dati relativi alla produzione (kg per ceppo, resa per ettaro) eventuale irrigazione, piovosità. Tali uve vengono successivamente vinificate in laboratorio, ottenendo il vino da analizzare

Nel caso del Rapporto isotopico del deuterio, la Banca Dati Italiana è stata formalmente validata da una Commissione della Comunità Europea, che si avvale del contributo tecnico del Joint Research Centre di Ispra

A livello europeo, dal 1990 esiste un database di vini che raccoglie dati da campioni di provenienza certa vinificati in Europa, secondo le indicazioni del Regolamento UE 2676/90. Oltre ai dati dei valori D/H originariamente previsti, attualmente il database comprende anche valori di $\delta^{13}\text{C}$ dell'etanolo e di $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua di vino. Siccome le possibilità di adulterazione comprendono l'utilizzo di mosti rettificati, zuccheri e prodotti vari da paesi del terzo mondo, si stanno raccogliendo dati anche da vini provenienti da questi paesi

Determinazione della provenienza

Oltre all'utilizzo nell'identificazione di sofisticazioni, l'analisi isotopica è impiegata nella caratterizzazione dal punto geografico dei prodotti enologici. Come si è detto in precedenza, infatti, uve cresciute in zone climaticamente diverse daranno vini in cui C, H e O (presenti in etanolo e acqua) avranno subito frazionamenti isotopici conseguentemente diversi

Nella figura a fianco sono riportati i valori di $\delta^{18}\text{O}$ per vini provenienti da:

- Paesi europei caldi (Spagna, Portogallo)
- Paesi europei temperati (Francia, Italia)
- Paesi europei freddi e umidi (Germania, Austria)

Le differenze risultano essere significative

