

Capitolo 2

Protocollo per la determinazione dei rapporti isotopici $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ad elevata precisione ed accuratezza in materiali della filiera agroalimentare: suoli, uve, mosti e vini.

2.1 Introduzione

La certificazione di autenticità e di origine dei prodotti alimentari sta diventando un argomento che sta acquisendo importanza soprattutto per quanto riguarda la prevenzione del consumatore dalle frodi. Salute e sicurezza dei prodotti della filiera agroalimentare stanno quindi guadagnando la necessaria considerazione nella legislazione nazionale e comunitaria. I vini non fanno eccezione, e le leggi che riguardano la denominazione per origine geografica sono oramai in vigore da tempo. E' importante notare che in molti casi i limiti geografici delle zone di produzione del vino spesso corrispondono ai confini delle specifiche caratteristiche geologiche e geomorfologiche. Accanto alle varietà di cultivar e di pratica enologica, il clima, il tipo di suolo, la natura geologica del substrato e la geomorfologia dell'area di produzione ("*terroir*") hanno un ruolo importante anche nell'acquisizione degli standard qualitativi dei vini, così come per la definizione delle loro caratteristiche organolettiche e sensoriali (e.g., Salette et al., 1998; Haynes, 1999; Wilson, 2001; Jones et al., 2004; Van Leeuwen & Seguin, 2006)

La sfida che gli scienziati sono chiamati ad affrontare è quello di stabilire i parametri univoci per identificare il "*terroir*" in cui si producono i vini in maniera univoca, in maniera da poter garantire al consumatore la provenienza geografica di produzione. In accordo alla legislazione comunitaria vengono attualmente eseguite analisi chimiche di routine per l'identificazione di possibili adulterazioni, e su di un numero selezionato di produttori vengono determinate annualmente le composizioni degli isotopi stabili degli elementi leggeri (es. δD , $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$), per definire così una banca dati di riferimento per l'eventuale certificazione di provenienza delle uve nei casi che si innescino delle controversie sull'origine dei vini a livello comunitario. Nonostante che questo protocollo sia in vigore da alcuni anni lascia un livello di indeterminatezza ampio a causa soprattutto

delle numerose variabili che entrano in gioco nella determinazione del rapporto isotopico degli elementi leggeri (vedi § 1.4.1).

La determinazione degli isotopi radiogenici dello Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) potrebbe rappresentare un approccio più semplice e sicuro per la tracciabilità geografica dei vini e per la definizione della geologia del loro “terroir” di riferimento (Horn, 1993; Almeida & Vasconcelos, 2003; Boari et al., 2008) . Lo Sr viene infatti catturato dalle radici della vite durante il processo di acquisizione dei nutrienti della pianta dal suolo, e viene rilasciato in maniera differenziale dalla rocce che costituiscono il substrato su cui si è impiantato il suolo. Il frazionamento dell'elemento non causa però frazionamento del rapporto isotopico avvenendo questo in condizioni di elevata temperatura o a causa del tempo (Faure & Powell, 1972; Faure, 1977; Jäger & Hunziker, 1979). L'uso dei rapporti isotopici di alcuni elementi in tracce pesanti (Sr , Nd , Pb) è uno strumento di provata efficacia in geologia, geochimica, e cosmochimica per la datazione e la tracciabilità dell'origine delle rocce e dei minerali (Faure, 1998; Dickin, 2005). Inoltre la conoscenza consolidata dei rapporti isotopici di Sr, Nd e Pb nelle rocce, negli ultimi decenni ha rappresentato un fattore determinante per l'applicazione con successo della geologia isotopica ad un numero crescente di problematiche in campo ambientale, archeologico, forensico, medico, ed alimentare (e.g., Åberg et al., 1998; Almeida and Vasconcelos, 2003, 2004; Banner et al., 1994; Beard & Johnson, 2000; Bentley, 2006; Capo et al., 1998; Degryse et al., 2006; Evans et al., 2004; Hölzl et al., 2004; Horn et al., 1993, 1998; Kelly et al. 2005; Kennedy et al., 2011; Rummel et al., 2010; Tommasini et al., 2000; Vorkelius et al., 2010).

Uve provenienti da regioni diverse all'interno della stessa zona climatica potrebbero avere δD e $\delta^{18}\text{O}$ simili ma gli isotopi dello Sr potrebbero essere anche molto diversi tra loro essendo questi ultimi legati al substrato geo-pedologico della vigna. I rapporti $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ hanno il potenziale di fornire un ulteriore livello di risoluzione geografica di alta qualità.

Studi preliminari hanno mostrato l'esistenza di un certo grado di variazione isotopica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) in vini provenienti da aree di produzione diverse (e.g., Horn et al., 1993, 1998; Barbaste et al., 2001; Mihaljevič et al., 2006; Boari et al., 2008; Malheiro et al., 2009; Vorster et al., 2010; Di Paola-Naranjo et al., 2011). Nonostante questi dati pubblicati , l'utilizzo degli isotopi radiogenici di interesse geologico è lontano dall'essere un metodo

consolidato per tracciare e certificare la provenienza geografica del vino. Infatti, ad oggi i pochissimi dati di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sui vini pubblicati mostrano una grande incertezza analitica, con valori dell'errore variabile da 50 a 366 ppm per le analisi effettuate con il TIMS, e da 140 a 2770 ppm per quelle realizzate con ICP-MS (vedi Tab 1.2 e § 1.4.2). Questi livelli di incertezza analitica sono lontani da quelli in genere richiesti ed ottenuti per le analisi comunemente realizzate in ambito geologico (Thirlwall, 1991, 2000, 2002) e non permettono di discriminare tra la maggior parte delle litologie e pedologie terrestri. I livelli di incertezza dichiarati dagli analisti del vino coprono l'intero spettro dei calcari di qualsiasi età e tutte le rocce vulcaniche di origine mantellica di età inferiore al milione di anni, prevenendo così un'analisi comparata tra vini e la maggior parte dei terreni su cui sono impiantate le vigne nel territorio italiano ad esempio. Inoltre questo livello di incertezza pregiudica anche la valutazione sperimentale pubblicata sulla conservazione del rapporto isotopico dello Sr durante il processo di vinificazione (Almeida & Vasconcelos, 2003, 2004), perché i margini di incertezza sono molto inferiori alla precisione attesa, si rende quindi necessario, una volta messo a punto un nuovo protocollo di purificazione dello Sr in matrici organiche e di analisi isotopica sui vini di definire o meno l'eventuale conservazione del rapporto isotopico dello Sr lungo tutta la filiera vitivinicola, dalla roccia e dal suolo fino al vino attraverso linfa, mosti e uve. Inoltre, ad oggi è assente un qualsiasi lavoro scientifico che mostri come il rapporto isotopico dello Sr nei vini di una data azienda vinicola si conserva uguale a se stesso indipendentemente dall'annata di vendemmia. Quindi si procederà alla verifica sperimentale di questo argomento.

Pertanto nel presente capitolo verrà riportato il protocollo analitico per la determinazione dello Sr in tutti i prodotti della filiera vitivinicola su livelli di incertezza analitica comparabili a quelli ottenuti su materiali geologici (~ 20 ppm). In aggiunta abbiamo analizzato lo $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nei vini provenienti da quattro zone di produzione diverse nella penisola italiana, dalla Toscana alla Basilicata, talvolta analizzando lo stesso vino prodotto con uve di vendemmie diverse. I vini imbottigliati sono tutti certificati per l'origine (IGT, DOC e DOCG) e provengono dal normale circuito commerciale, in maniera da avere una prima verifica sull'attendibilità del metodo di validazione geografica proposto.

2.2 Metodo di separazione ed analisi isotopica dello Sr in materiali organici

L'analisi dei vini è stata suddivisa in due fasi, una prima fase di indagine e di messa a punto del metodo e una seconda fase analitica vera e propria sui campioni raccolti.

Il nuovo protocollo è stato messo a punto sviluppando la metodica di purificazione dello Sr ed analisi della sua composizione isotopica da Boari et al. (2008). La nuova calibrazione del protocollo è avvenuta attraverso l'analisi di un set di nove campioni di microvinificazioni provenienti dalle vigne di Brolio dell'Azienda vitivinicola "Barone Ricasoli, s.p.a."

Preliminarmente da ciascun campione è stata prelevata un'aliquota pari a 5 ml di vino e su di essa è stata effettuata un'analisi per Spettrofotometria di Assorbimento Atomico (AAS), presso il laboratorio del Dipartimento di Scienze della Terra di Firenze, per la determinazione del contenuto di Sr. Ciò è stato necessario al fine di conoscere l'esatta concentrazione dell'elemento di interesse in ogni vino prodotto, dato essenziale per la successiva analisi isotopica.

I risultati ottenuti hanno fornito valori variabili da 0.131 a 0.286 mg/l (ppm), dal momento che tale determinazione è stata effettuata sul campione di vino tale e quale, considerando l'effetto matrice (che sovrastima la lettura di un 10-20 %), si calcola un contenuto effettivo di Sr compreso tra 0.1 e 0.2 ppm.

