

Capitolo 1

Il vino, la vinificazione, ed i metodi isotopici per la sua tracciabilità geografica

1.1 Introduzione

La comunità scientifica internazionale, negli ultimi anni, ha posto grande attenzione alla messa a punto di metodologie innovative ed idonee alla soluzione del problema della tracciabilità dei prodotti del settore agroalimentare (e.g., Kelly et al. 2005).

Il vino è uno dei prodotti alimentari maggiormente soggetti ad adulterazioni. La sua produzione abbraccia numerosi paesi e la sua commercializzazione è diffusa in tutto il mondo (Fig. 1.1). Per queste ragioni, normative puntuali ne tutelano l'autenticità sia attraverso il controllo documentale, sia con la determinazione di parametri chimici, sensoriali, ecc. Le adulterazioni principali riguardano lo zuccheraggio e l'annacquamento, da un lato, e l'origine varietale e geografica dall'altro.

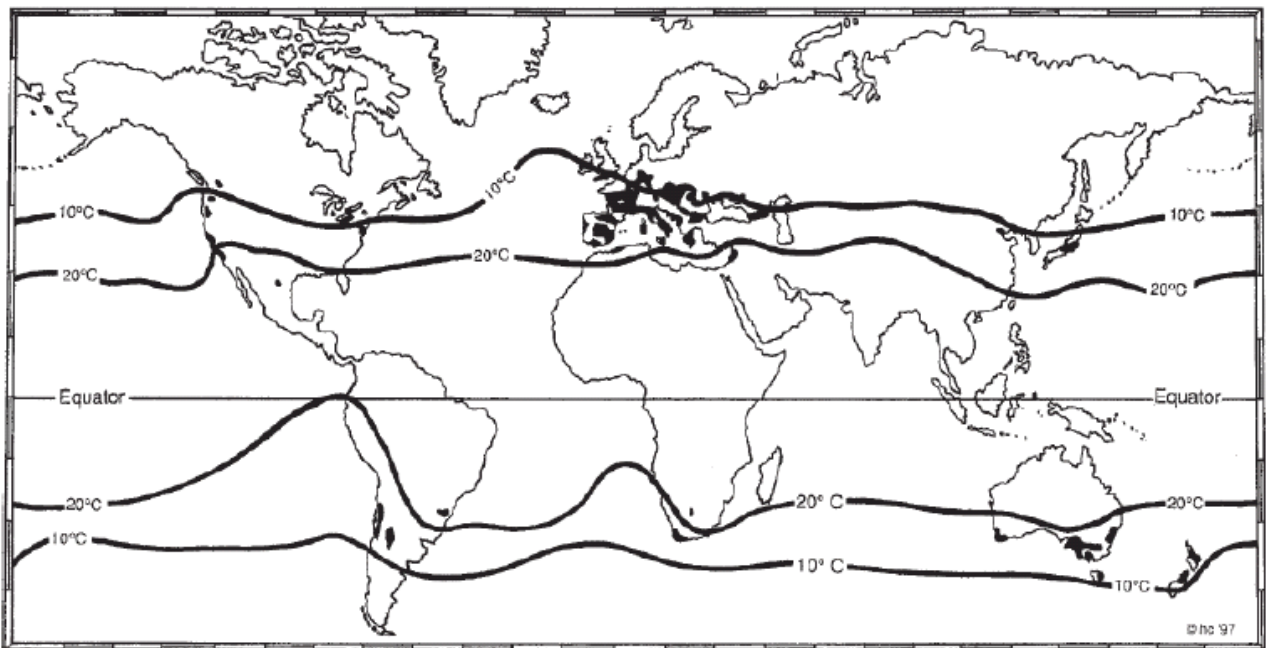


Figura 1.1 Maggiori regioni vinicole presenti a cavallo delle isoterme annuali di 10 e 20° C (ripresa da Jackson, 2008)

Per quanto riguarda più specificamente la tracciabilità geografica di provenienza sono attualmente in uso alcune tecniche analitiche, innovative o tradizionali, ma ad oggi nessuna permette di effettuare il legame univoco tra prodotto finale della filiera vitivinicola ed area di produzione dell'uvaggio utilizzato per la produzione del vino.

La procedura analitica di maggior rilievo in campo scientifico utilizzata al momento attuale per la validazione geografica di provenienza dei vini si basa sulla determinazione degli isotopi stabili dell'Idrogeno, Carbonio ed Ossigeno (e.g., H, C, e O). Il protocollo analitico ed il repertorio di riferimento su base annuale, almeno per i paesi della comunità europea, rappresenta una realtà con una serie di punti deboli che ancor oggi non consentono a questa metodica di essere utilizzata come un vero e proprio tracciante geografico (e.g., Roßmann, 2001; Jackson, 2008). Sono da considerarsi ad oggi a livello solo potenziale le metodiche basate sugli isotopi dello Sr, Nd e Pb (e.g., Horn et al., 1993; Barbaste et al., 2001; Mihaljevič et al., 2006; Boari et al., 2008; Vorster et al., 2010; Di Paola-Naranjo et al., 2011) a causa soprattutto di una lacunosa validazione scientifica legata alla bassa precisione analitica che non permette il legame univoco con il substrato geologico. D'altra parte la distribuzione dei microelementi nella matrice inorganica (elementi in traccia; e.g., Baxter et al., 1997, Capron et al., 2007) non offre le necessarie garanzie sulla correlazione diretta tra vino, o altri prodotti agroalimentari, e territorio di produzione a causa del possibile frazionamento dei microelementi nella pianta o durante l'acquisizione dei nutrienti dal suolo. Altre metodiche di validazione geografica si basano sulla produttività di aminoacidi (e.g., Tusseau et al., 1993), e sulla definizione delle differenti caratteristiche fenoliche, acide ed aromatiche (e.g., Etiévant et al., 1988; Rapp et al., 1993; Martí et al., 2004; Viggiani et al., 2008, Caruso et al., 2012). Queste ultime sono definite attraverso analisi della matrice organica con metodi di spettroscopia per risonanza magnetica (NMR) e si basano principalmente sulle differenziazioni varietali dell'uvaggio, ma in alcuni casi a parità di cultivar sono state messe in evidenza differenze significative legate alla zona di provenienza (e.g., Viggiani et al., 2008; Caruso et al. 2012).

I protocolli analitici basati sulla determinazione degli isotopi degli elementi leggeri (e.g., H, O, C) sono realizzati attraverso spettrometria di massa e si basano sull'acquisizione di un peculiare rapporto isotopico (i.e., $\delta D\%$; $\delta^{18}O\%$). Il frazionamento degli isotopi degli elementi leggeri è favorito sia da fattori biotici che ambientali, la presenza di alcuni enzimi o le caratteristiche di evapotraspirazione della regione di produzione. Inoltre, i rapporti isotopici possono variare anche su base annuale, dove precipitazioni e temperature medie ne influenzano la composizione isotopica, oltre che varietale (e.g.,

Cristoph et al., 2004; Zoppi et al., 2004), rendendo pertanto necessario delle regole di autenticazione regionale basate sul confronto delle caratteristiche isotopiche di uvaggi e vini raccolti su base annuale attraverso uno specifico protocollo che permetta l'aggiornamento delle banche dati.

Al contrario, i metodi di autenticazione geografica che si basano sulla determinazione della composizione chimica (microelementi) ed isotopica (e.g., Sr, Nd, Pb) della componente inorganica non risentono del problema legato alle variazioni climatiche e stagionali dell'area di produzione, e per essi sono sufficienti singole banche dati delle aree di produzione. Il legame tra vino e geologia del substrato dell'area di produzione è alla base dell'utilizzo della concentrazione dei microelementi in valore assoluto nel vino, e tra questi quelli appartenenti al gruppo delle Terre Rare (Lantanidi), ma per i quali a causa della mancata conoscenza dei fattori che regolano il loro frazionamento durante la fase vegetativa, o per eventuali diluizioni/concentrazioni legate alla capacità di assorbimento da parte delle radici della pianta tendono a perdere il loro diretto legame con il substrato (e.g., Castiñeira-Gomez et al., 2004; Day et al., 1995; Stille et al., 2009; Yusoff et al., 2013). La concentrazione in valore assoluto nei vini della componente microelementare, lantanidi compresi, può tornare a fornire le informazioni necessarie alla validazione geografica di provenienza solo dopo un complesso processo di analisi statistica multivariata incrociando i dati sperimentali sui vini con quelli dei substrati delle vigne di produzione delle uve. La letteratura scientifica sull'argomento mostra però, che al momento attuale, i dati microelementari sui vini vengono analizzati singolarmente escludendo la componente del substrato geo-pedologico delle vigne di produzione lasciando così un'ampio margine di incertezza al metodo di validazione geografica di provenienza, (e.g., Capron et al., 2007; DiPaola-Naranjo et al., 2011; Sivistri et al., 2013).

La componente isotopica, a differenza di quella microelementare, rappresenta invece un ottimo e semplice tracciante naturale. Infatti i rapporti isotopici degli elementi pesanti non vengono frazionati dal processo vegetativo della pianta, e rimangono invariati indipendentemente dalla quantità di microelemento che viene fissata nei tessuti delle bacche (e.g., Capo et al., 1998; Tommasini et al., 2000), e che verrà poi trasmessa al prodotto finale (Almeida & Vasconcelos, 2004; Boari et al., 2008; Malheiro et al., 2009).

Il rapporto isotopico del prodotto finale, il vino in questo caso, è indissolubilmente legato a quello del substrato geologico di produzione così da individuare un vero e proprio legame tra “terroir” e prodotti della filiera vitivinicola.

Quindi parametri chimici, organici e geochimici sono direttamente correlati al vitigno di origine e all’ambiente di coltivazione. Attraverso l’analisi di questi parametri si può definire un’impronta digitale del vino stesso e fornire uno strumento per la sua tracciabilità. Sia all’interno del mosto che del vino si ritrova una componente organica e una inorganica, la prima imprescindibilmente legata al vitigno utilizzato nella produzione, la seconda legata al terreno di impostazione della vigna e al drenaggio delle sostanze nutritive della pianta dal suolo.

