



OIV  **100**

International Year of Vine and Wine 1924 • 2024

Testimonianza di José Enrique Herbert-Pucheta, Scuola nazionale di scienze biologiche, Messico

Il metodo di tipo II **OIV-MA-AS2-12**, “Metodo per la determinazione del rapporto isotopico $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dell'acqua nei vini e nei mosti”, pubblicato nella *Raccolta dei metodi internazionali di analisi* dell'Organizzazione internazionale della vigna e del vino (OIV), descrive la procedura per misurare il rapporto isotopico $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dell'acqua nei vini e nei mosti dopo equilibratura con uno standard di diossido di carbonio (CO_2), utilizzando la tecnica della spettrometria di massa con rapporto isotopico (IRMS).

La più elementare unità di materia in chimica è rappresentata dagli atomi, costituiti da un nucleo atomico formato da protoni e neutroni (noti come nucleoni), circondato da elettroni. Ogni elemento possiede una configurazione unica, caratterizzata da un numero specifico di protoni ed elettroni. Tuttavia, i nucleoni di un elemento possono variare in base al numero di neutroni. Gli atomi che hanno lo stesso numero di protoni (e quindi di elettroni, condizione necessaria per mantenere la stabilità elettrostatica), ma un numero diverso di neutroni, sono conosciuti come isotopi. Gli isotopi dello stesso elemento possono condividere proprietà chimiche equivalenti, ma differiscono nella massa e, di conseguenza, nelle proprietà fisiche. I primi 80 elementi della tavola periodica (dall'idrogeno al mercurio) possiedono quasi tutti almeno un isotopo stabile, ovvero un isotopo che non emette radiazioni. Gli elementi successivi (dal tallio-81 e il piombo-82 all'ununoctio-118) presentano almeno un radioisotopo, cioè un isotopo che emette radiazioni. La firma isotopica di un elemento all'interno di un campione è un insieme definito di rapporti isotopici tra un isotopo poco abbondante e l'isotopo più abbondante in natura. Le firme isotopiche sono ampiamente conosciute alla stregua di impronte digitali uniche per il tracciamento e la rintracciabilità di vari processi vegetali, antropologici, zoologici, entomologici e pedologici, per stabilire l'età di resti antropologici e archeologici, le provenienze geografiche e botaniche degli alimenti, le catene alimentari e i cambiamenti dietetici degli animali, l'origine, l'età e la qualità delle masse di acqua, nonché l'inquinamento atmosferico, tra gli altri. I rapporti tra isotopi stabili naturali utilizzati per il controllo dell'autenticità di alimenti e bevande alcoliche sono quelli degli isotopi stabili dell'idrogeno ($^2\text{H}/^1\text{H}$), del carbonio ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) e dell'ossigeno ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$). Le fonti naturali più comuni di ossigeno sono l'ossigeno atmosferico (O_2), il diossido di carbonio (CO_2) e l'acqua (H_2O). I frazionamenti isotopici dell'ossigeno avvengono naturalmente in diversi processi di evaporazione e condensazione. Per alcuni importanti rapporti



isotopici dell'ossigeno presenti in natura, va tenuto conto che: i) l'isotopo ^{16}O è la fonte di ossigeno più abbondante in natura (rappresenta il 99,757%), mentre ^{18}O è l'isotopo più stabile dell'ossigeno, con un'abbondanza dello 0,205%; ii) l'isotopo ^{18}O è più abbondante nelle nuvole che nell'acqua oceanica, ma è molto più abbondante nell'acqua meteorica che nelle nuvole. Le fermentazioni del vino non determinano un aumento della quantità di ^{18}O dell'acqua, a differenza dell'acqua esogena, come quella del rubinetto. Pertanto, l'analisi della firma isotopica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ di campioni enologici permette di identificare l'aggiunta di acqua ai vini e ai succhi. Contrariamente all'ossigeno, nel caso dell'idrogeno durante i processi di fermentazione avviene un aumento della quantità di ^2H dell'acqua nel vino. Pertanto, l'analisi della firma isotopica $^2\text{H}/^1\text{H}$ (il deuterio ha un'abbondanza naturale dello 0,0114% e il prozio del 99,985%) permette di rilevare l'aggiunta di zuccheri derivati da piante C_4 (come canna da zucchero o mais) nei vini (la vite è una pianta C_3) e nei succhi, nonché di caratterizzare lo zuccheraggio e di garantire l'autenticità dei prodotti enologici. Infine, la firma isotopica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (il carbonio-13 ha un'abbondanza naturale dell'1,06% e il carbonio-12 del 98,93%) viene determinata dalla dinamica isotopica del carbonio nella fissazione di CO_2 nelle piante, che dà luogo a tre firme isotopiche distinte: i) piante C_3 (ciclo fotosintetico di Calvin; viti, patate e riso); ii) piante C_4 (ciclo fotosintetico di Hatch e Slack; mais e canna da zucchero); e iii) piante CAM (metabolismo acido delle crassulacee; cactus e ananas). Le firme isotopiche specifiche $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ sono essenziali per identificare l'origine degli zuccheri nell'alcol prodotto nella fermentazione di vini e bevande spiritose.