2.2.1 purificazione dello Sr dalla matrice organica ed inorganica del vino

La preparazione dei campioni organici per l'analisi isotopica è stata effettuata presso il laboratorio chimico ad elevata pulizia del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università degli Studi di Firenze. Il laboratorio è posto in una serie di locali protetti attraverso un sistema di areazione forzata e filtrata che permette di poter operare in un ambiente generale in "Classe 1000", cioè con un massimo di 1000 particelle per m³ d'aria. All'interno del laboratorio una serie di cappe e banchi di lavoro a flusso laminare permettono di svolgere le operazioni di digestione e purificazione del campione in ambienti a purezza superiore (classe 100). Per mantenere livelli di contaminazioni contenuti sono stati, inoltre, utilizzati reagenti chimici ad elevata purezza ed acqua deionizzata MilliQ water (18.2 MΩcm-1).

L'aliquota di vino è stata pertanto trattata in modo tale da ridurla in una forma opportuna da poter essere inserita nelle colonne cromatografiche per la selezione dell'elemento. La parte principale è rappresentata dalla distruzione della frazione organica del campione. Sulla base dei contenuti di Sr ottenuti è stato deciso di evaporare un'aliquota pari a 5 ml di vino, che sono stati prelevati da ogni campione. Ogni aliquota prelevata è stata messa in beakers in teflon da 15 ml posti ad evaporare su una piastra riscaldante ad una temperatura di 90°C, al di sotto di una apposita gabbia a flusso laminare in modo da evitare ogni tipo di contaminazione del campione. Al residuo secco (di colore rosso scuro e aspetto traslucido) sono stati aggiunti 3 ml di H₂O₂ 30 vol.% UpA, cioè di qualità ultrapura, con presenza di impurezze dell'ordine dei ppb, in particolare lo Sr < 1 ppb, ogni beakers è stato accuratamente chiuso e lasciato a freddo per circa 24 ore.

La soluzione si colora di rosso-giallo oca scuro, questa colorazione è legata alla presenza di sostanza organica nella soluzione e rappresenta un indicatore per capire se l'attacco è realmente efficiente. All'apertura dei beakers fuoriescono abbondanti fumi di colore oca, indicativi della presenza di materia organica. I campioni sono stati successivamente di nuovo portati a secco sulla piastra scaldante ad una temperatura di 90-100°C. Ad evaporazione avvenuta il nuovo residuo secco si presenta giallo-arancio, traslucido. Il passaggio in H₂O₂ 30 vol. %, UpA, è stato ripetuto una seconda volta, seguendo le stesse modalità. Ciò è fatto per assicurare un'effettiva distruzione della parte organica, rinnovando il reagente in modo da evitarne la perdita di efficacia nel tempo. Questa fase viene fatta a freddo in quanto l'acqua ossigenata si deossigena a una temperatura superiore ai 40°C perdendo la funzione ossidante. Dopo il secondo passaggio la soluzione assume una colorazione più chiara, giallo-chiaro, per alcuni campioni, incolore per altri; i fumi che fuoriescono al momento dell'apertura appaiono di colore, giallo o giallo-chiaro. Nel corso dell'evaporazione a 80-90°C, i campioni che mostravano una colorazione più gialla si schiariscono progressivamente, diventando incolori come gli altri. Dopo la seconda evaporazione il residuo secco appare come una crosta biancastra sul fondo dei beakers. Al residuo secco sono stati aggiunti 2 ml di HNO₃ concentrato 65 peso% UpA, per eliminare definitivamente la parte inorganica residua, i beakers, accuratamente chiusi, vengono posti sulla piastra a 170°C per 24 ore. Dopo qualche ora di riscaldamento la soluzione nei diversi campioni assume una colorazione giallo-arancio più o meno intensa.

Circa a metà del tempo prestabilito ogni singolo beakers è stato aperto per lasciare defluire i fumi (ora di colore giallo chiaro). La soluzione a questo punto appare trasparente per quasi tutti i campioni, solo alcuni sono leggermente gialli, e anche i fumi emessi appaiono più chiari. Al termine dell'evaporazione il residuo secco appare bianco. Anche il passaggio in acido nitrico viene ripetuto una seconda volta con le stesse modalità.

In questa ultima fase tutti i campioni presentano una soluzione limpida e incolore e fumi chiari, nel caso in cui si osservino ancora campioni con una colorazione giallina, si possono aggiungere, nel corso dell'evaporazione, quando la soluzione è a piccolo volume, 1 ml ulteriore di HNO_3 , per eliminare definitivamente la parte organica residua (Fig. 2.1).

Il campione essiccato viene preparato per procedere al passaggio della soluzione ottenuta in specifiche colonne cromatografiche. La procedura di passaggio in colonna e quindi di diluizione del campione è stata cambiata in corso d'opera in quanto sono stati verificati dei problemi nella raccolta dello Sr. La procedura finale prevede che al campione essiccato vengano aggiunti 0,3 ml di HNO_3 3N.

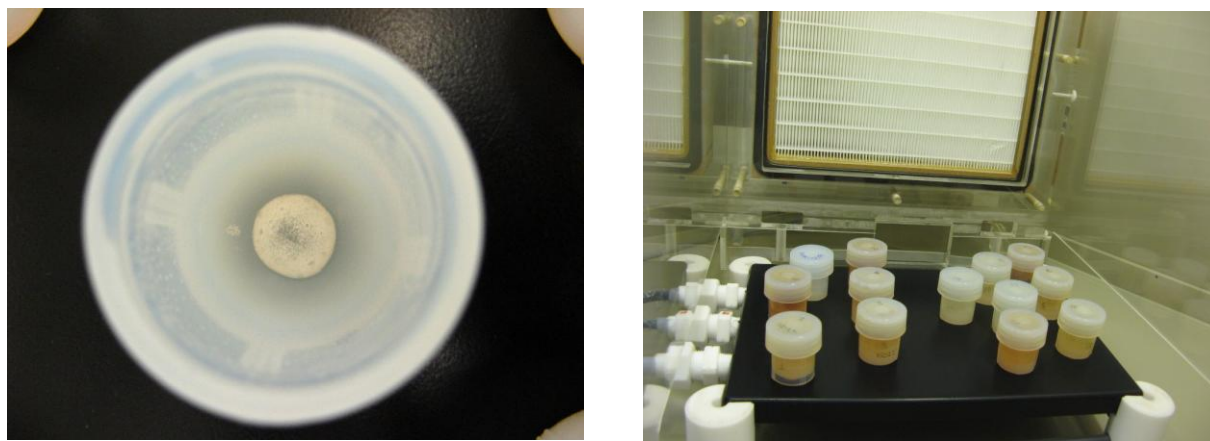


Figura. 2.1. Beakers di teflon con campione al termine e durante la fase di digestione.

Ciascuna mandata di attacchi ha previsto la realizzazione di un bianco in modo da valutare le condizioni di pulizia del laboratorio e del lavoro dell'analista. Nel nostro caso, disponendo di 10 micro-colonne, è stato realizzato un bianco ogni nove campioni in modo da averne uno per ogni sessione di separazione in colonna.



Figura 2.2. beacker di teflon posti al di sotto delle microcolonne per la separazione cromatografica dello Sr dalla matrice inorganica dei vini.

Le micro-colonne sono realizzate in quarzo ed hanno un volume pari a 150 μ l, vengono riempite con resine Sr-Spec, Eichrom®, usa e getta, fornite sotto forma di polvere, in frazione 100-150 μ m.

La preparazione delle resine per la separazione avviene aggiungendo ad una quantità opportuna di resina un'aliquota sufficiente di HNO_3 0,5 N e agitando la mistura energicamente. Dopo aver lasciato il tutto a riposo per qualche minuto si procede all'eliminazione del floccolato più fine che si concentra in superficie, e progressivamente dell'acido in eccesso. Le resine vengono sciacquate con Milli-Q, agitate, lasciate a riposo e poi private di tutta la porzione fine rimasta in superficie, solitamente sono sufficienti circa 3-4 volte. Le resine pronte vengono conservate sempre in Milli-Q fino al loro utilizzo.

L'inserimento delle resine nelle micro-colonne in quarzo (Fig. 2.1) avviene in H_2O Milli-Q, aggiungendo la resina fino a colmare il volume della colonna (circa 150 μ l).

La procedura di estrazione dello Sr dal campione totale si compone di tre fasi, una fase di pulizia delle resine poste all'interno delle colonne, una fase di eluizione del campione, volta a eliminare gli elementi indesiderati, e una fase di raccolta dell'elemento d'interesse. Ciò viene eseguito attraverso una sequenza di passaggi con aggiunte successive di quantità opportune di HNO_3 3 N e H_2O Milli-Q. Le resine utilizzate infatti possiedono la capacità di trattenere lo Sr, rilasciando gli altri elementi progressivamente, in certe condizioni di pH. Una volta fatto ciò, le condizioni di acidità vengono cambiate e lo Sr rilasciato dalle resine viene raccolto in beackers di teflon (Fig. 2.1).