I rapporti isotopici della Sr, Nd e Pd dei materiali geologici costituenti il substrato del territorio terrestre (rocce e suoli) variano in maniera sistematica in funzione dell’età delle rocce e della loro genesi, natura e composizione.

Il vino prende i suoi nutrimenti, e quindi anche gli elementi inorganici, dal suolo e trasferisce questi attraverso l’acqua ai tessuti biologici. La concentrazione degli elementi in tracce nel prodotto finale, il vino, è nel range di 10-100 ppb (ng/g). Il Rb e lo Sr, rispetto agli altri metalli alcalini, sono onnipresenti nel vino sebbene essi non appartengono alla categoria dei micro-nutrienti essenziali e sono assorbiti passivamente nelle radici delle piante. Nel caso specifico dello Sr, il suo rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nei vini è direttamente ereditato dalle rocce del substrato della vigna di produzione, ma soprattutto non viene modificato dal processo di trasformazione dell’uva in vino.

1.2 Cenni di Geologia della penisola italiana e vitivincoltura

La penisola italiana, data dalla sua completa evoluzione, forma un numero di terreni estremamente diversi da un punto di vista petrografico, mineralogico e geochimico, e il substrato su cui le vigne sono coltivate riflette questa variabilità (Cita et al., 2004; Colacicchi & Parotto, 2006).

La produzione di vini di alta qualità è presente su quasi tutto il territorio italiano che consiste in depositi di sedimenti mesozoici e terziari (rocce carbonatiche, arenarie e marne) con importanti coperture di rocce vulcaniche. L’area collinare lungo l’adriatico è

formata da arenarie e argilliti marine originate da sedimenti del bacino neogene quaternario. Depositi fluviali continentali sono concentrati lungo le valli che tagliano trasversalmente l'appennino e l'area collinare adriatica e sono ben sviluppati e estesi lungo il margine adriatico Marche-Abruzzo. I depositi di arenarie e argilliti marine sono inoltre estesi lungo il margine tirrenico Toscana-Lazio riempiendo la larga depressione strutturale neogenica legata all'apertura del mar tirreno. Coperture vulcaniche Plioceniche e oloceniche e i derivati sedimenti formano una zona continua sulla parte più occidentale dell'appennino, che si estende dal sud della toscana alla campania (e.g., Conticelli et al., 2010a). Queste rocce vulcaniche sono alcaline potassiche e ultrapotassiche, sebbene vengano ritrovati anche prodotti sub alcalini, che formano estese aree collinari. La loro natura piroclastica combinata con l'alto livello di potassio lisciviabile rende i depositi vulcanici particolarmente fertili e adatti alla produzione di prestigiosi e ben noti vini di alta qualità (e.g., Cita et al., 2004; Colacicchi & Parotto, 2006). Altri vini di alta qualità famosi sono prodotti in centri vulcanici delle isole eolie (Lipari e Salina), Pantelleria ed Etna (Cita et al., 2004). L'estrema variabilità composizionale dei terreni dove sono coltivati i vigneti fornisce le basi per la relazione tra geologia e vino. La relazione ha un'importante e positivo feedback per aumentare la consapevolezza e la fiducia dei consumatori sulla tracciabilità geografica del terroir di produzione dei vini di alta qualità che sono protetti e garantiti dalle leggi dell'Italian Appellation Control che regolano l'uso dei nomi regionali per i vini.

1.3. Il Vino

Il vino è un prodotto tipico dell'Europa e del bacino del Mediterraneo, nel quale si produce da migliaia di anni (Fig. 1.2). Attualmente i principali produttori mondiali di vino sono l'Italia, la Francia e la Spagna. L'Italia è il paese con il maggior numero di vigneti autoctoni e per questo si distingue dagli altri produttori mondiali, soprattutto da quelli non Europei che negli ultimi anni stanno prendendo campo. Ogni regione ha uno o più vini tipici.

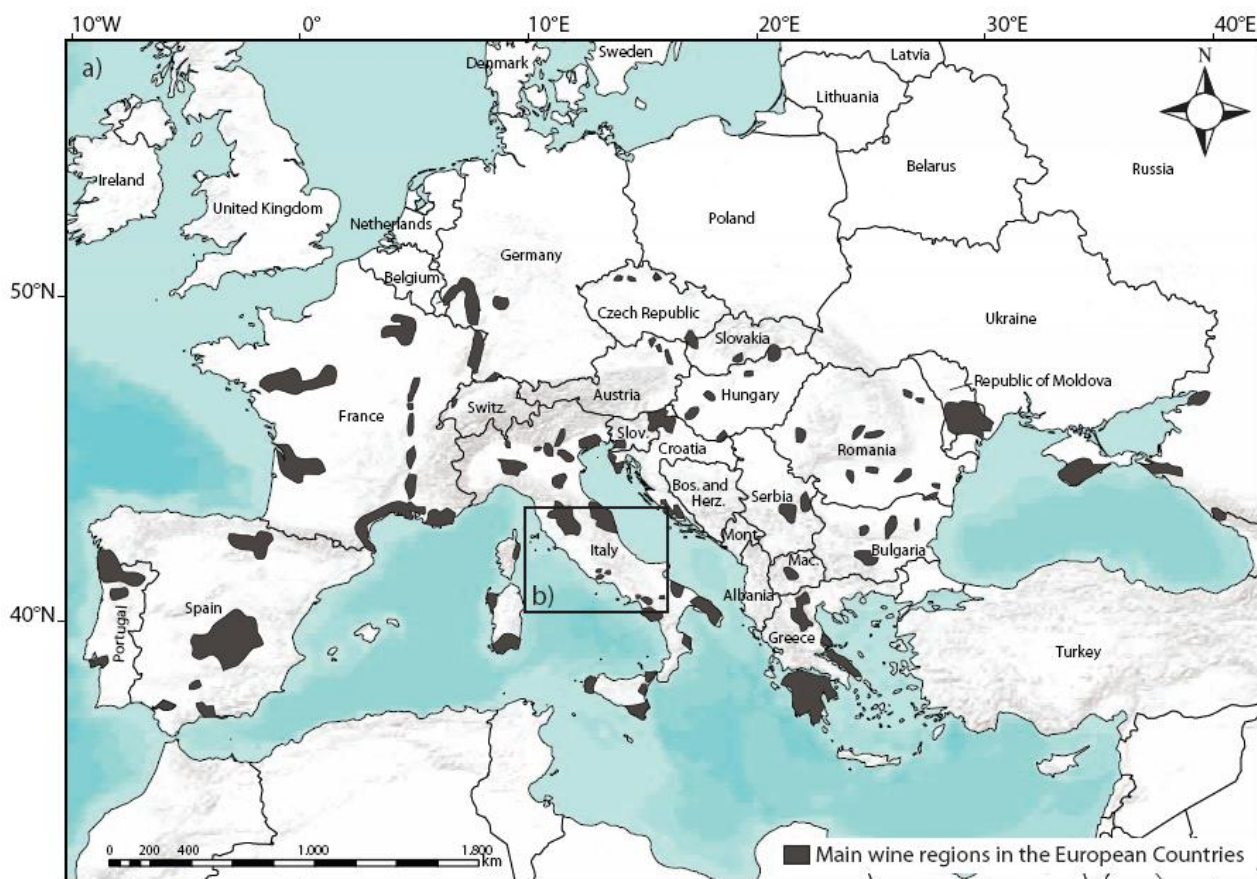


Figura 1.2. distribuzione delle principali aree di produzione vitivinicola in Europa con riportato il riquadro per le aree selezionate in questo studio (ridisegnata da Jackson, 2008).

Il vino è un prodotto assai complesso nella cui composizione rientrano 600 sostanze che ne caratterizzano le diverse tipologie. Alla base della produzione del vino sta l'uva (Fig. 1.3). Si definiscono componenti diretti del vino le sostanze che si trovano nelle uve. Il componente principale è l'acqua che costituisce circa l'85-90% del vino. Oltre all'acqua, il vino è costituito da vari acidi. L'acido tartarico è caratteristico soprattutto dei vini giovani. È molto resistente ai batteri e diminuisce quando la temperatura del vino si abbassa; il gusto acerbo e fresco proprio dei rossi di pochi mesi è dato dalla presenza di questo acido. L'acido malico è presente in natura sia nelle foglie sia nei frutti. Si trova nell'uva acerba in quantità sufficiente a conferire agli acini un sapore aspro. L'acido citrico è presente in piccolissime quantità e si trova sia nel mosto che nel vino. Tra i componenti diretti del vino vi sono anche le sostanze fenoliche, che a tale bevanda conferiscono colore e gusto. anche i tannini fanno parte delle sostanze fenoliche e sono presenti nella buccia, nel graso e nei vinaccioli. Se la loro concentrazione è molto elevata, conferiscono al vino un gusto astringente, sensazione simile a quella che provoca

la frutta acerba. Nel vino sono presenti anche zuccheri, in particolare il glucosio e il fruttosio, in percentuali pressoché uguali, con una prevalenza minima del fruttosio; essi servono ad equilibrare possibili tracce di amaro lasciate da altre sostanze e a conferire al vino un gusto più o meno dolce. La componente inorganica è formata da cationi e anioni che derivano dalla natura e dall'età delle rocce che costituiscono il substrato geologico delle vigne. La concentrazione di queste sostanze è dell'ordine delle ppb (ng/g). questa conferisce freschezza e sapore al vino.

