

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

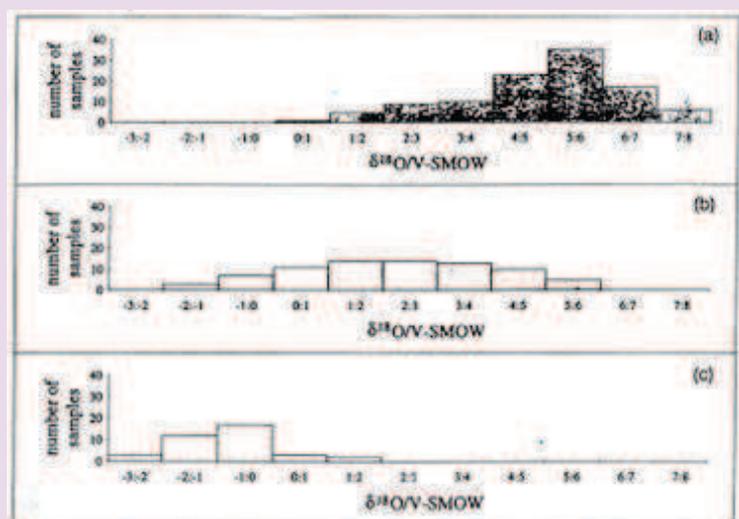
Determinazione della provenienza

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)

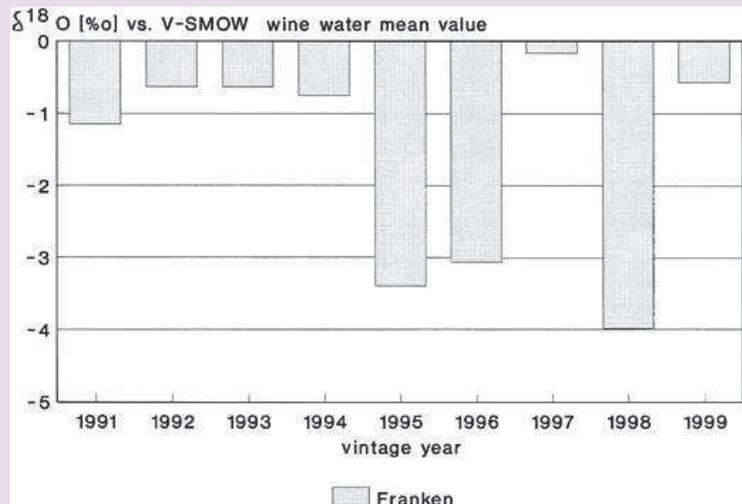
Le differenze risultano essere significative



Problemi nella determinazione della provenienza

Per la determinazione della provenienza regionale, si possono utilizzare gli stessi parametri utili a identificare le adulterazioni, cioè $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ di etanolo e acqua di vino. La base è ovviamente il database UE. La determinazione è però resa problematica dal fatto che i campioni incogniti possono essere stati soggetti ad adulterazione, rendendo difficile la collocazione all'interno del database. Inoltre le variazioni stagionali naturali possono essere significative (figura sotto - $\delta^{18}\text{O}$ di vini tedeschi della Franconia in annate diverse

Una misura alternativa può essere la determinazione del rapporto isotopico dell'azoto ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) dagli aminoacidi, che però può essere influenzato dall'aggiunta di sali di ammonio per la fermentazione. L'approccio migliore sembra quindi essere un impiego di più variabili, sia isotopiche sia di altro genere.



Spettrometria di massa

La spettrometria di massa è una tecnica utilizzata per separare molecole cariche, cioè ioni, in base alla loro massa o, più correttamente, in base al rapporto massa/carica. Quindi è una tecnica in grado di distinguere isotopi dello stesso elemento e di calcolarne i rapporti isotopici.

I rapporti isotopici degli elementi leggeri (H, O, C, N, S) sono misurati con la tecnica Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS) mediante trasformazione in gas puri.

Per gli elementi pesanti (Pb, Sr) sono invece utilizzate la tecnica Inductively Coupled Plasma -Mass Spectrometry (ICP-MS) e la tecnica Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS) nelle quali il campione è trasformato in atomi e ioni.