L'intera procedura richiede circa 4 ore e 30 minuti. Una volta raccolto lo Sr il campione viene preparato per essere caricato all'interno dello Spettrometro di Massa a Ionizzazione Termica (TIMS), in dotazione al Dipartimento di Scienze della Terra di Firenze, e, attraverso uno specifico programma di misura e analisi, viene determinato il valore del

rapporto isotopico dell'elemento interessato. La procedura analitica, appena descritta, è stata appositamente messa a punto per i campioni di vino analizzati (Fig. 2.3).



Figura 2.3 – Alcune delle bottiglie analizzate (Per il dettaglio delle varie etichette vedi Appendice 1).

2.3 – Estrazione dello Sr biodisponibile

Per quanto riguarda l'analisi dei suoli ci siamo posti inizialmente il problema di andare ad analizzare la parte di Sr biodisponibile, cioè la parte che la pianta effettivamente va a prendere dal terreno non la quantità di Sr totale nel suolo (Fig. 2.4).

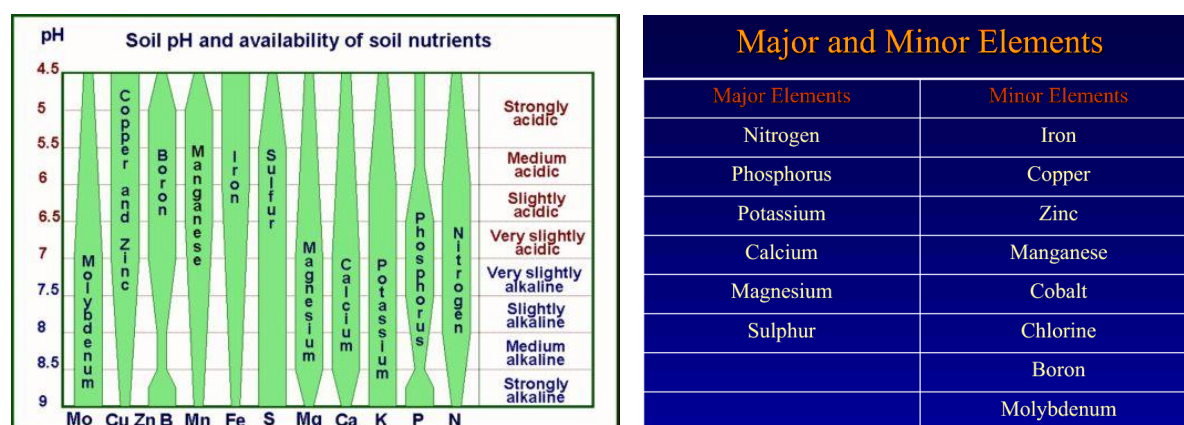


Figura 2.4 – A sinistra la disponibilità dei nutrienti del suolo in funzione del suo PH (da: <http://www.aardappelpagina.nl/>), a destra la lista dei principali nutrienti delle piante estratti dal suolo (<http://agsciencec.blogspot.it/>). Lo Sr è probabile che a causa delle sue caratteristiche chimiche segua il Ca nell'apporto dei nutrienti alla pianta.

La preparazione del campione ha previsto un'accurata omogeneizzazione della frazione di suolo, dalla quale vengono eliminate le porzioni vegetali e i ciottoli di dimensioni maggiori di 2 cm di diametro, in quanto si presume che questi giochino un ruolo minore nella cessione di Sr biodisponibile. Successivamente è stata eseguita un'inquartatura della parte omogeneizzata, al fine di ottenere un'aliquota di materiale (pari ad almeno 200g) adeguatamente rappresentativa per essere analizzata. Importante sottolineare che il suolo viene preparato dal campione prelevato tale e quale, senza alcuna selezione granulometrica o qualitativa dei diversi clasti che lo compongono, ciò viene fatto in modo da conservare le caratteristiche del mezzo in cui viene realmente a trovarsi la radice della pianta. Per ciascuna aliquota di ogni suolo campionato è stata creata una miscela, aggiungendo H₂O Milli-Q al suolo in proporzioni opportune in modo da renderlo saturo di acqua senza che questa sia in eccesso. All'interno del miscuglio ottenuto sono state inserite delle capsule contenenti apposite resine (UNIBEST, PST-1; Fig. 2.5) che hanno la capacità di simulare l'azione di assorbimento degli elementi biodisponibili delle radici.



Figura 2.5 – Resine UNIBEST

L'efficienza del processo è dipendente dal tempo di permanenza della resina all'interno del suolo. La casa produttrice assicura un risultato ottimale per tempi di contatto variabili da 1 settimana a 10 giorni. L'obiettivo di questo approccio è quello di riuscire a raccogliere e analizzare esclusivamente la frazione adsorbita da tali resine ovvero quella che effettivamente viene utilizzata dalla pianta. Questo per determinare il valore del rapporto isotopico di quella frazione di Sr che di fatto la pianta adsorbe dal suolo e plausibilmente cede al vino. Per fare ciò non è quindi tanto importante il suolo inteso come totale, bensì la porzione biodisponibile, ovvero quella porzione che la pianta riesce a prendere dal terreno. Sono state eseguite una serie di prove preliminari su un suolo appartenente al progetto "Issuovino", per verificare il tempo ottimale di contatto suolo

resina per adsorbire la maggiore quantità di elementi biodisponibili in funzione del comportamento del micro elemento Sr.

In dettaglio il suolo è stato preventivamente omogeneizzato e poi suddiviso in tre parti uguali, in modo da ottenere 200g circa di materiale. Ogni frazione è stata posizionata in un beaker e con l'aggiunta di acqua deionizzata è stata impregnata, senza però avere acqua in eccesso. All'interno di questo miscuglio sono state inserite le resine, spinte bene al centro in modo che rimangano ben ricoperte. I beaker sono stati tappati con parafilm e messi a riposo a temperatura ambiente. Allo stesso modo è stato preparato anche un bianco con sola acqua deionizzata. Sono stati fatti vari tentativi per trovare il tempo di permanenza idoneo della resina all'interno del miscuglio suolo-acqua; la prima resina è stata rimossa dopo una settimana, la seconda dopo due settimane, la terza dopo tre settimane. Per estrarle vengono prese con una pinzetta e vengono sciacquate con acqua deionizzata in modo da portare via tutto il suolo che rimane attaccato. Per far questo si inserisce la resina in un tubo da centrifuga grande abbastanza da poter contenere la capsula e si aggiungono immediatamente 20 ml circa di acido HCl 2N, la capsula deve risultare interamente immersa nell'acido, il tubo viene agitato per almeno un'ora, alternativamente si può utilizzare una vaschetta ad ultrasuoni. L'acido lisciviato viene versato in un beaker da 60 ml; l'operazione viene ripetuta per altre due volte. Tutto l'acido lisciviato ottenuto viene poi messo ad evaporare. Dall'evaporazione si ottiene una crosta sottile di materiale solido residuo di colore biancastro.

A questo punto i tre residui secchi, uno per ogni resina, sono stati opportunamente diluiti con 5 ml di HCl 5% per essere analizzati tramite spettrometria di assorbimento atomico (AAS). A causa dell'effetto matrice, dato da tutti gli altri elementi presenti, l'analisi per AAS viene effettuata con il metodo delle aggiunte che permette di leggere accuratamente la quantità di elemento cercato.

Per fare questo ogni campione diluito è stato suddiviso in 4 parti ponendo 1 ml di soluzione in ognuno dei 4 beacker di analisi, una parte viene lasciata tale e quale portando a volume a 5 ml (minimo necessario per un'analisi) con sola Milli-Q, alle altre vengono aggiunti rispettivamente 0.5ml, 1ml e 2ml di soluzione di Sr 1000 ppm, al fine di ottenere una concentrazione nota di Sr in ogni beacker (0, 1, 2, 4 ppm Sr) e infine portati a volume a 5 ml. Qui sotto vengono riportati i risultati ottenuti:

1 settimana	1.835 mg/l
2 settimana	2.073 mg/l
3 settimana	2.890 mg/l

Il valore del bianco ottenuto è stato inferiore al limite di rilevabilità.

Da questi risultati è stato deciso un tempo di lavoro ottimale di 10 giorni per ogni resina. La purificazione dello Sr è stata effettuata, anche in questo caso, attraverso l'uso di 10 micro-colonne cromatografiche in quarzo da 150 µl con resine a scambio cationico. Ogni mandata di attacchi prevede che venga realizzato anche un bianco in modo tale da poter testare le condizioni di pulizia del laboratorio e anche del lavoro dell'analista.

Parallelamente a queste operazioni una parte di suolo totale di ogni campione è stata macinata in un mortaio di agata e un'aliquota di circa 50 mg è stata sottoposta ad attacco in laboratori di chimica fine come una normale roccia.

Prima dell'attacco vero e proprio sono state aggiunte alcune gocce di HCl 6N per eliminare la possibile presenza di calcite.

Ciò al fine di avere anche un'informazione sul reservoir globale attraverso l'analisi di una parte di suolo totale.