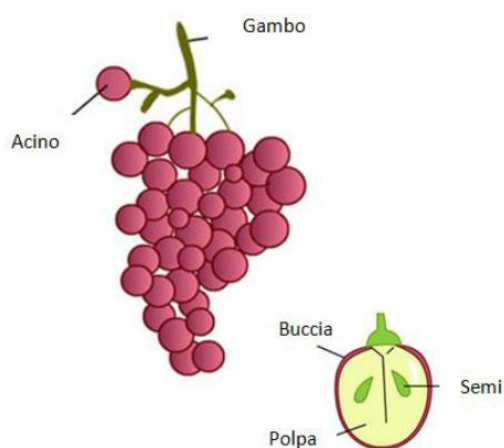


Figura 1.3. Grappolo d'uva con i nomi delle parti che lo compongono. (ridisegnata da Jackson, 2008).

Sono detti, invece, componenti indirette del vino le sostanze che si trovano solo nel vino e non nelle uve. Tra questi, il più importante è l'alcol etilico che si forma nel corso della fermentazione del mosto; l'alcol etilico permette al vino di conservarsi nel tempo, anche per diversi anni. È inoltre il catalizzatore di tutte le sensazioni olfattive. La concentrazione di alcol nel vino ne stabilisce la gradazione alcolica. La glicerina, o glicerolo, deriva direttamente dalla fermentazione alcolica e aumenta con

l'aumentare del grado di maturazione delle uve sino a raggiungere i livelli più elevati in caso di grappoli appassiti; essa comunica al vino gusto vellutato, morbido e armonico. L'acido succinico si sviluppa durante la fermentazione del mosto e conferisce al mosto un gusto particolare, amaro e salato. L'acido acetico ha un sapore aspro e forma l'acidità volatile del vino. Il primo prodotto della trasformazione dell'acino, il mosto, è costituito prevalentemente da acqua (70-80%), glucosio e fruttosio oltre ad un elevato numero di sostanze minori, trascurabili per quanto riguarda la qualità del prodotto finito, ma comunque presenti in bassissime concentrazioni. Queste sono le sostanze inorganiche la cui composizione è strettamente legata al territorio di produzione.

1.3.1 I Polifenoli

I composti polifenolici sono dei componenti fondamentali del vino, ne definiscono le sue caratteristiche organolettiche (colore, odore, sapore, astringenza ed in parte anche l'aroma). Quando si parla di polifenoli del vino e delle uve ci si riferisce a diverse classi di composti compresenti all'interno del vino. Esse comprendono derivati di acidi idrossibenzoici e idrossicinnammici, stilbenoidi, flavonoidi, antocianosidi, principali responsabili della colorazione delle uve rosse, flavonoli, flavoni e molecole correlate con il processo di invecchiamento, quali i tannini condensati. La composizione delle diverse classi di derivati fenolici è fortemente influenzata, nei vini, dalla varietà di uva, dal grado di maturazione, dalla presenza di bucce e semi frantumati prima della fermentazione, dal processo di vinificazione, dall'età del vino e dal processo di invecchiamento.. Nelle uve rosse si riscontrano cinque tipi di antociani, sono localizzati nella buccia, mentre la polpa risulta incolore, tanto da poter ottenere dei vini bianchi da uve rosse mediante la spremitura soffice. Solo qualche rara varietà di uva presenta la polpa colorata.

1.3.2 La sostanza inorganica

La sostanza minerale presente nei vini, disciolta nella matrice acquosa del vino è formata da cationi ed anioni di derivazione geologica, assorbiti insieme alle sostanze nutritive dalle radici delle piante e fissati all'interno dei tessuti biologici dell'acino. La concentrazione di queste, ed in particolare della parte cationica, è dell'ordine delle ppb (ng/g). tra questi di particolare interesse sono i Lantanidi, elementi appartenenti alle Terre Rare, ed alcuni alcalino terrosi, quali lo Stronzio (Sr) e il Rubidio (Rb). Le concentrazioni sono molto basse, al di sotto dei limiti di sicurezza per la salute umana, ma rilevabili con strumentazioni opportune ad elevatissima sensibilità. La loro distribuzione relativa è fortemente correlata alla composizione mineralogica dei suoli e delle rocce del substrato. La composizione isotopica di alcuni di questi elementi pesanti (Sr e Nd) deriva in maniera imprescindibile dalla natura ed età delle rocce che costituiscono il substrato geologico delle vigne. Quindi sono state generate nello stesso ambiente e nello stesso tempo le rocce che possiedono la stessa composizione isotopica. Infatti, l'attuale rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nelle rocce è il risultato del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ al momento della formazione della roccia e l'aumento dello ^{87}Sr a causa del decadimento radioattivo dipendente dal

tempo di ^{87}Rb . Processi geologici delle rocce sono in grado di dare un significativo frazionamento da Rb a Sr fino a sei ordini di grandezza ($0.001 > \text{Rb} / \text{Sr} > 1000$), rendendo il sistema isotopico Rb-Sr un efficiente metodo per la datazione delle rocce o, in alternativa, se l'età del rock formazione è noto, può essere utilizzata per ottenere l'origine del rock e per monitorare i processi geodinamici all'interno della Terra. Inoltre le rocce cristalline vecchie hanno valori distinti di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per ogni specie minerale, come il risultato di diversi Rb / Sr, di minerali e di conseguenza diverso aumento dello ^{87}Sr a causa del decadimento del ^{87}Rb . Le rocce vulcaniche vitree giovani ($<1 \text{ Ma}$), a causa della loro recente età di formazione e del loro basso contenuto cristallino, hanno $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vicino al valore iniziale registrato al momento della loro cristallizzazione, con una distribuzione interna estremamente omogenea. Quindi le giovani rocce vulcaniche rappresentano l'ideale substrato geologico per indagare in dettaglio l'assorbimento dello Sr dalla piante e l'utilizzo di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ come possibile tracciante geochimico sulla provenienza degli alimenti.

1.3.3 La legislazione per la validazione ed il controllo dei vini

Al fine di valorizzare le diverse qualità di vino e distinguere le località di produzione, vengono utilizzate delle sigle. Con l'ovvia esclusione dei vini da tavola generici che non possono essere etichettati con riferimento ad aree viticole, a vitigni e ad annate particolari, si possono trovare i vini DOCG, DOC e IGT. La sigla DOCG significa Denominazione di Origine Controllata e Garantita. Per garantire migliori caratteristiche qualitative dei vini, vengono seguite delle direttive disciplinari ancora più severe dei vini DOC. Questi specifici vini vengono identificati appunto con la sigla DOCG. Su questi vini viene effettuato per ogni partita di imbottigliamento un attento esame chimico fisico e organolettico da parte della Camera di Commercio Industria Artigianato e Agricoltura. Solo dopo tali analisi viene autorizzata l'applicazione su ogni bottiglia del Contrassegno di Stato numerato che ne testimonia l'adempimento delle disposizioni di legge.

La sigla DOC significa Denominazione di Origine Controllata. I vini contrassegnati con questa sigla devono contenere nell'etichetta l'indicazione della sottozona (Comune, fattoria, podere, vigna), il vitigno, i metodi di vinificazione e qualificazione specifiche del prodotto, la resa massima uva/ettaro e uva/vino, il "titolo alcolometrico volumico" delle uve alla vendemmia, le condizioni ambientali e climatiche della zona di produzione,

le tecniche di coltura della vite, caratteristiche fisico chimiche e organolettiche del vino, eventuale periodo minimo di invecchiamento definendo la tipologia dei recipienti utilizzati per l'affinamento, esame chimico fisico e organolettico da parte della Camera di Commercio Industria Artigianato e Agricoltura (CCIAA), oltre ad altre indicazioni facoltative che possono diventare obbligatorie per alcune specifiche tipologie di vino.

La sigla IGT significa Indicazione Geografica Tipica e qualifica quei vini che non rientrano, per varie ragioni, nelle quote delle DOC, e DOCG. I vini IGT, sono riconosciuti come "tipici" anche dall'Unione Europea e devono segnalare, oltre alla zona di produzione ed il vitigno, la resa massima uva/ettaro e uva/vino, il titolo alcolometrico volumico minimo e le tipologie enologiche. E' necessario sottolineare che, nel corso degli ultimi anni, i vini IGT hanno spesso finito per identificare i vini di produttori che, pur uscendo dagli stretti vincoli delle DOCG e DOC, hanno fortemente investito, magari con l'aiuto di ottimi enologi, nella ricerca per giungere ad una qualità più elevata. In qualche caso, pertanto, il risultato finale è stato straordinariamente buono, tanto da superare gli standard dei vini DOC o DOCG.

1.3.4 La trasformazione dell'uva in vino

Il vino proviene dalla fermentazione dello zucchero dell'uva, fermentazione attuata da microorganismi chiamati lieviti, esseri microscopici che lo scompongono trasformandolo in alcool. Questi lieviti si trovano ovunque in natura (fiori, foglie, corteccia degli alberi, terreno ecc.) e arrivano sugli acini dell'uva trasportati dagli insetti e dal vento. L'azione di questi microorganismi inizia quando, dopo la vendemmia, si procede ad ammostare l'uva, una delle fasi più importanti tra quelle che si succedono per la preparazione di una buona bottiglia di vino. L'uva, oltreché matura in maniera consona, non deve essere bagnata dalla pioggia o da un'eccessiva rugiada, perché ciò diluisce il mosto. Allo stesso tempo, però, essa non deve essere troppo calda perché nelle ceste può dare luogo a fermentazioni inopportune. È comunque un accorgimento importante da seguire quello di portare rapidamente l'uva alla pigiatura, perché così si possono evitare inacidimenti o altri inconvenienti che si possono verificare soprattutto se si usano ceste di plastica che non lasciano traspirare i grappoli ammucchiati.