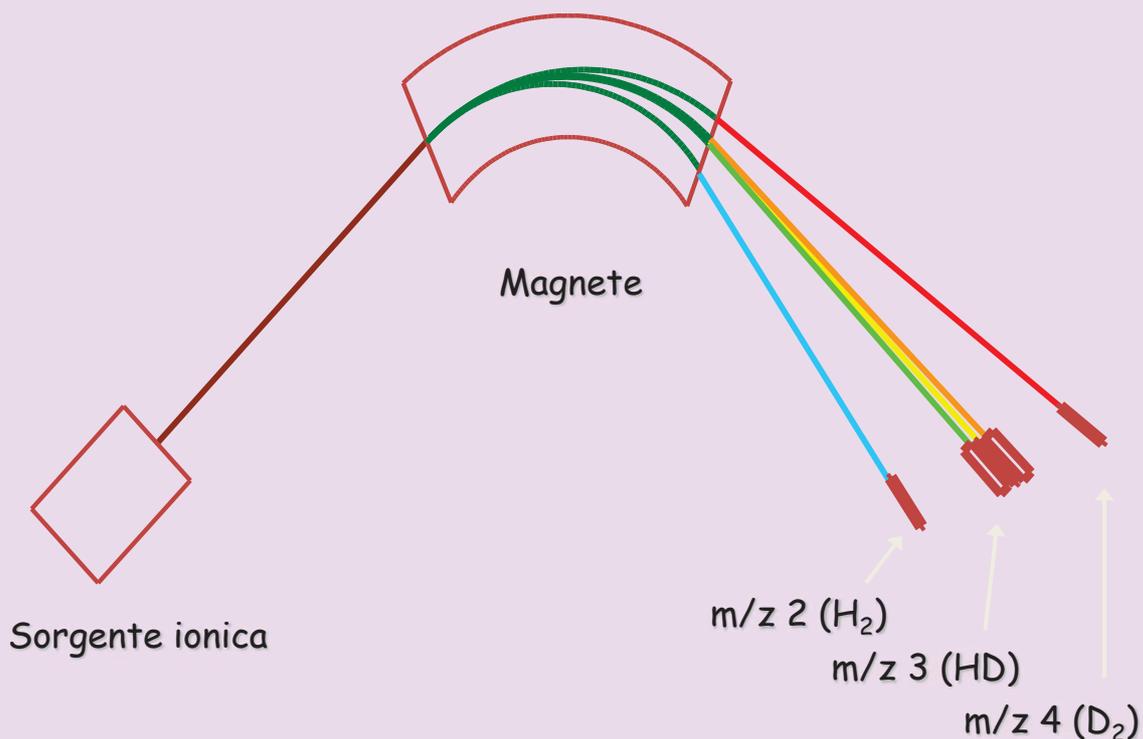
Isotope Ratio Mass Spectrometry

Nella tecnica Isotope Ratio Mass Spectrometer (IRMS) si utilizza uno spettrometro di massa avente sensibilità minore ma capacità di risoluzione e precisione assai più elevata rispetto agli spettrometri convenzionali

Lo spettrometro IRMS comprende tre parti fondamentali: una sorgente di ioni, un analizzatore di massa e un contatore di ioni

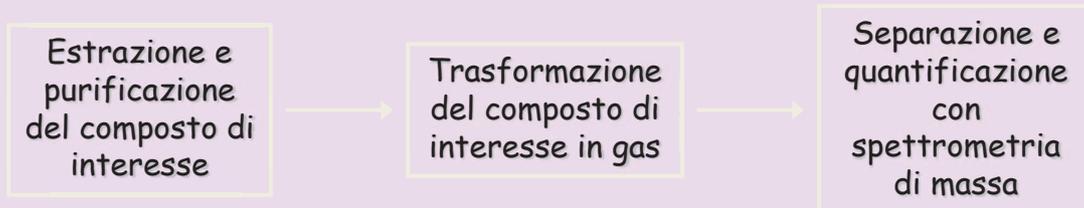
- La *sorgente di ioni* ha lo scopo di ionizzare le molecole del campione (generalmente introdotto in forma gassosa) per interazione con un fascio di elettroni che causa la formazione di ioni positivi dai composti del campione
- Gli ioni positivi sono poi accelerati e condotti all'interno dell'*analizzatore di massa*, ovvero un campo elettromagnetico dove gli ioni sono separati a seconda del loro rapporto massa/carica (m/z)
- Infine gli ioni sono raccolti e contati da un *rivelatore*