2.4 Caricamento dei campioni di Sr estratto dai vini su filamento

La soluzione di H₂O Milli-Q ottenuta dalla separazione in colonna per ogni campione viene evaporata a temperatura non superiore ai 90°C, per prevenire eventuali effetti di dispersione; il residuo secco viene diluito, in modo da assicurare un quantità di Sr sul filamento non inferiore a 150 ng, con 1µl HNO₃ 2 N. Poi per mezzo di una micropipetta di precisione viene depositato su un filamento in Re attraverso cui viene fatta passare una corrente di circa 1 A. La corrente sviluppa il calore necessario a far essiccare lentamente la goccia sul filamento, lo Sr è in forma di nitrato e forma una sottile pellicola secca sulla superficie del filamento. Ogni filamento viene montato su di una ghiera porta-campioni, che viene posta all'interno dello Spettrometro di Massa.

2.5 Condizioni analitiche per l'analisi attraverso spettrometria di massa

Tutte le misure dei rapporti isotopici $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sono state effettuate presso il Laboratorio di Geochimica Isotopica del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università degli Studi di Firenze con uno spettrometro di massa a ionizzazione termica (TIMS).



Figura 2.6. TRITON TI della thermofisher.

Il TIMS è un strumento disegnato per separare atomi o molecole cariche sulla base della loro energia cinetica, durante il passaggio all'interno di un campo magnetico, equipaggiato con 9 collettori, o gabbie di Faraday, capaci di lavorare in modalità dinamica, ruotando la loro posizione in modo da utilizzare a rotazione un diverso amplificatore e minimizzare gli errori di calibrazione. Durante la misura lo strumento si trova in condizioni di alto vuoto (10^{-7} - 10^{-9} mbar) e di temperatura controllata (circa 36°C). Il singolo campione viene volatilizzato all'interno della camera sorgente e l'elemento in analisi trasformato in forma ionica da una corrente elettrica che scalda il filamento in Re, fino alla temperatura ottimale per la ionizzazione dell'elemento, per lo Sr siamo intorno ai 1400°C , con una corrente di intensità 3200-3400 mA. Viene creata una nuvola di ioni, successivamente accelerata all'interno di un campo magnetico e deflessa da una serie di lenti focalizzatrici in un tubo di volo in condizioni di alto vuoto (10^{-9} Pa) dove ogni traiettoria riflette una diversa massa o meglio un diverso rapporto carica/raggio, ossia un diverso isotopo (es. ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr) dell'elemento in questione. Tutto questo avviene in una fase iniziale chiamata di riscaldamento del campione che generalmente richiede 40 minuti circa. Quando si raggiunge un'intensità di circa 3.8V viene lanciata la misura vera e propria, in quanto siamo nelle condizioni ottimali per l'acquisizione del segnale, sia come intensità che come stabilità.

Questo strumento consiste principalmente in 3 parti tenute in condizioni di alto vuoto: i) una sorgente di ioni mono-energetici a carica positiva o negativa; ii) un magnete; iii) un collettore di ioni. Il campione solido viene solitamente caricato, sotto forma di nitrato dell'elemento da esaminare, su filamenti a diversa composizione (Re, W, Ta).

Il filamento su cui viene caricato il campione, detto di evaporazione, viene montato nella sorgente singolarmente (configurazione a filamento singolo) per quanto riguarda lo Sr. Nella sorgente il filamento viene riscaldato elettricamente fino a temperature sufficienti per la volatilizzazione dell'elemento in esame. Si forma così una nuvola di atomi che poi viene ionizzata dall'alta temperatura del filamento di evaporazione. Si ha quindi degli ioni che vengono accelerati da un alto voltaggio (10 kV) e collimati in un fascio tramite una serie di fenditure e di lenti elettromagnetiche, per poi entrare nel campo magnetico, generato dal magnete in modo tale che le linee del campo stesso siano perpendicolari alla direzione del fascio. Il campo magnetico deflette gli ioni in traiettorie curve, in relazione all'energia cinetica ($\frac{1}{2} mv^2$), il cui raggio sarà quindi proporzionale alla radice quadrata della massa. I diversi fasci di ioni, costituiti da ioni di uguale massa (più precisamente ad uguale energia cinetica), viaggiano poi in un tubo di volo mantenuto ad alto vuoto per minimizzare le collisioni ed arrivano al collettore (gabbia di Faraday). Il collettore è costituito di una gabbia di grafite posta alle spalle di una fenditura, ed il campo magnetico è aggiustato in modo che il singolo fascio di interesse (ed es. ^{87}Sr) sia indirizzato attraverso la fenditura ed entri nel collettore, mentre tutti gli altri fasci vadano a collidere con la placca o con il tubo di volo. All'interno del collettore il fascio di ioni viene neutralizzato da elettroni che fluiscono dalla terra verso il collettore stesso tramite una resistenza; la differenza di voltaggio generata agli estremi di questa resistenza viene poi amplificata e misurata tramite un voltmetro digitale per dare un segnale di intensità leggibile. Una importante caratteristica di questo tipo di strumento, che deve essere tenuta in considerazione, è costituita dalle condizioni a cui avviene la ionizzazione del campione e dai fenomeni di frazionamento isotopico che ne conseguono. Infatti il processo di evaporazione e ionizzazione del campione sul filamento richiede la rottura di legami chimici la cui forza è dipendente dalla massa. La differenza nell'energia di legame tra due isotopi dello stesso elemento, implica che il legame chimico dell'isotopo più leggero sia più debole di quello dell'isotopo più pesante, e quindi che l'isotopo più

leggero sia rilasciato dal filamento più facilmente, producendo frazionamento isotopico. Il campione è caricato sul filamento in una quantità finita, quindi la composizione isotopica complessiva del campione evaporato risulterà in un eccesso iniziale dell'isotopo più leggero, per poi diventare progressivamente più pesante, una volta che il campione sul filamento inizia a consumarsi. Questo effetto è stato largamente studiato e diverse teorie sono state sviluppate per descrivere l'andamento del frazionamento isotopico durante le misure su spettrometri di massa di questo tipo (e.g., Wasserburg et al., 1981; Thirwall, 1991). Per correggere i dati dall'influenza di questo frazionamento isotopico, che può produrre errori fino all'1% sui rapporti isotopici misurati, sono stati proposte diversi tipi di correzione (legge lineare, legge di potenza, legge esponenziale). Lo spettrometro di massa usato per questo studio è uno spettrometro multicollettore di ultima generazione progettato per operare in controllo remoto (tramite computer) sia con ioni positivi che negativi. Questo strumento è equipaggiato con 9 gabbie di Faraday, 8 delle quali possono essere posizionate liberamente, tramite controllo remoto ad alta precisione, in modo da raccogliere contemporaneamente 9 masse diverse. Una caratteristica peculiare di questo strumento è la presenza di una "Zoom Optics", costituita da lenti elettromagnetiche poste prima e dopo il magnete principale, che permettono di collimare il segnale in modo da ottenere una forma ottimale ed un perfetto allineamento dei fasci delle masse misurate nelle diverse gabbie di Faraday. Il segnale raccolto da ogni singola gabbia di Faraday è raccolto da una serie di amplificatori posti in un ambiente climatizzato e sottovuoto. Un'ulteriore innovazione di questo strumento è l'assenza di una connessione fissa tra gabbie di Faraday ed amplificatori; l'assegnazione di un amplificatore ad una determinata gabbia di Faraday può essere variato durante la misura alla termine di ogni gruppo di raccolta di letture (blocco), così che tutte le gabbie di Faraday possano utilizzare a rotazione tutti gli amplificatori (Virtual Amplifier), in modo da minimizzare errori nella calibrazione del gain (differenza tra le diverse risposte del sistema gabbia/amplificatore al segnale) e da minimizzare la propagazione dell'errore.

2.5.1 Misura dei rapporti isotopici dello Sr

I campioni, una volta attaccati in laboratorio, vengono successivamente caricati su un filamento di Re per essere montati sulla torretta porta-campioni dello spettrometro e quindi misurati. Per le misure dei rapporti isotopici dello Sr, il campione è stato diluito

opportunamente in HNO_3 (10 wt.%) in modo da portare $\sim 150\text{ng}$ di Sr sul filamento, con una carica di $1\mu\text{l}$ di soluzione. Per stabilizzare la ionizzazione dello Sr e limitare il frazionamento il campione è stato caricato assieme ad uguali quantità ($1\mu\text{l}$) di cloruro di Tantalio (TaCl_5) ed acido fosforico ($\text{H}_3\text{PO}_4 \sim 3\%$). Per le misure dello Sr sono stati utilizzati filamenti singoli, che, riscaldati a $\sim 1500^\circ\text{C}$ (3.2-3.4 A), risultano in un segnale di circa 3.5-4.0 V per l'isotopo più abbondante (^{88}Sr). Per lo Sr viene usato per controllo lo standard internazionale NIST SRM 987. Le misure dei rapporti isotopici di Sr vengono effettuate in modalità multidinamica (o tripla). Al contrario della misura statica, la misura dinamica consiste nell'effettuare salti di massa ovvero di predisporre più configurazioni, in ognuna delle quali una massa diversa è stata raccolta nella gabbia di Faraday centrale. In ognuna delle diverse configurazioni vengono misurati diversi rapporti simultanei. Il metodo dinamico, richiede misure più lunghe e presenta problemi relativi all'allineamento delle gabbie nei diversi salti. Tuttavia questo metodo permette di cancellare la differenza nell'efficienza delle diverse gabbie di Faraday (cup bias), oltre al gain tra i diversi amplificatori, effettuando misure incrociate in cui le differenze relative tra i collettori si elidono a vicenda; ; in questo metodo non è dunque necessaria la rotazione degli amplificatori (Virtual Amplifier). Il problema dell'allineamento dei collettori è risolto nel Finnigan Triton-Ti® dalla presenza della Zoom Optics. Nella messa a punto della configurazione da utilizzare per la raccolta dei diversi segnali, le gabbie vengono allineate, tramite controllo remoto, in una configurazione principale, detto Main, in modo che i picchi dei diversi segnali risultino perfettamente allineati. Negli altri salti, data l'impossibilità di variare ulteriormente la posizione dei collettori, l'allineamento delle gabbie è ottenuto grazie alla presenza della Zoom Optics.