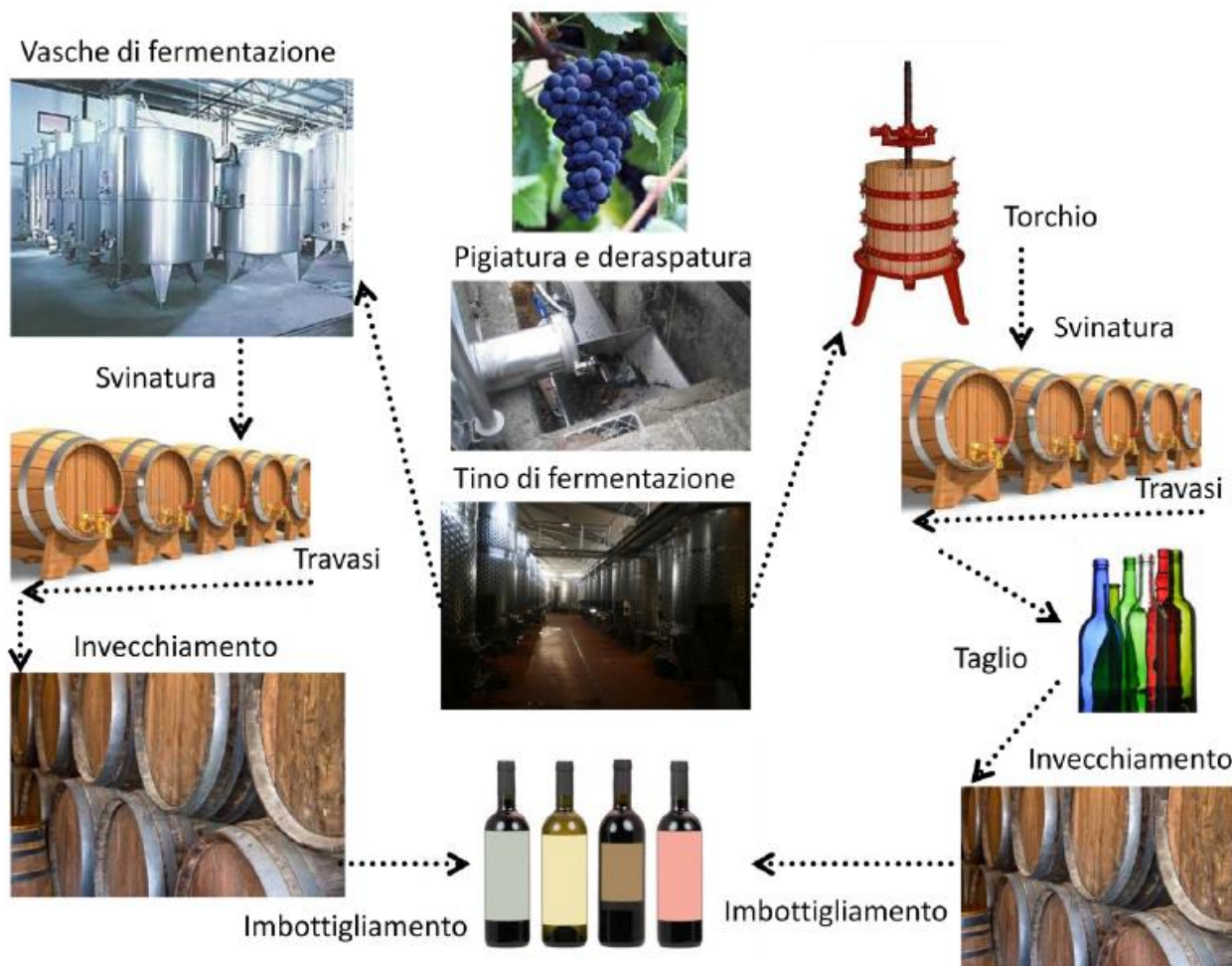


Figura 1.4. Vinificazione vino rosso.

La pigiatura è, in effetti, la prima vera e propria fase di trasformazione dell'uva in vino. Essa consiste nel comprimere i grappoli con una macchina (pigiatrice a rulli, pigiadiraspatrice, ecc.) al fine di far fuoriuscire il succo dagli acini. Alla pigiatura segue la diraspatura, ossia l'allontanamento dei raspi - l'ossatura del grappolo che tiene insieme gli acini - dalla polpa e dalle bucce. Essi vanno tolti per evitare un aumento dell'acidità del vino e la cessione ad esso di sostanze sgradevoli tra cui quelle tanniche che non sono propriamente salutari. A questo punto il mosto così ottenuto viene messo direttamente nel contenitore di fermentazione per la cosiddetta "macerazione". La fermentazione alcolica è il processo mediante il quale i lieviti, come si è detto, trasformano gli zuccheri del mosto in alcool. Il mosto inoltre può contenere le bucce oppure no. Il mosto ottenuto dalla pigiatura dell'uva è un liquido denso e torbido, costituito in gran parte da acqua che contiene numerose sostanze come zuccheri (glucosio e fruttosio), sostanze peptiche,

sostanze azotate (essenziali per la vita dei lieviti naturali), acidi organici(tartarico, malico, citrico), sostanze minerali (potassio, calcio, ferro, rame), vitamine, lieviti ed enzimi. L'equilibrio di tutti questi elementi determinerà la qualità del vino.

La resa dell'uva in mosto è variabile e dipende da fattori come varietà, grado di maturazione e andamento stagionale. Di massima da 100 kg d'uva si possono ottenere per spremitura da 65 a 75 litri di liquido. La fermentazione non deve superare i 37° altrimenti si blocca perché i lieviti muoiono; in particolare per i vini bianchi non si devono superare i 18/22° e per i vini rossi i 25/28°. L'andamento fermentativo è influenzato da fattori di natura fisica, chimica e biologica come la temperatura, la densità del mosto, il tenore zuccherino, l'alcool etilico, l'acidità espressa in PH, quantità e tipi di lieviti, fattori diversi come la CO₂ e la SO₂. Questo fenomeno si svolge in forma violenta con forte sviluppo di calore e anidride carbonica. La fermentazione inizia appena 4-5 ore dopo la pigiatura e la massa entra in ebollizione dopo 24 ore. La durata della fermentazione può essere varia a seconda delle esigenze del vinificatore. Se si desidera ottenere un vino corposo, amaro e colorito e con una elevata gradazione alcoolica si può lasciar fermentare per 18-22 giorni, ossia lasciando completare il ciclo effettivo della fermentazione. Se si vuole un vino poco alcoolico, di gusto amabile e non molto corposo è meglio interromperla dopo 4 o 5 giorni. Bisogna in conclusione precisare che non sempre il mosto presenta zuccheri sufficienti per raggiungere il minimo di 11,5 o 12 gradi alcoolici che consentono un vino sano e conservabile. In presenza di questa eventualità (verificabile con un normale densimetro inserito in un recipiente cilindrico pieno di mosto) si può aggiungere saccarosio (che poi sciogliendosi ridà fruttosio e glucosio). L'aumento di un grado alcoolico si ottiene aggiungendo al mosto in fermentazione 1,7 kg/q di saccarosio. I primi giorni di ammostamento bisogna controllare che la fermentazione parta bene. Se dopo qualche tempo essa non è ancora avvenuta può darsi che la temperatura del locale sia troppo bassa, per cui occorrerà riscaldare un pochino l'ambiente. Può però anche essere il caso che vi sia carenza di lieviti. Si tenterà allora di farli riprodurre aerando il mosto (cfr. follatura) o aggiungendo sostanze azotate come il fosfato di ammonio di cui essi si nutrono. Talvolta si può ricorrere all'acquisto di lieviti selezionati da aggiungere. Terminata questa fase, detta di fermentazione alcolica, la fermentazione rallenta ed ha inizio la "svinatura" che consiste, dopo vari travasi, nel

portare il vino separato dalle vinacce, dal tino o vasca di fermentazione, alle botti d'affinamento o conservazione. Durante la svinatura, vi è una diminuzione dell'acidità fissa dovuta alla trasformazione dell'acido malico in acido lattico, detta anche disacidificazione biochimica. Dalla seconda torchiatura, invece, si potrà, dopo averlo messo anch'esso in botte, "tagliarlo" intelligentemente per il consumo quotidiano. Il "taglio" è l'operazione con la quale si miscelano due o più qualità di vino per ottenerne uno con determinati requisiti di colore, grado alcolico e gusto. Seguono le pratiche di cantina come: la colmataura delle botti, la correzione del vino che avviene sia per il grado alcolico, che per l'acidità, che per il colore, la stabilizzazione, la refrigerazione, la chiarificazione, la filtrazione, la centrifugazione e la pastorizzazione. Il vino in botte (o altro recipiente in cui l'avrete sigillato) continuerà il suo lavoro rilasciando continuamente depositi sedimentosi. Sarà utile quindi effettuare dei travasi in altri recipienti. In linea di massima, se si vinifica canonicamente in autunno si potrà travasare una prima volta tra fine novembre e inizio dicembre, una seconda a gennaio e una terza a primavera inoltrata. È importante travasare in giornate serene e asciutte cioè con una pressione atmosferica alta che limiti i movimenti naturali del sedimento. Se si vuole il vino bianco, quando si è pigiato e diraspato, e prima della fermentazione, si proceda a togliere le bucce mediante l'uso di sgrondatrici o di torchi.

Per quanto riguarda i bianchi la limpidezza e le stabilità dei vini sono requisiti fondamentali che ne assicurano l'accettabilità commerciale e ne influenzano la qualità. Come è noto, l'instabilità del vino è correlata direttamente al tenore proteico del sistema colloidale e il rischio di sviluppare precipitati risulta essere più elevato nei vini bianchi a causa del minore contenuto di composti polifenolici. Oltre che dalla concentrazione, l'instabilità dei vini dipende dalla natura delle proteine coinvolte, le cui proprietà possono determinare una maggiore o minore tendenza alla formazione di particolato. Da oltre 50 anni il coadiuvante ampiamente utilizzato dall'industria enologica per indurre la precipitazione delle proteine in dispersione colloidale è la bentonite. Tale argilla, possedendo una carica netta negativa al pH del vino, interagisce elettrostaticamente con le proteine cariche positivamente causandone la flocculazione. Quale scambiatore di cationi la bentonite non è specifica per le sole proteine, ma rimuove anche altre specie cariche o aggregati.