Oggi è necessario stabilire le firme isotopiche $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^2\text{H}/^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ di campioni enologici di tutto il mondo per creare solidi database, in linea con i piani strategici 2020-2024/2025-2029 dell'OIV; questo approccio garantirà un'armonizzazione delle normative a livello internazionale per il controllo dell'autenticità e della contraffazione. L'uso e la regolamentazione di algoritmi di Intelligenza artificiale (IA), integrati con tecniche analitiche ad alta risoluzione come la spettrometria di massa con rapporto isotopico (IRMS) o la spettroscopia nucleare magnetica con frazionamento isotopico naturale specifico per il sito (SNIF-NMR), segnano l'inizio di una nuova era per la Sottocommissione "Metodi di analisi" dell'OIV. La rigorosa validazione di questi metodi analitici e degli algoritmi di IA contribuirà al conseguimento di alcuni Obiettivi di sviluppo sostenibile (SDG) delle Nazioni Unite (ONU), come delineato nel Piano di transizione digitale dell'OIV recentemente istituito.



Testimonianza di Alexander Kolesnov, Università russa dell'amicizia tra i popoli "Patrice Lumumba", Russia

L'analisi della composizione isotopica degli elementi leggeri, principalmente carbonio e ossigeno, mediante IRMS/SIRA occupa uno dei ruoli centrali nel potenziale analitico complessivo della viticoltura e della vinificazione moderne. Nonostante questa metodologia sia ormai consolidata e abbia raggiunto il massimo delle sue capacità, il suo contributo allo sviluppo della chimica analitica enologica è indiscutibile. Dalla prima metà del XX secolo, quando Arthur Dempster, Kenneth Brainbridge e Alfred Nier, pionieri della spettrometria di massa applicata, svilupparono i primi modelli di strumenti capaci di effettuare misurazioni con la precisione e l'affidabilità necessarie, l'analisi dei rapporti tra isotopi stabili di elementi leggeri si è evoluta significativamente, passando da una metodologia altamente sofisticata e riservata alla ricerca scientifica fondamentale a una pratica tecnica analitica di routine, ampiamente utilizzabile in una vasta gamma di laboratori, inclusi quelli industriali.

Nel 1996, con la risoluzione OIV-OENO 2/96, il database dei metodi internazionali di analisi è stato arricchito con un metodo che si avvale della spettrometria di massa per la determinazione dei rapporti degli isotopi dell'ossigeno $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dell'acqua nei vini e nei mosti. Questo metodo è stato successivamente aggiornato con la risoluzione OIV-OENO 353/2009 ed è attualmente disponibile per l'uso da parte di tutti gli interessati come metodo ufficiale dell'OIV (OIV-MA-AS2-12, metodo di tipo II). Così come altri metodi che si avvalgono della spettrometria di massa per la determinazione dei rapporti isotopici, principalmente del carbonio, in diversi componenti (carboidrati, etanolo, glicerina e diossido di carbonio), questa analisi adotta un approccio metodologico che fornisce informazioni obiettive sulla composizione isotopica dell'ossigeno dell'acqua. L'acqua è non solo uno dei principali componenti del vino, ma rappresenta anche e soprattutto l'ambiente in cui avvengono i processi biochimici della fermentazione e della maturazione e in cui si formano le proprietà organolettiche specifiche dei prodotti. I risultati dell'analisi permettono di determinare con un adeguato livello di affidabilità la natura dell'acqua presente in vini e mosti, fondamentale per una valutazione oggettiva della qualità, in particolare per identificare prodotti adulterati attraverso la diluizione con acqua. Sin dalla sua adozione come documento ufficiale dell'OIV, questo metodo, in combinazione con altri metodi di analisi, si è dimostrato una risorsa affidabile per garantire l'autenticità del vino e prevenire la manipolazione della sua composizione.



Il prerequisito per l'applicazione efficace del metodo è stata la solida base di conoscenze scientifiche sviluppata nel XX secolo, tra il 1953 e il 1997, grazie ai contributi di diversi ricercatori, che hanno permesso l'interpretazione accurata dei risultati analitici. L'esperienza nell'uso del metodo che si avvale della spettrometria di massa per la determinazione dei rapporti isotopici dell'ossigeno $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, insieme all'interpretazione esperta dei risultati e ai recenti progressi scientifici sull'isotopia degli elementi leggeri nei processi metabolici durante la maturazione dell'uva e la sua trasformazione tecnologica, hanno fornito una solida base per lo sviluppo e l'introduzione di nuovi approcci nell'analisi dell'acqua nel vino nel XXI secolo. In questo ambito, l'efficacia e l'affidabilità consolidate del metodo che si avvale della spettrometria di massa per la determinazione dei rapporti isotopici dell'ossigeno $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dell'acqua nel vino saranno ulteriormente accresciute e perfezionate attraverso l'adozione di nuove metodologie avanzate, tra cui, senza dubbio, la spettroscopia di risonanza magnetica nucleare ad alta risoluzione per i nuclei di deuterio e prozio ($^2\text{H}/^1\text{H}$ -NMR).

Si tratta dell'unico modo per garantire sia il progresso scientifico che la continuità delle analisi applicate alla vinificazione, che si fondano su tre componenti essenziali: una solida comprensione dei principi fondamentali della misurazione, un'elevata professionalità nell'applicazione pratica e, infine, l'efficacia nell'applicazione dei metodi analitici sviluppati. Senza la combinazione di tutti questi fattori, risulta impossibile sviluppare in modo sostenibile il pieno potenziale analitico per la valutazione della qualità e della sicurezza dei vini, così come aumentare la fiducia nei risultati ottenuti tramite i metodi di analisi, sia da parte dei produttori che dei consumatori di vino.