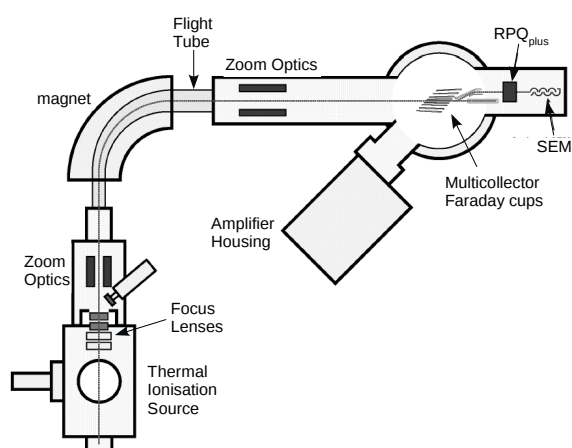


Figura 2.7 Schema della Spettrometro di massa ThermoFischer del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università degli Studi di Firenze.

La configurazione usata per la misura dei rapporti isotopici dello Sr, è la seguente:

Gabbia	L4	L3	L2	L1	C(Far)	H1	H2	H3	H4
Salto 1				^{85}Rb	^{86}Sr	^{87}Sr	^{88}Sr		
Main(2)		^{84}Sr	^{85}Rb	^{86}Sr	^{87}Sr		^{88}Sr		
jump3			^{86}Sr	^{87}Sr	^{88}Sr				

$$\left[\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right]_{1-2} = \sqrt{\left[\frac{^{87}\text{Sr}_{\text{H1}}}{^{86}\text{Sr}_{\text{C}}} \right]_1 \cdot \left[\frac{^{87}\text{Sr}_{\text{C}}}{^{88}\text{Sr}_{\text{H1}}} \right]_2 \cdot \left[\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right]_N}$$

$$\left[\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right]_{2-3} = \sqrt{\left[\frac{^{87}\text{Sr}_{\text{C}}}{^{86}\text{Sr}_{\text{L1}}} \right]_2 \cdot \left[\frac{^{87}\text{Sr}_{\text{L1}}}{^{88}\text{Sr}_{\text{C}}} \right]_3 \cdot \left[\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right]_N}$$

Questa configurazione permette di misurare per ogni salto diversi rapporti, dai quali è possibile ricavare due valori del rapporto isotopico dello Sr, detti doppi, come vediamo nelle formule riportate sopra. I pedici dei singoli isotopi indicano i collettori sui quali sono misurati, quelli fuori della parentesi indicano il salto nel quale sono misurati e il rapporto $[^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}]_N$ è il valore naturale (8.375209). I valori così calcolati eliminano le differenze relative tra i collettori e contemporaneamente apportano una correzione lineare al rapporto: infatti i due termini $(1+\epsilon)$, necessari per la correzione lineare si eliminano a vicenda nei primi due termini sotto radice. Poiché si è scelto di applicare una correzione esponenziale, che meglio descrive e corregge il comportamento dei rapporti al variare del frazionamento, questi rapporti devono essere in un primo momento riportati a valori scorretti e successivamente ricorretti tramite la legge esponenziale. Per fare questo si calcola, utilizzando il valore $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ misurato nella configurazione centrale, il fattore di correzione lineare (ϵ), e si applica per eliminare l'effetto della correzione lineare sui rapporti. Anche la correzione esponenziale viene calcolata utilizzando lo stesso rapporto. La media geometrica dei due doppi corretti esponenzialmente costituisce la misura del cosiddetto Sr-triplo (Thirwall, 1991). Le misure del rapporto $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e del rapporto $^{85}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, per la correzione dell'interferenza eventuale del Rb, vengono misurati staticamente sul secondo salto (Main), che rappresenta il salto principale sul quale non è stata applicata Zoom Optics. Si deve specificare che anche il software associato al Finnigan Triton-Ti[®] presenta un programma di calcolo automatico in configurazione

multi-dinamica per i rapporti dello Sr. Ogni analisi, è costituita da 120 rapporti, divisi in 6 blocchi di 20 misure ciascuno. Una misura della baseline viene effettuata all'inizio di ogni blocco; un peakcenter su ciascuna delle masse centrali dei tre salti è previsto all'inizio di ogni misura; la focalizzazione delle lenti e l'ottimizzazione del segnale è effettuata durante il riscaldamento. Il tempo totale dell'analisi è di circa 80 minuti. Il riscaldamento è di circa 35 minuti per lo Sr.

Vengono effettuate 120 misure, organizzate in 6 blocchi da 20 misure ciascuno, ogni misura è data da tre letture distinte. La fase di misura dura complessivamente 1 ora e 20 minuti circa e prevede anche una messa a fuoco intermedia per mantenere il segnale ottimo per tutto il corso dell'analisi. Per ogni singolo campione sono quindi necessarie nel complesso circa 2 ore di analisi. Ogni sessione giornaliera di misure è corredata da almeno una misura su uno standard internazionale per testare le condizioni di precisione, accuratezza e ripetibilità dello strumento, nel caso dello Sr si utilizza lo standard SRM987 in concentrazione 124 ppm Sr.

L'errore analitico su ogni misura è sulla sesta decimale ed è inferiore a 10 ppm (graficamente è interamente compreso nel simbolo rappresentativo). Ogni campione, dal punto di vista puramente tecnico-analitico, ha avuto un buon comportamento in misura, con segnale alto e stabile (in media 4 V di segnale per ^{88}Sr), che ha permesso una lettura di rapporti isotopici con un'ottima ripetibilità e di conseguenza un basso errore; il frazionamento circa costante per tutta la misura ha avuto valori in media $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.29 \pm 0.0059$, è stato buono sapendo che il rapporto naturale è di 8.37. Le possibili interferenze, dovute alla presenza di Rb, sono state in questo caso praticamente nulle: $^{85}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} = 0.000003$, a conferma del buon lavoro eseguito nella fase di separazione chimica in laboratorio di chimica fine.

I risultati delle misure sullo standard internazionale di riferimento rientrano pienamente negli intervalli certificati, così come i valori dei bianchi di laboratorio, che risultano inferiori al livello raccomandato (bianco < 0.1%).

Wine consortium: Aglianico
Type: DOC
Cultivar: Aglianico
Winery: La Guardiense
Locality: Guardia Sanframondi
Latitude: 41°15'06"N
Longitude: 14°34'32"E
Wine: Guardiolo
Year: 2008

analysis #	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 s.e.	Statistics	
0	0.708442	± 0.000006	Mean	0.708439
1	0.708441	± 0.000006	Standard Error	1.51626E-06
2	0.708454	± 0.000004	Median	0.708439
3	0.708439	± 0.000005	Mode	0.708439
4	0.708454	± 0.000005	Standard Deviation	8.44218E-06
5	0.708438	± 0.000006	Sample Variance	7.12705E-11
6	0.708439	± 0.000006	Kurtosis	-0.026519
7	0.708436	± 0.000006	Skewness	0.243121
8	0.708433	± 0.000005	Range	0.000032
9	0.708446	± 0.000005	Minimum	0.708423
10	0.708439	± 0.000006	Maximum	0.708455
11	0.708437	± 0.000006	Sum	21.96162
12	0.708452	± 0.000005	Count	31
13	0.708436	± 0.000006	Confidence Level (95.0%)	3.09661E-06
14	0.708455	± 0.000005		
15	0.708423	± 0.000006		
16	0.708455	± 0.000005		
17	0.708439	± 0.000006		
18	0.708439	± 0.000006		
19	0.708434	± 0.000006		
20	0.708428	± 0.000006		
21	0.708441	± 0.000006		
22	0.708438	± 0.000005		
23	0.708436	± 0.000006		
24	0.708432	± 0.000005		
25	0.708445	± 0.000005		
26	0.708434	± 0.000006		
27	0.708431	± 0.000006		
28	0.708439	± 0.000005		
29	0.708446	± 0.000005		
30	0.708423	± 0.000005		

Tabella 2.1. analisi ripetute su di uno stesso vino proveniente dalla regione dell'Aglianico Campano e statistiche (da Marchionni, 2013)

2.6 Riproducibilità esterna su campioni di vino

Durante il periodo di misura lo standard di riferimento NIST SRM987 ha mostrato un valore medio di 0.710245 con un 2 s.e. pari a 0.000016. La buona riproducibilità esterna potrebbe essere considerata non rappresentativa per i campioni di vino per la presenza di una matrice diversa tra i campioni di vino e lo standard di riferimento. Per ovviare a questo problema abbiamo preparato e misurato il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ di 31 diverse aliquote di una bottiglia di Aglianico campano dell'Azienda *Guardiolo* (Tabella 2.1). La precisione interna nelle misure replicate è stata inferiore a 10 ppm, e le statistiche dei 31 risultati mostrano una distribuzione logaritmica normale con dei parametri eccellenti: la

media, la mediana e la moda sono identiche; la precisione esterna ha un livello di confidenza del 95%, con un 2σ pari a ± 0.000017 (i.e., ± 23 ppm). Questi risultati ci danno fiducia nell'affidabilità degli isotopi dello Sr misurati nei vini e permettono di proporre alla comunità scientifica una procedura analitica, e di investigare correttamente la relazione tra vino e geologia al fine di ottenere un'informazione attendibile sulla tracciabilità del vino.