Questo per spiegare come mai sono stati selezionati solamente vini rossi di alta qualità, eccetto il vino bianco Ansonico e il Giglio Rosso dell'isola del Giglio. Per verificare una possibile contaminazione durante il processo di vinificazione. Infatti, la bentonite, in sintesi, è solitamente aggiunta durante la produzione del vino bianco per aiutare sia la complessazione che la precipitazione di additivi organici usati per stabilizzare il processo di vinificazione e per eventualmente schiarire il prodotto finale.

1.4 Autenticità del vino e chimica isotopica

Qualsiasi approccio scientifico al problema della tracciabilità geografica si deve basare sul fatto che una qualsiasi pianta, attraverso l'apparato radicale, preleva i suoi nutrienti dal terreno tra quelli mobilizzati o mobilizzabili e quindi disponibili per il processo bio-vegetativo. La composizione chimica degli elementi in tracce presenti nei suoli dipende da diversi fattori quali il pH, l'umidità, la porosità, la quantità di frazione argillosa e di complessi humici, i processi pedogenetici, etc. (Kim & Thornton, 1993). Questi fattori determinano una diversità chimica acquisita dai suoli che potrebbe fornire dei traccianti univoci per la definizione della vigna di provenienza. Sfortunatamente, la quantità in valore assoluto degli elementi *minerali* bio-disponibili acquisiti dal vino attraverso la vite e l'uva può variare a seconda dell'annata in funzione della temperatura media stagionale, delle precipitazioni e dell'umidità media durante il periodo vegetativo e di crescita dell'uva.

L'approccio isotopico al problema della tracciabilità dei prodotti dell'agroalimentare cerca di affrontare il problema del frazionamento elementare della componente inorganica contenuta nel substrato a causa della interazione tra radici della pianta, suolo, e roccia in seguito ai processi di prelievo dei nutrienti per la vita della pianta.

Un isotopo è un atomo di uno stesso elemento chimico, a numero atomico (Z) costante, che possiede un differente numero di massa (A), e quindi differente massa atomica (M). La differenza dei numeri di massa è dovuta ad un diverso numero di Neutroni (N) presenti nel nucleo dell'atomo a parità di numero atomico (Z). Gli isotopi di un elemento possiedono proprietà chimiche simili, ma comportamenti fisici differenti, essendo uno più pesante dell'altro a causa della loro differente massa. Le differenze di massa derivano

dal numero di neutroni presenti nel nucleo. Ciascun elemento chimico è costituito da una miscela isotopica caratteristica (Fig. 1.5).

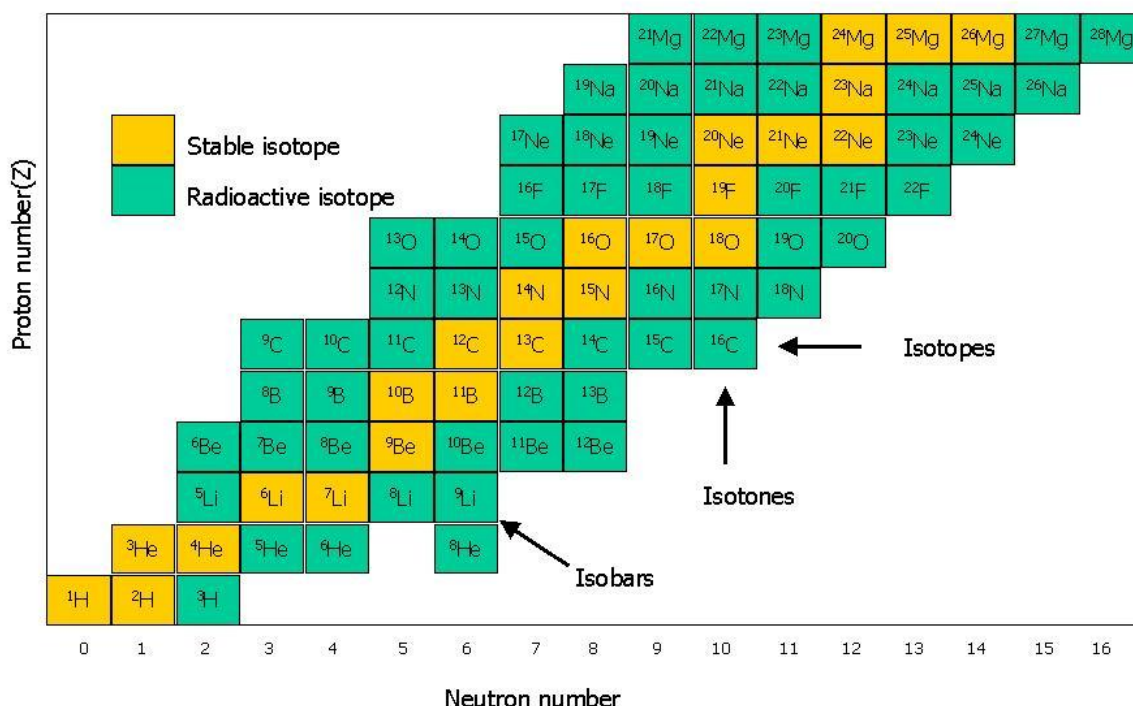


Figura 1.5 - carta dei nuclidi derivante da un diagramma con il numero dei protoni (Z) nelle ordinate ed il numero di neutroni (N) nelle ascisse. Da notare che l'ossigeno, ad esempio, possiede 8 diversi nuclidi di cui 3 stabili e 5 instabili (radioattivi), ma la quantità dei suoi nuclidi stabili è la quasi totalità della sua composizione isotopica (da <http://www.ims.uaf.edu/isotopes/class-images/isotope-table.jpg>)

L'ossigeno ($Z = 8$), ad esempio, è formato in natura per la sua totalità da tre isotopi stabili ^{16}O (ca. 99,76%) con 8 neutroni, ^{17}O (ca. 0,04%) con 9 neutroni e ^{18}O (ca. 0,20%) con 10 neutroni.

Non tutte le combinazioni di protoni (Z) + neutroni (N) formano dei nuclei stabili (nuclidi in verde in Fig. 1.5). I nuclei instabili sono radioattivi, e decadono in nuclidi denominati Figli seguendo le leggi del decadimento radioattivo in un tempo caratteristico per ognuno di essi. Questo viene definito tempo di dimezzamento $T_{1/2}$. I tempi di dimezzamento sono compresi in un intervallo tra secondi e 10^{14} anni. Il decadimento radioattivo è un processo di trasformazione spontanea di un radionuclide (padre) instabile in un nuclide con diverse caratteristiche nucleari (figlio) che potrà essere stabile o a sua volta instabile. La trasformazione avviene tramite l'emissione di particelle cariche, dotate di massa propria ed energia corpuscolare ed elettromagnetica. Il risultato del

decadimento è che la concentrazione dell'isotopo genitore diminuisce nel tempo, al contrario di ciò che accade all'isotopo figlio quindi nel tempo avremo che:

$$D^* = N_0(1 - e^{-\lambda t})$$

dove D^* è la quantità di radionuclidi stabili prodotti (figli) a ciascun incremento temporale t che si formano per decadimento del nuclide radioattivo padre N la cui quantità al tempo $t = 0$ è pari a N_0 , assunto che non sia presente nessun radionuclide figlio all'istante iniziale.

Nella tabella 1.1 sono riportati alcuni tra i più importanti nuclidi radioattivi (padri) e radiogenici (figli) utilizzati in geologia sia come geocronometri che come traccianti petrogenetici.

Nuclide padre	$T_{1/2}$	Nuclide figlio	Isotopo di riferimento
^{40}K	$1.193 \cdot 10^{10}$	^{40}Ar	^{36}Ar
^{87}Rb	$4.88 \cdot 10^{10}$	^{87}Sr	^{86}Sr
^{147}Sm	$1.06 \cdot 10^{11}$	^{143}Nd	^{144}Nd
^{187}Re	$4.23 \cdot 10^{10}$	^{187}Os	^{186}Os
^{232}Th	$1.40 \cdot 10^{10}$	^{208}Pb	^{204}Pb
^{235}U	$7.04 \cdot 10^8$	^{207}Pb	^{204}Pb
^{238}U	$4.47 \cdot 10^9$	^{206}Pb	^{204}Pb

Tabella 1.1 mostrante le principali sistematiche isotopiche radioattive utilizzate in geologia

1.4.1 Le sistematiche isotopiche degli elementi leggeri

Gli elementi leggeri C-O-H rappresentano la componente chimica principale della sostanza organica.

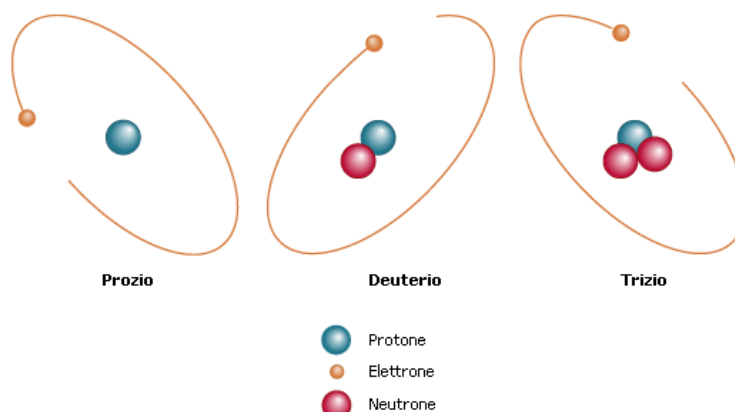


Figura 1.6. struttura atomica degli isotopi dell'idrogeno (<http://www.neac2.eu/water/english/sciences/deuterio.htm>).