Principio di funzionamento

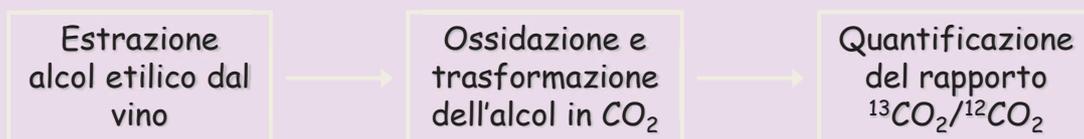


Preparazione del campione

Per effettuare la misura con la IRMS è necessario convertire l'elemento di interesse nel campione in forma gassosa



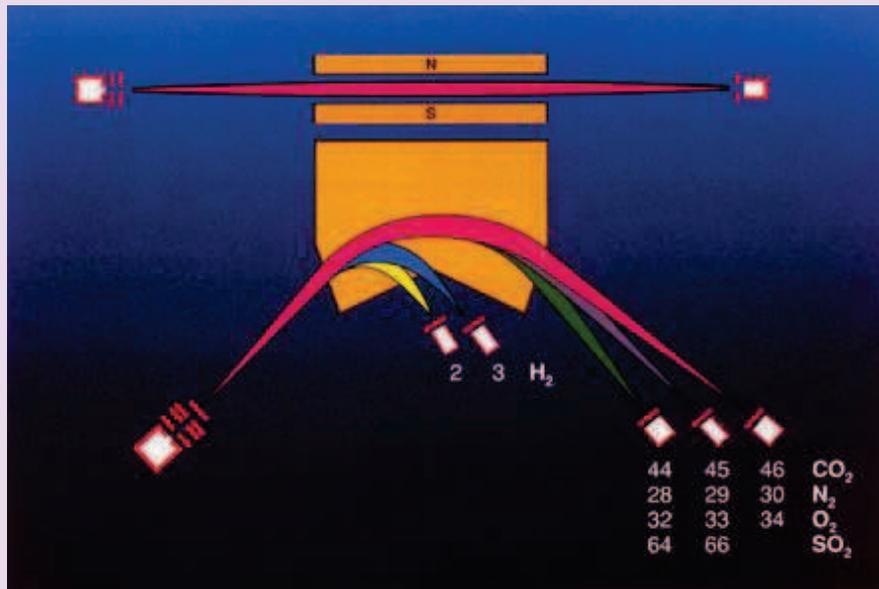
Esempio: determinazione del rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ nel vino (alcol etilico)



Cosa si misura effettivamente?

- Idrogeno $\Rightarrow \text{H}_2$: masse 2, 3
 - 2 = $^1\text{H}^1\text{H}$
 - 3 = $^1\text{H}^2\text{D}$
- Carbonio \Rightarrow ossidazione con $\text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2$: masse 44, 45, 46
 - 44 = $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$
 - 45 = $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ e $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$
 - 46 = $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ e $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$
- Azoto $\Rightarrow \text{N}_2$: masse 28, 29, 30
 - 28 = $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$
 - 29 = $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$
 - 30 = $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$
- Zolfo \Rightarrow ossidazione con $\text{O}_2 \Rightarrow \text{SO}_2$: masse 64, 66
 - 64 = $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$
 - 66 = $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$

Specie misurate



Esempi di strumenti



Nelle figure sono riportati due esempi di spettrometri di massa per analisi IRMS. Si tratta generalmente di strumenti di costo elevato, accessibile soltanto a laboratori di analisi molto avanzati

Molti spettrometri per analisi IRMS sono dotati anche di un gascromatografo per la separazione di specie organiche preliminare all'analisi degli isotopi



IMPORTANTE

- Scrivere meglio volatili
- Scrivere terpeni con cromatogrammi
- Scrivere esteri con cromatogrammi