2.7 I Vini italiani e la loro tracciabilità geografica tramite isotopi dello Sr

Per verificare l'efficacia del protocollo di analisi messo a punto abbiamo selezionato 45 vini imbottigliati provenienti da quattro aree distinte distribuite nell'Italia Centro Meridionale. Le regioni vitivinicole sono state scelte in base alla quantità di dati isotopici dello Sr dei loro substrati disponibili nella letteratura specializzata a carattere geologico. Inoltre sono stati selezionati preferenzialmente delle regioni caratterizzate da vini rossi DOCG, DOC, e IGT prevalentemente derivati da uvaggi mono-cultivar. Infine abbiamo cercato di regioni da studiare in base ai terreni in cui sono impostate le vigne in maniera che fossero prevalentemente di origine vulcanica con una sola eccezione in cui si hanno terreni di origine sedimentaria per evidenziare le possibili differenze.

2.7.1 Presentazione delle regioni vitivinicole selezionate

Le regioni vinicole scelte per la prima parte di questo studio sono distribuite lungo la penisola italiana, dalla Toscana alla Basilicata (Fig.2.8): l'area del *Chianti Classico* in Toscana, quella del *Cesanese* nel Lazio meridionale, quelle del *Piediroso* e dell'*Aglianico Campano* in Campania, e quella dell'*Aglianico del Vulture* in Basilicata. Accanto a questi grandi "rossi" è stato analizzato anche l'*Ansonico del Giglio* vino proveniente dall'isola del Giglio (Toscana), si tratta di un vino bianco a produzione limitata, con viti impostate su di un substrato geologico di natura ignea intrusiva.

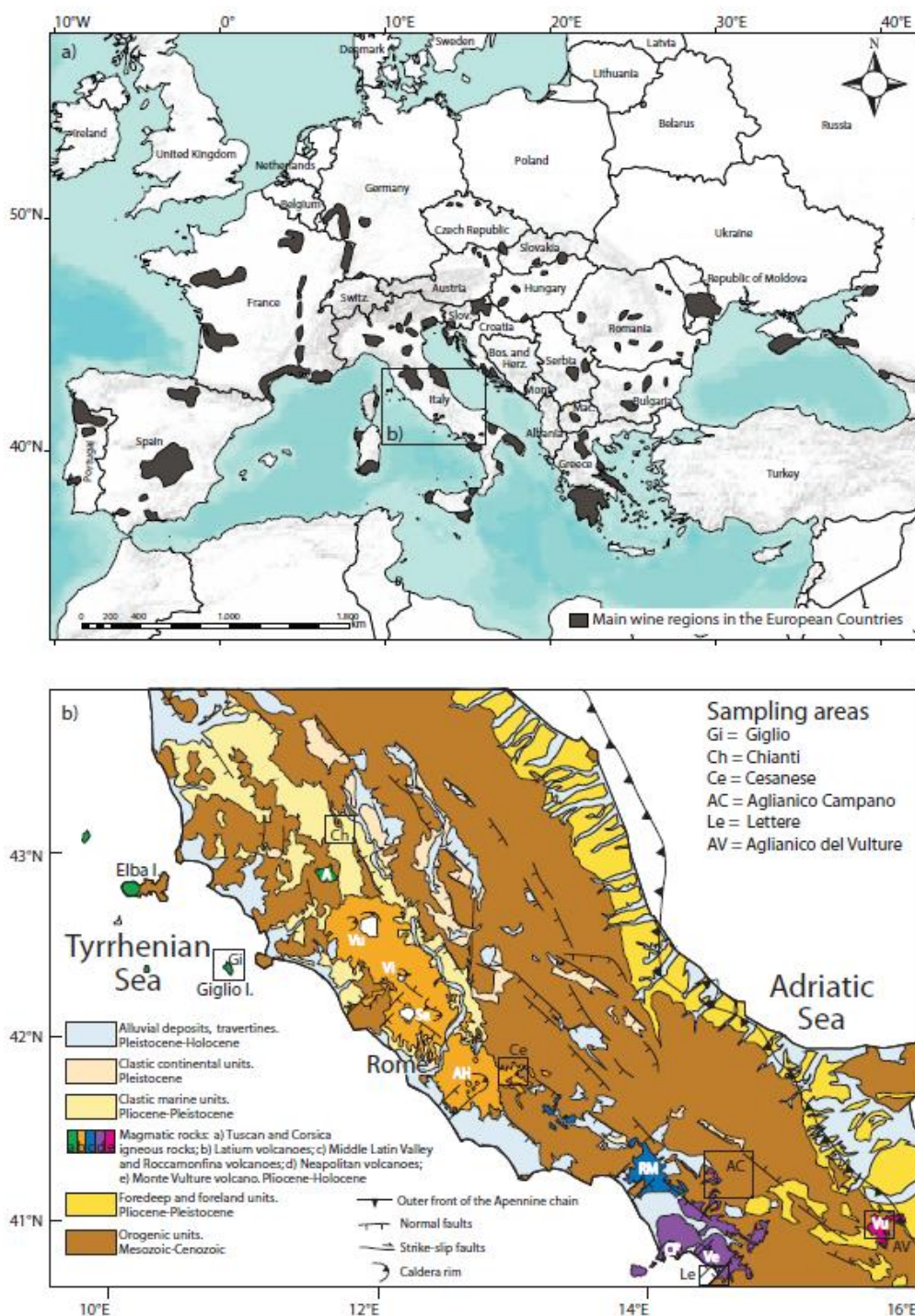


Fig. 2.8 Carta geologica schematica dell'area del riquadro della figura soprastante con riportate le cinque regioni vitivinicole selezionate per il presente studio.

I vini “Cesanese”, “Piedirosso”, e “Aglianico del Vulture” sono stati selezionati perché provengono da vigne impostate su suoli provenienti da un substrato formato da rocce vulcaniche giovani (Fig. 2.8), e quindi da un substrato con un rapporto isotopico dello Sr caratteristico che segue il generale trend decrescente da NO-SE osservato lungo la

penisola italiana (Conticelli et al., 2002, 2007, 2010a, Avanzinelli et al., 2008, 2009). Inoltre, è da segnalare che la regione vitivinicola del “*Cesanese*” è ulteriormente suddivisa in tre consorzi vitivinicoli diversi: “*Cesanese d’Affile*”, “*Cesanese del Piglio*”, e “*Cesanese d’Olevano*”.

I vini del “*Chianti Classico*”, Toscana, e dell’“*Aglianico Campano*”, Campania, sono stati selezionati ed analizzati perché la geologia del substrato delle loro vigne è formata, da rocce sedimentarie qz-feldspatiche e carbonatiche, rispettivamente, piuttosto che da rocce vulcaniche. Il vino bianco Ansonico dell’Isola del Giglio, Toscana, è stato selezionato e analizzato per avere una prima valutazione su vini con un substrato formato da rocce ignee Qz-feldspatiche (i.e., granito) sebbene la sua composizione isotopica di Sr può essere stata influenzata da additivi aggiunti durante la vinificazione essendo un vino bianco.

In un numero di casi, sono stati raccolti anche vini provenienti dalla stessa vigna ma appartenenti ad annate di vendemmia diverse per verificare il mantenimento del valore isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nel tempo e per verificare l’assenza di variazioni stagionali osservate invece nelle sistematiche con gli isotopi degli elementi leggeri (Cristoph et al., 2004).

2.7.2 Isotopi dei vini e loro relazioni con il substrato geologico

Ogni vino in commercio mostra un costante e riproducibile rapporto dello Sr indipendentemente dall’annata di vendemmia. Nel dettaglio, i vini di diverse cantine dell’area *Aglianico del Vulture* hanno diversi rapporti di Sr mostrando un’eccellente riproducibilità (150 ppm) attraverso diversi anni di vendemmia e il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ appare essere un tracciante caratteristico della cantina stessa. Lo stesso ragionamento vale per i vini *Aglianico Campano* e *Cesanese*. I soli vini che apparentemente non mostrano un rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ costante negli anni sono il *Cesanese di Olevano* e il vino Isola del Giglio (e.g. Ansonico wine) (Fig.2.9).