L'idrogeno in natura possiede due isotopi stabili ed uno radioattivo (Fig. 1.6). Il più comune isotopo dell'idrogeno (H) in natura (99,985%) possiede un singolo protone ed è privo di neutroni, mentre l'altro isotopo stabile è il deuterio (D) caratterizzato da due nucleoni, un protone ed un neutrone (Fig. 1.6). Il trizio (^3H), detto anche “Triton” è un isotopo radiattivo con una emivita di 12,32 anni, caratterizzato da tre nucleoni, un protone e due neutroni (Fig. 1.6). Il trizio è prodotto sia artificialmente in reattori nucleari che naturalmente negli strati superiori dell'atmosfera a causa dell'interazione dei raggi cosmici con i gas dell'atmosfera stessa.

^{16}O 15.9949 99.76%	^{17}O 16.9991 0.04%	^{18}O 17.9991 0.20%
Stabile	Stabile	Stabile

Figura 1.7. abbondanze dei tre isotopi stabili dell'ossigeno in natura (<http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html>).

L'ossigeno in natura possiede tre isotopi stabili (Fig. 1.7), sebbene se ne conoscano almeno 11 isotopi radioattivi prodotti artificialmente. I tre isotopi stabili presenti in natura, ^{16}O , ^{17}O ed ^{18}O vengono frazionati facilmente in base alla loro massa atomica dai processi di evaporazione e condensazione nell'atmosfera, sebbene rappresentino un

importante tracciante geochimico e petrologico anche nella geologia della Terra solida (e.g., O'Neil, 1986; Kyser, 1986; Taylor & Sheppard, 1986).

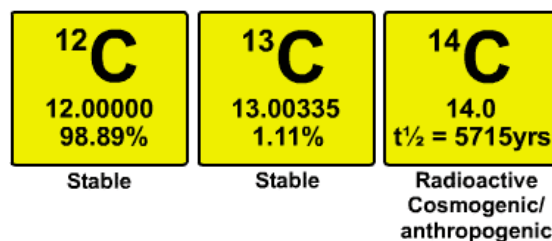


Figura 1.8. abbondanze dei tre isotopi del carbonio presenti in natura (<http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html>).

Per quanto riguarda il carbonio si conoscono ben 15 isotopi dei quali solo tre presenti in natura. L'isotopo più comune del carbonio è il (^{12}C), è un isotopo stabile e rappresenta circa il 99% del totale della composizione isotopica naturale dell'elemento (Fig. 1.8). Il ^{13}C è anch'esso stabile ma si ritrova in quantità molto limitata in natura. Il ^{14}C è un isotopo radioattivo naturale caratterizzato da 6 protoni ed 8 neutroni con una piuttosto lunga emivita pari a 5715 anni e decade attraverso decadimento β^- in ^{14}N . Il ^{14}C è prodotto naturalmente negli strati alti della troposfera e nella stratosfera ed è presente nei composti organici secondo un preciso rapporto rispetto agli altri isotopi stabili, e viene utilizzato per la datazione assoluta di manufatti di epoca storica realizzati in fibra vegetale.

La geochimica isotopica utilizza gli isotopi stabili dell'idrogeno e dell'ossigeno attraverso la differenza per mille ($\delta^{18}\text{O}\text{‰}$; $\delta\text{D}\text{‰}$) dei rapporti isotopici $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e D/H rispetto agli stessi rapporti isotopici dell'acqua media oceanica standard (SMOW, Craig, 1961).

I rapporti isotopici degli elementi leggeri (C-O-H) nei vini derivano direttamente dal valore dello stesso rapporto isotopico nelle uve di produzione acquisito dall'influenza di fattori biotici ed ambientali sulla distribuzione isotopica dell'elemento. Infatti, enzimi e processi biologici ed ambientali sono capaci di frazionare gli isotopi stabili a masse diverse. Inoltre, enzimi in organismi diversi, o diversi enzimi nello stesso organismo, possono anch'essi frazionare in maniera diversa gli isotopi stabili degli elementi leggeri. Così, i rapporti isotopici stabili di H, O, e C possono variare da composto a composto, da varietà a varietà, da specie a specie, da regione a regione, di anno in anno, e con o senza irrigazione (Jackson, 2008), pertanto la variabilità della composizione isotopica di questi

elementi leggeri costituisce uno strumento scientifico e tecnologico basilare per l'identificazione di eventuali sofisticazioni del prodotto, attraverso l'aggiunta di coloranti artificiali, metanolo, zucchero, o acqua (Roßmann et al., 1996; Roßmann, 2001) e in alcuni casi è stata utilizzata per la definizione della provenienza geografica e territoriale dei vini, anche se con risultati contraddittori e con un ampio margine di incertezza (e.g., Bréas et al. 1994; Day et al. 1994; Versini et al. 1997; Christoph et al., 2003, 2004).

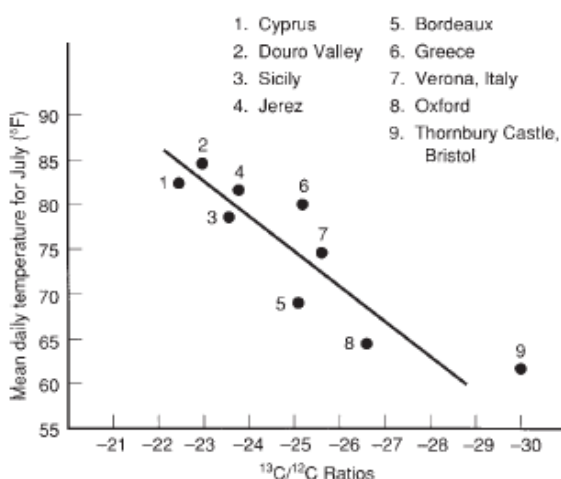


Figura 1.9 Relazione tra il rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ nelle uve e la temperatura per alcune aree di crescita selezionate nel 1980 (da Stacey, 1984)

efficace e distintiva il rapporto $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dell'acqua ed il rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ dei costituenti dell'uva (Fig. 1.9).

Queste differenze possono essere sufficientemente marcate da consentire l'identificazione provvisoria del paese di origine del vino (Fig. 1.10A), o addirittura della regione di origine (Fig. 1.10. B) e dell'annata di produzione (Fig. 1.10), e potrebbero ipoteticamente consentire addirittura l'identificazione e la percentuale di succo di frutta non autorizzato o tipo di vino con cui potrebbe essere stato tagliato un particolare vino di qualità. I rapporti isotopici stabili degli elementi leggeri, infatti, essendo frazionati dalla tipologia varietale di clone (cultivar dell'uva), dal clima regionale e dell'annata, dalle condizioni meteorologiche locali, dall'interazione con lieviti e dai batteri coinvolti nella fermentazione. Inoltre, anche la concentrazione zuccherina nel succo d'uva è anch'essa suscettibile di incidere sul rapporto isotopico. In pratica i parametri che potenzialmente

Poiché i fattori enzimatici e climatici frazionano in maniera efficace gli isotopi stabili degli elementi leggeri, variazioni distintive tra vini simili prodotti in luoghi diversi possono essere rilevate in maniera sufficientemente precisa. Infatti, differenze nella quantità delle precipitazioni, e della temperatura media regionale influenzano il tasso di evapotraspirazione, e pertanto frazionano in maniera efficace il rapporto D/H dell'acqua e dell'etanolo dei vini (Martin, 1988). Parallelamente fattori ambientali e biotici locali possono frazionare in maniera

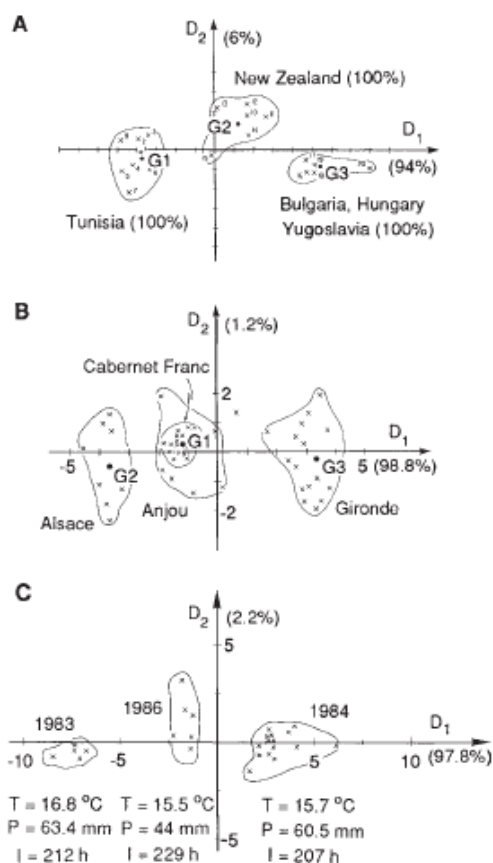


Figura 6 Distinzione tra vini prodotti in diversi paesi (A), regioni geo-climatiche (B), e vendemmie di Cabernet-Sauvignon da Saumur-Champigny, T = temperatura, P = precipitazioni, I = radiazione incidente (Martin, 1988)

possono variare i rapporti misotopici del vino sono talmente tanti che in linea di principio potrebbero effettivamente consentire una identificazione certa della tipologia di frode attuata, ma che in realtà senza informazioni dettagliate e puntuali su tutte le tipologie di vino del territorio continentale rischiano di aumentare piuttosto che diminuire l'incertezza di validazione geografica e disciplinare. Così unitamente alle informazioni sulle procedure standard di produzione del vino in una data regione sono necessarie anche analisi di confronto dei campioni di quell'annata e di quella regione in maniera da poter valutare l'adulterazione fraudolenta. Quindi risulta importante avere una banca dati isotopica dei vini delle regioni da validare aggiornata annualmente in maniera da poter riconoscere gli effetti delle pratiche vitivinicole e delle cultivar nelle variazioni isotopiche osservabili.