Il vino *Cesanese di Olevano* è uno dei pochi vini in bottiglia che non è stato preso in commercio ma direttamente proposto dal produttore, come gli altri vini del Cesanese, quindi è possibile ricercare la ragione per questo aumento del valore isotopico dello Sr. Nel 2010 il produttore ha cominciato a usare uve provenienti da una vigna nuova, ma ha mantenuto separati i vini prodotti dalle due vigne. La nuova vigna ha un substrato formato da rocce sedimentarie mentre le vendemmie del 2003, 2005 e 2006 provengono

dalla vigna originale che si trova su un substrato di rocce piroclastiche del vulcano dei Colli Albani. Le arenarie sedimentarie hanno un rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ più radiogenico di quello delle rocce vulcaniche dei Colli Albani (Appendice 2; Faure et al., 1986; Boari et al., 2009; Melluso et al., 2003).

Coerentemente, la composizione isotopica dello Sr del vino di *Cesanese di Olevano* ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710586 \pm 8$) del raccolto del 2010 ha un distintivo e più radiogenico rapporto rispetto ai vini prodotti con uve della vigna originale, coltivate su terreni vulcanici dei Colli Albani, i quali hanno un rapporto dello Sr entro l'errore analitico indipendente dall'anno di vendemmia (i.e., $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 2003 = 0.709168 ± 5 ; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 2005 = 0.709177 ± 5 ; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 2006 = 0.709174 ± 7 ; Tabella 1 Appendice 2).

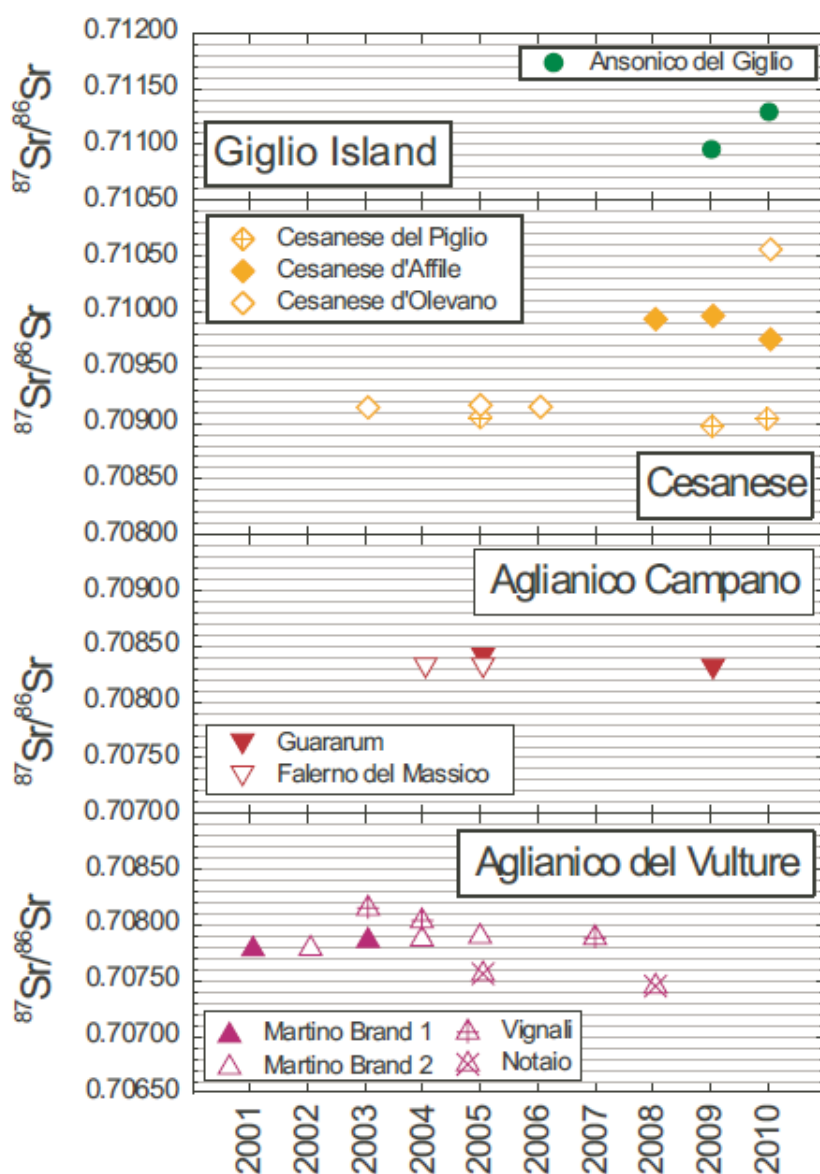


Figure 2.9 – Campioni di vino in bottiglia provenienti dalla stessa vigna ma da annate di vendemmia diverse per verificare la costanza dello Sr nel tempo. Notare che l'errore analitico (2s.e.) è più piccolo del simbolo, quindi la barra di errore non è mostrata.

Il vino “Ansonico” è un vino bianco e questo implica che durante il processo di vinificazione sono state aggiunte altre sostanze, come già detto in precedenza, che hanno modificato la composizione isotopica dello Sr nel vino rispetto a quello che il vino ha ereditato direttamente dal suo substrato geologico (Appendice 2). Sebbene altri dati sono necessari per dimostrare questa teoria, noi possiamo proporre questo metodo per la tracciabilità dei vini limitatamente per adesso ai vini rossi.

Possiamo dividere i vini analizzati in base alla provenienza in 6 diverse regioni italiane che vengono riportati in tabella 1 Appendice 2. Questi mostrano un valore $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ che varia tra 0.70762 a 0.71069, con un regolare decremento della composizione isotopica radiogenica dalla Toscana (*Chianti Classico* e *Isola del Giglio*) al Lazio (*Cesanese*), Campania (*Aglianico* and *Piedirosso*) e Basilicata (*Aglianico del Vulture*). In figura, il valore $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dei vini è plottato verso la longitudine Est di Greenwich mostrando un regolare decremento della radiogenicità possibilmente dipendente dalla natura petrografica caratteristica delle rocce di diversi substrati di imposta delle vigne piuttosto che dalle variazioni climatiche come mostrato dagli isotopi stabili dei vini (Di Paola-Naranjo et al., 2011; Roßmann, 2001). La variazione regolare osservata procedendo da NO a SE (Fig. 2.10) potrebbe essere in qualche modo relazionata alla geologia (Fig 2.8), avendo selezionato i vini di questo lavoro in modo tale da avere differenti rocce nei substrati delle vigne.

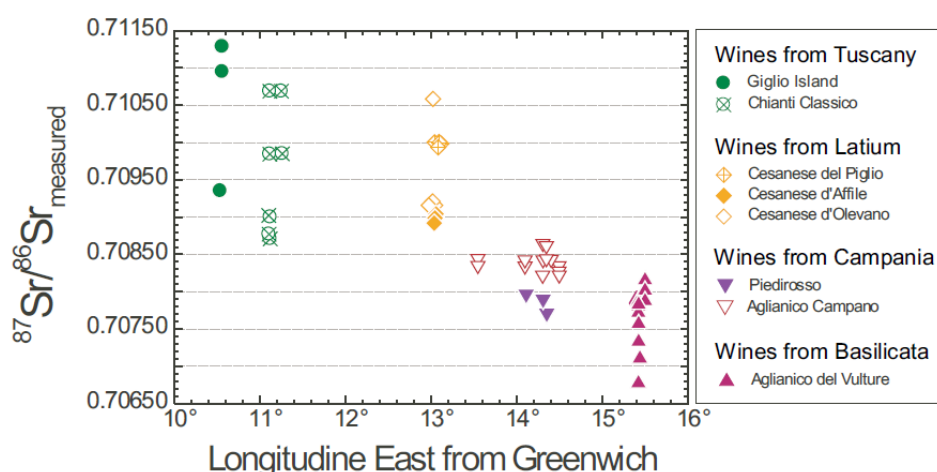


Figura 2.10 – $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus longitude est da Greenwich per vini italiani in bottiglia. for bottled Italian wins from Central. Notare che l'errore analitico (2s.e.) è più piccolo del simbolo, quindi la barra di errore non è mostrata.

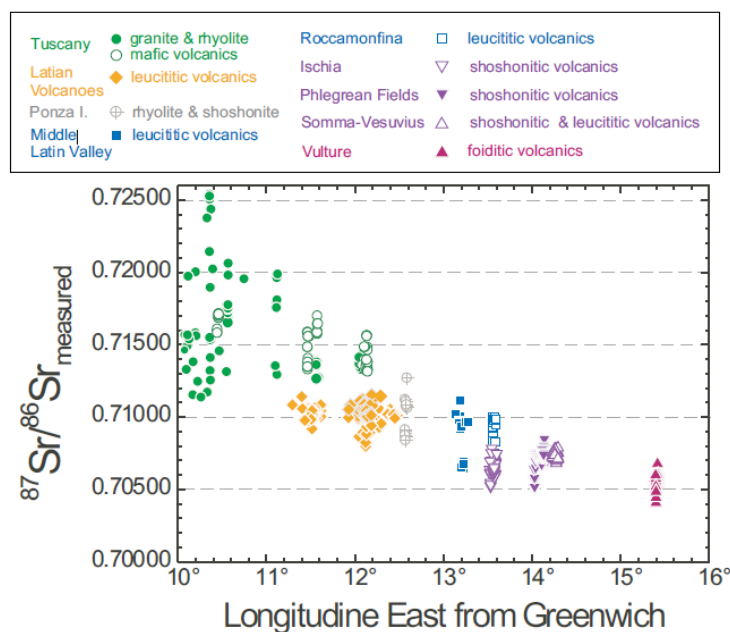


Figura 2.11 – $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus longitudine est da Greenwich per i terreni vulcanici delle aree prese in esame. Notare che l'errore analitico (2s.e.) è più piccolo del simbolo, quindi la barra di errore non è mostrata.

Quattro delle sei aree vinicole prese in considerazione in questo studio sono caratterizzate da vigne coltivate totalmente o parzialmente su terreni vulcanici. Queste sono: *Aglianico del Vulture*, area vulcanica Monte Vulture; *Piedirosso* distretto vulcanico napoletano; *Aglianico Campano* pianura Campana e Monti Taburno dove sono presenti rocce piroclastiche di Roccamonfina e dei Campi Flegrei; *Cesanese* del distretto vulcanico dei Colli Albani (Fig. 2.11). Una delle sei aree vinicole è quella del Giglio, caratterizzate da vigne impostate su terreni granitici; mentre l'ultima area è quella del *Chianti Classico*, in cui il substrato tipico delle vigne analizzate è di natura sedimentaria (Fig. 2.8).

2.7.3 I vini della Basilicata

L'area vitivinicola dell'*Aglianico del Vulture*, è la più a Sud rispetto alle aree scelte per questo lavoro, con vigne coltivate su rocce vulcaniche, sebbene alcune vigne più periferiche abbiano un substrato sedimentario (Fig. 2.8). Le rocce vulcaniche del Monte Vulture hanno il più basso valore $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tra tutte le rocce Italiane investigate in questo lavoro (e.g., 0.70522-0.70694; Fig. 2.9; Conticelli et al. 2010).

L'*Aglianico del Vulture* mostra un valore che varia da 0.706793 a 0.708175 leggermente più alto di quello che prevale nelle rocce del suo substrato.(Fig.2.11 e 2.12). Nella Figura

15 vengono riportati i valori isotopici per ogni vino in funzione delle varie annate e mostrano una buona riproducibilità del dato nel tempo.

2.7.4 I vini della Campania

In Campania le vigne sono divise in due distretti entrambi caratterizzati da depositi di rocce vulcaniche piroclastiche sopra a vecchi calcari sedimentari. Nell'area del *Piedirosso* dominano le rocce vulcaniche del Somma-Vesuvio, mentre nell'area dell' *Aglianico Campano* prevalgono le rocce vulcaniche dei Campi Flegrei e di Roccamonfina. I vini dell'area del Piedirosso mostrano un rapporto isotopico compreso tra 0.707723 e 0.708445 mentre quelli dell' *Aglianico Campano* mostrano un rapporto isotopico compreso tra 0.708219 e 0.708646. I calcari hanno un valore del rapporto isotopico più alto ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70884$; Del Moro et al., 2001; Avanzinelli et al., 2012), rispetto a quello più basso delle rocce vulcaniche (0.70678-0.70797; Avanzinelli et al., 2008; Conticelli et al., 2010)(Fig. 2.11). In diversi casi, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dei vini coincide con i valori delle rocce del substrato su cui è impostata la vigna. Nella Figura 15 vengono riportati i valori isotopici in funzione delle varie annate e mostrano una buona riproducibilità del dato nel tempo.

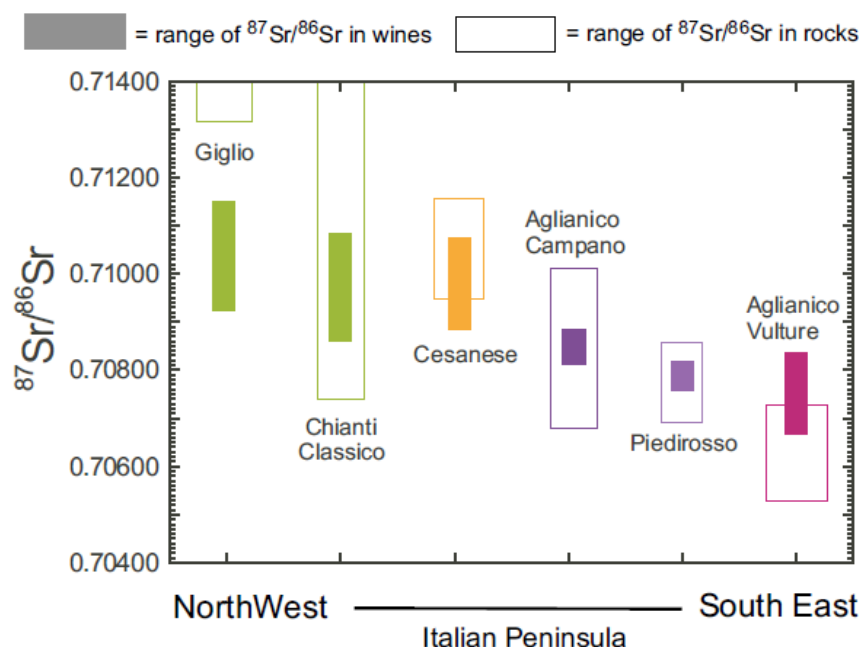


Figura 2.12 – In questa diagramma viene mostrata la possibile sovrapposizione tra i rapporti $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dei vini (barra piena) e quelli delle rocce delle aree prese in esame (barra vuota)

2.7.5 I vini del Lazio

Nel Lazio, area vinicola del *Cesane* (Fig. 2.8) il substrato è dominato da rocce vulcaniche dei Colli Albani con un valore del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nel range 0.71006-0.7106827 (Fig.2.9). I vini di quest'area mostrano un rapporto isotopico che varia tra 0.708978 e 0.710689. In diversi casi, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dei vini coincide con i valori delle rocce del substrato su cui è impostata la vigna.

2.7.6 I vini della Toscana

Nel caso del *Chianti Classico* e dell'*Isola del Giglio* è stata osservata una grande discrepanza (Fig. 2.9 e 2.10).

L'alta variabilità litologica del substrato delle vigne del *Chianti Classico* potrebbe essere responsabile per l'assorbimento preferenziale da parte delle radici di fasi minerali lisciviabili con diverso rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da quello del loro substrato, dovuto al diverso rapporto Rb/Sr iniziale che ha poi sviluppato un diverso rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nel tempo. In questo caso il rapporto isotopico nei vini è compreso nel range 0.709000-0.7010689.

Per i vini dell'*Isola del Giglio*, nei quali il comportamento deviatorio è estremo (Fig. 2.9 e 2.10), la ragione è legata all'aggiunta di additivi durante il processo di vinificazione dei vini bianchi, una caratteristica già osservata nella distribuzione dei metalli nei vini bianchi Tedeschi (Castiñeira-Gomez et al., 2004). Il valore del rapporto isotopico nei vini dell'*Isola del Giglio* varia da 0.709371 a 0.711305.

2.8 Conclusioni

In conclusione, possiamo osservare una chiara correlazione tra gli isotopi dello Sr dei vini e quelli del substrato di imposta della vigna principalmente in vigne su rocce vulcaniche, sopra a calcari (Fig. 2.9). Una deviazione da questa regola è stata osservata quando il substrato geologico è fatto di litologie tessituralmente e mineralogicamente eterogenee (i.e., diversi componenti che formano i minerali della roccia con rapporto Rb/Sr variabile, generando quindi un diverso rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nel tempo); le uve crescono in vigne impostate su diversi substrati litologici con rapporto isotopico dello Sr diverso ma caratteristico, quindi il risultato della composizione dell'isotopo Sr del vino dipende dalla somma relativa delle uve provenienti da diverse vigne usate durante il

processo di vinificazione; nei vini bianchi si hanno valori che discostano da quelli del substrato molto probabilmente dovuti all'aggiunta di additivi, come la bentonite. Per chiarire i meccanismi che legano lo Sr dei vini con quello dei substrati eterogenei bisogna approfondire lo studio. Intanto con questa prima parte del lavoro siamo riusciti a dare il punto di partenza per i successivi approfondimenti; infatti abbiamo visto che il rapporto isotopico dello Sr si conserva nel tempo, i vini provenienti da vigne impostate su di uno stesso substrato hanno lo stesso rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e quindi questo rapporto può essere usato come tracciante geografico dei vini. Se la correlazione tra $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nei vini e nelle rocce eterogenee e vecchie è confermata, questo valore potrebbe essere usato come impronta della provenienza regionale. in quanto né l'assorbimento dello Sr da parte delle radici nel suolo, né la fermentazione del vino e l'età, frazionano gli isotopi dello Sr nelle uve e nei vini (Stewart et al., 1998; Tommasini et al., 2000), come vedremo nella seconda fase di questo lavoro.