In pratica il metodo basato sui rapporti degli isotopi stabili degli elementi leggeri, nonostante il suo massiccio utilizzo per le finalità di validazione e valutazione delle frodi nei riguardi del vino per la definizione della provenienza geografica e territoriale è considerata una metodica insufficiente e talvolta molto contraddittoria (e.g., Bréas et al. 1994; Day et al. 1994; Versini et al. 1997; Christoph et al., 2003, 2004).

1.4.2 Le sistematiche isotopiche degli elementi pesanti (Sr, Nd, e Pb)

La definizione della composizione isotopica di alcuni elementi chimici utilizzati in geologia sia per la datazione assoluta delle rocce che come traccianti petrogenetici (e.g., Sr, Nd, Pb), rappresenta alternativamente un approccio di gran lunga più semplice e potenzialmente più affidabile per la tracciabilità geologica della vigna di provenienza e

quindi del vino da essa prodotto (e.g., Almeida & Vasconcelos, 2001; Mihaljevič et al., 2006; Boari et al., 2008). I rapporti isotopici di questi elementi presenti nella frazione inorganica *minerale* dei vini potrebbero rappresentare uno strumento eccezionale per la definizione dell'autenticità di un prodotto agro-alimentare. L'utilizzo delle sistematiche isotopiche di elementi pesanti ampiamente utilizzati in geologia permetterebbe, inoltre, di avere a disposizione una banca dati eccezionale formata da tutti i dati geocronologici e petrogenetici realizzati nel campo delle Scienze della Terra negli ultimi 50 anni (Faure, 1998).

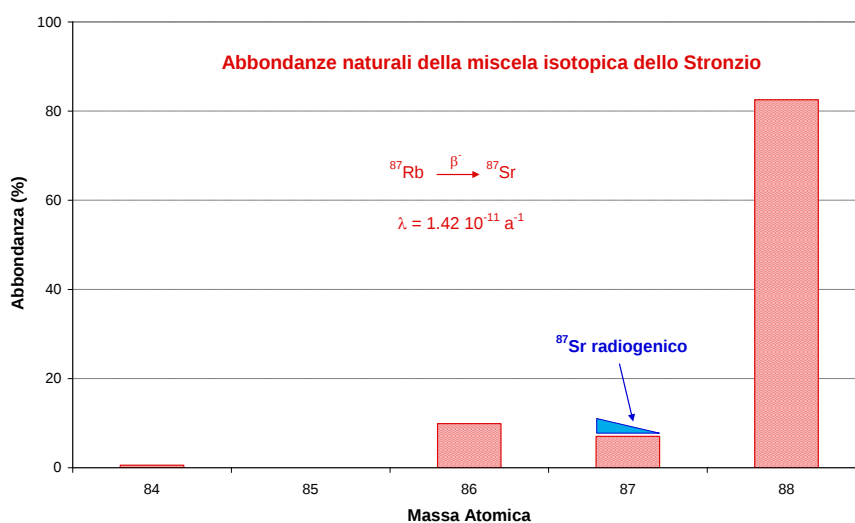


Figura 1.11. Abbondanze isotopiche dello Stronzio (Sr). Lo Sr è costituito da 4 isotopi naturali: le abbondanze relative di ^{84}Sr , ^{86}Sr e ^{88}Sr sono costanti nel tempo mentre l'abbondanza relativa di ^{87}Sr dipende dal decadimento naturale di ^{87}Rb con una costante di decadimento di $1,42 \cdot 10^{-11} \text{ a}^{-1}$.

Lo Stronzio ($Z = 38$, simbolo Sr) è un metallo alcalino terroso e possiede in natura quattro isotopi stabili (Fig. 7), dei quali tre non-radiogenici (^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{88}Sr) ed uno radiogenico (^{87}Sr). L'isotopo con massa 87 (^{87}Sr) deriva dal decadimento naturale β^- del ^{87}Rb ($\lambda = 1,42 \cdot 10^{-11} \text{ a}^{-1}$). Conseguentemente, mentre i rapporti tra gli isotopi non radiogenici sono rimasti inalterati sin dalla formazione del sistema solare ($^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8,3752$; $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,05658$), il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ è fortemente variabile e dipende dal contenuto iniziale di Rb e Sr nella roccia o minerale e dal tempo trascorso dal momento della sua formazione. Quindi possiamo dire che lo Sr può essere usato come tracciante geologico in quanto:

- Il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ iniziale di una roccia rappresenta il rapporto del magma.

- I rapporti isotopici non vengono frazionati dai processi di fusione parziale e di evoluzione a sistema chiuso, ma dipendono dal valore iniziale della sorgente e/o dal valore iniziale del magma genitore.
- Il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ della sorgente dipende dalla quantità di Rb e Sr accumulati in essa e dal suo tempo di isolamento.

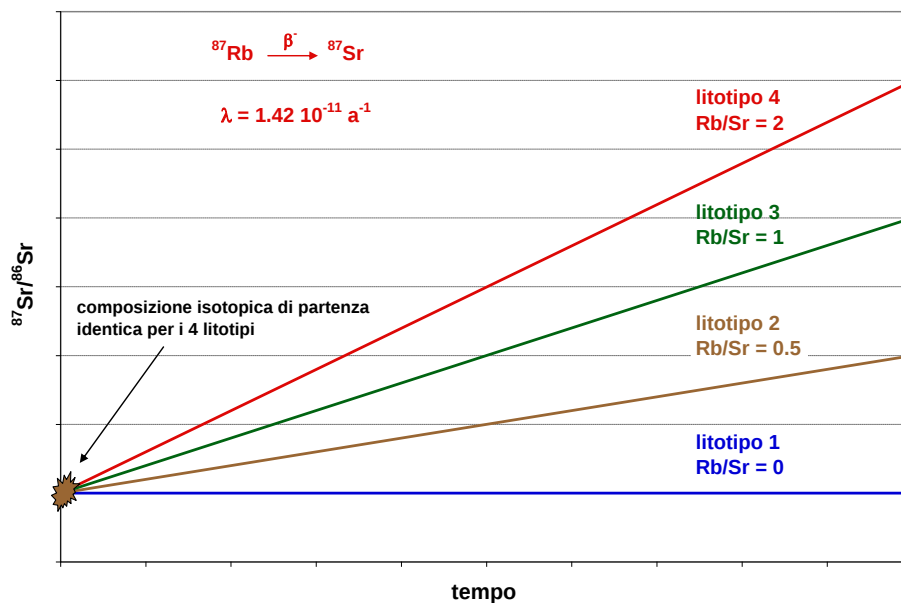


Figura 1.12 Evoluzione schematica del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in funzione del tempo. Si noti come partendo da una uguale composizione isotopica al tempo T_0 , con il passare del tempo i 4 litotipi sviluppano rapporti isotopici $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ diversi tra loro funzione dei rapporti Rb/Sr. Nel litotipo 4, ad esempio, essendo caratterizzato da un rapporto Rb/Sr maggiore degli altri, si ha una maggiore produzione di ^{87}Sr dal decadimento naturale di ^{87}Rb (da Braschi, 2012).

Per lo studio dei solidi cristallini si deve tener ben presente il fatto che Rb e Sr vengono facilmente *frazionati* dai processi geologici a causa del loro diverso comportamento geochemico, dovuto alla loro diversa carica e raggio ionico. Infatti, il raggio ionico dello Stronzio (1,18 Å) è molto simile a quello del Calcio (1,00 Å), e tende quindi a sostituirlo nei reticoli cristallini dei minerali comuni (e.g. calcite, feldspati) delle rocce contenenti Ca. Diversamente il Rb (raggio ionico di 1,52 Å) ha affinità geochemica con il K (raggio ionico di 1,38 Å), e quindi i processi petrogenetici sia di ambiente sedimentario che metamorfico e igneo tendono a formare minerali e rocce con contenuti di Rb e Sr nettamente distinti tra loro. Queste caratteristiche hanno fatto sì che la sistematica isotopica Rb-Sr potesse essere usata sia come *orologio geologico* per la datazione assoluta delle rocce, che come tracciante petrogenetico (Fig. 1.12), dal momento che

ciascuna roccia presente sul nostro pianeta possiede un rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ caratteristico (e.g., Faure, 1986; Dickin, 2003).

Ogni substrato pedogenetico su cui è impiantata una vigna, generalmente, possiede il proprio rapporto Rb/Sr e quindi il suo caratteristico rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Un suolo generato da un substrato ricco di frammenti di rocce granitiche, ad esempio, sarà caratterizzato da un rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ generalmente $>0,710$, a causa dell'elevato rapporto Rb/Sr del granito, che nel tempo ha determinato un'alta produzione di ^{87}Sr radiogenico. Viceversa, suoli impostati su un substrato ricco di frammenti di rocce basaltiche e rocce sedimentarie carbonatiche - caratterizzate da bassi rapporti Rb/Sr - possiedono rapporti isotopici $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0,710$. Di conseguenza il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ finisce per essere estremamente variabile nei diversi suoli e costituisce un elemento distintivo per un determinato appezzamento di terreno. Questo rapporto isotopico potrebbe rappresentare una vera e propria *impronta digitale* del prodotto agroalimentare rispetto alla sua provenienza e definire in maniera univoca il suo comprensorio di provenienza.

La composizione isotopica dello Sr delle uve è acquisita attraverso l'assorbimento di Sr, presente nei suoli in quantità dell'ordine delle ppm [mg/kg], dalle radici della vite nei suoli, e quindi dal substrato pedogenetico da cui si è formato il suolo (Stewart et al., 1998). In teoria, uve da differenti microaree all'interno di una stessa zona climatica possiedono $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ simili, ma possono avere differenti composizioni isotopiche dello $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in funzione delle litologie del substrato da cui si sono formati i suoli delle vigne (e.g., Fortunato et al., 2004; Kelly et al., 2005). La riprova di questo ragionamento teorico è fornita dalla composizione isotopica delle uve di una determinata area che mostrano valori del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ simili, se non identici, a quelli del substrato pedogenetico. Come già studiato in letteratura e come approfondito anche all'interno di questo lavoro, il processo tecnologico di vinificazione non fraziona gli isotopi degli elementi pesanti quali lo Sr (e.g., Capo et al., 1998; Stewart et al., 1998), la determinazione del rapporto isotopico dello Sr nei vini ha tutte le potenzialità per rappresentare uno strumento efficace per la definizione di autenticità e quindi di certificazione di provenienza geografica. Questo è un metodo più semplice, speditivo e affidabile dell'analisi multivariata multielementare.

La letteratura scientifica a disposizione è attualmente limitata ma confortante per la correttezza dei concetti appena espressi. In campo enologico i primi studi che hanno preso in considerazione i valori del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ come possibile tracciante geografico sono stati effettuati negli anni '90 in Germania e in Francia (e.g., Horn et al. 1993; Lancelot et al. 1999). Questi studi mostrano l'esistenza di una stretta correlazione tra i rapporti isotopici $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ delle uve, dei vini e delle rocce dei loro substrati per vini tedeschi e francesi. Almeida & Vasconcelos (2004) lo hanno confermato per i vini portoghesi. Pertanto la composizione isotopica degli elementi di importanza geologica, che si ritrovano all'interno della matrice inorganica dei prodotti, derivata dal frazionamento radiogenico naturale rappresenta un importante “marker” per la tracciabilità geologica dei prodotti della filiera dell'agroalimentare. I primi risultati scientifici riguardo alla composizione isotopica dello Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) nei vini mostra come effettivamente essa sia legata in maniera netta ed efficace al substrato della vigna di produzione (e.g., Barbaste et al., 2002; Mihallievich et al., 2004), e quindi la determinazione di questo parametro isotopico può ragionevolmente rappresentare un nuovo e tecnologicamente avanzato strumento scientifico per la definizione della rintracciabilità geografica del vino (Almeida & Vasconcelos, 2001).

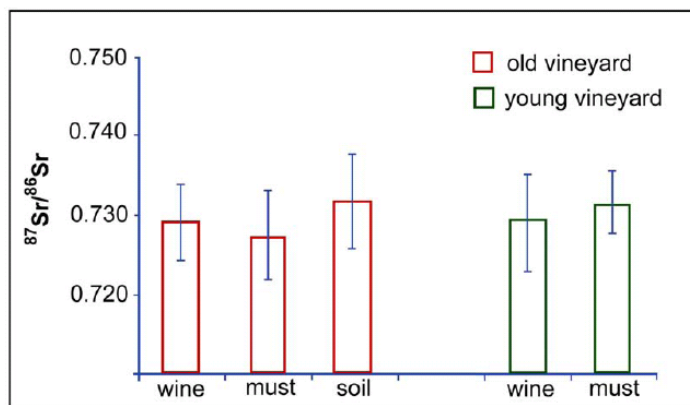


Figura. 1.13 Valori del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ misurati su suolo, mosto e vini del distretto di Douro in Portogallo (da Bollati, 2011, ridisegnata da Almeida & Vasconcelos, 2003).

Ulteriori studi scientifici si sono concentrati soprattutto sulla parte metodologica, ed in particolare sulla verifica sperimentale che non si abbia frazionamento del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ durante il processo di vinificazione (Almeida & Vasconcelos, 2001 Fig. 1.13). I risultati sono stati molto incoraggianti; gli studi realizzati sui vini tedeschi (Horn et al., 1998), francesi (Lancelot et al., 1999; Barbaste et al., 2002), portoghesi (Almeida & Vasconcelos 2001) e italiani (Boari et al., 2008) evidenziano che i valori del

rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ rimangono costanti lungo il processo di vinificazione e derivano in maniera diretta dal substrato su cui è situata la vigna. Pertanto ogni vigneto presenta un rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ caratteristico rispetto alla sua provenienza geografica, e potrebbe quindi essere uno strumento per la definizione dell'autenticità di un prodotto agro-alimentare.

		NIST SRM987	2 RSD%		n	normalising factor	propagated error
Recommended Thirlwall (1991)	TIMS	0.710248	0.0015	long term	214		
This paper	TIMS	0.710248	0.0023	long term	173	none	none
Almeida et al. 2001	ICP-MS	0.721	0.6000	short term		0.9851	± 0.0059
Almeida et al. 2004	ICP-MS	0.721	0.8000	long term		0.9851	± 0.0079
Barbaste et al. 2002	ICP-SF- MC-MS	0.71020	0.0282	?	?	1.0001	± 0.00028
Di Paola-Naranjo et al. 2011	TIMS	0.71008	0.0732	short term	50	1.0002	± 0.00073

Tabella 1.2. metodi di analisi e relativi errori di misura per analisi su vini in studi sperimentali della letteratura scientifica confrontati con i valori dello standard e gli errori suggeriti da Thirlwall (1991) ed ottenuti nel presente lavoro di tesi.

Nonostante ciò gli studi sperimentali effettuati fino ad oggi hanno utilizzato metodiche analitiche per la determinazione degli isotopi dello Sr variabili dalla spettrometria solida ad ionizzazione termica (TIMS; e.g., Horn et al., 1993; Boari et al., 2008; Di Paola-Naranjo et al., 2011) a spettrometria di massa con sorgente al plasma (ICP-MS; e.g., Barbaste et al., 2001; Almeida and Vasconcelos, 2003, 2004; Hölzl et al., 2004; Mihaljevič et al., 2006; Vorster et al., 2010), ma in tutti i casi, a parte Boari et al. (2008) la precisione strumentale e l'errore analitico sono talmente elevati da coprire gran parte dello spettro di valori isotopici delle rocce presenti sul pianeta Terra (Tab 1.2). Ciò è ascrivibile principalmente ad una serie di fattori sperimentali ed analitici che competono con 1) mancata separazione cromatografica dello Sr dal Rb del campione; 2) utilizzo di valori di normalizzazione per il frazionamento isotopico non aggiornati; 3) utilizzo di metodiche di analisi “statiche” piuttosto che dinamiche. Questi fattori non permettono l'utilizzo della banca dati geologica per poter confrontare i valori ottenuti sui vini con quelli delle rocce presenti nei substrati delle vigne. Ciò rende il valore isotopico dello Sr ottenuto sui vini affetto da una variabilità intrinseca e casuale che non permette il suo utilizzo per la validazione geografica nemmeno attraverso l'abbinamento del contenuto in lantanidi dei vini e successivamente ad un trattamento statistico multivariato (e.g., Di

Paola-Naranjo et al., 2011; Sivistri et al., 2013), dal momento che l'errore analitico è talmente elevato da coprire le variazioni possibili a livello naturale.

In considerazione di quanto sopra esposto nel presente studio ci siamo per prima cosa prefissati di definire un protocollo analitico per materiali organici, e soprattutto per vini, mosti, uva, linfa della vite, radici, e suoli con livelli di qualità analitica comparabili a quelli effettuati su campioni di natura geologica (20 ppm). Una precisione paragonabile a quella ottenuta negli studi a carattere geologico permette di poter sfruttare la caratteristica che gli isotopi radiogenici degli elementi pesanti possiedono, e cioè di non esser frazionati né dai processi bio-vegetativi né dal processo di trasformazione dell'uva in vino (vinificazione), fornendo così un parametro unico che legghi in maniera semplice ed indissolubile i vini al proprio territorio. Inoltre, una metodica analitica che fornisca dati comparabili qualitativamente a quelli geologici permette di usare questi ultimi presenti oggi in abbondanza nella letteratura scientifica (e.g., Faure, 1998) come valori di riferimento iniziali per un determinato territorio di produzione.

Questo primo obiettivo, non appare a prima vista insormontabile dal momento che questi livelli di incertezza analitica così elevata non sono osservati nelle applicazioni della geochimica isotopica ad altre scienze quali l'archeologia, la forensica, l'ambientale, etc. (e.g., Åberg et al., 1998; Banner et al., 1994; Beard & Johnson, 2000; Bentley, 2006; Capo et al., 1998; Degryse et al., 2006; Evans et al., 2004; Kennedy et al., 2011; Tommasini et al., 2000; Vorkelius et al., 2010).

Una volta ottenuto un protocollo di analisi isotopica su suoli, linfe, uve, mosti e vini comparabile a quello delle rocce si è effettuata una sperimentazione analitica a livelli diversi di approfondimento del problema della validazione geografica. Nella prima fase abbiamo applicato il metodo analitico a vini in bottiglia certificati (IGT, DOC E DOCG) di quattro diverse regioni italiane, ma provenienti da un campionamento casuale da scaffale di enoteche commerciali; nella seconda fase ci siamo focalizzati su una singola area di produzione del vino caratterizzata da due differenti substrati geologici per cercare di comprendere la loro influenza sulla composizione isotopica della filiera vitivinicola analizzando rocce, suoli, uve, succhi di frutta (mosto prima dell'aggiunta dei lieviti), e mosti a fermentazione inoltrata e vini, in maniera da valutare puntualmente la

conservazione del rapporto isotopico dello Sr durante il processo della filera enologica dalla produzione delle uve alla vinificazione; la terza fase sperimentale è stata condotta su di un arco temporale triennale in un vigneto sperimentale di Brolio (SI), dell'Azienda "Barone Ricasoli" S.p.A., caratterizzato da un substrato sedimentario prevalentemente di origine siliciclastica ma soprattutto disposto su di un territorio collinare con esposizioni all'insolazione, ruscellamento, e rilievi differenti in maniera da verificare l'influenza del territorio e delle caratteristiche di produzione dell'uva nel vigneto sui rapporti isotopici dello Sr analizzando in questo caso rocce, suoli (a diversi livelli di profondità), radici, linfe, bacche, e vini provenienti da microvinificazioni sperimentali.