



CONGRESSO INTERNAZIONALE

"GORIZIA 1891-1991: CENTO ANNI DI ENOLOGIA E VITICOLTURA"

Giornate di studio e rievocazione storica intorno al
IV° Congresso Enologico Austriaco

"GORIZIA 1891-1991: ONE HUNDRED YEARS OF WINE-MAKING AND GRAPE-GROWING"

Study and historical commemoration
of the IV Austrian Oenological Congress

GORIZIA

28 novembre - 1° dicembre 1991

ENTI PROMOTORI / ORGANIZING BODIES

Camera di Commercio, Industria, Artigianato ed Agricoltura
di Gorizia

Regione Autonoma Friuli-Venezia Giulia
Assessorato Regionale all'Agricoltura

Centro Regionale Vitivinicolo

Ente Regionale per lo Sviluppo dell'Agricoltura

CON LA COLLABORAZIONE DI / WITH THE COOPERATION OF

Cantina Produttori - Cormons
Consorzio Tutela Vini D.O.C. "Collio"
Consorzio Tutela Vini D.O.C. "Isonzo"
Enoteca regionale "La Serenissima" - Gradisca d'Isonzo
Enoteca di Cormons

EGIDA / UNDER THE AEGIS OF
Accademia Italiana della Vite e del Vino

PATROCINIO / WITH THE PATRONAGE OF
Istituto Sperimentale per la Viticoltura di Conegliano Veneto
del Ministero Agricoltura e Foreste

SEGRETERIA ORGANIZZATIVA E COORDINAMENTO / SECRETARIAT
Azienda Fiere, Convegni ed Organizzazioni di Gorizia

PROGRAMMA DEL CONGRESSO

GIOVEDÌ 28 NOVEMBRE

Ore 9.00: Manifestazione inaugurale del Congresso e Tournée dell'Accademia Italiana della Vite e del Vino.
- Saluti delle autorità politiche e amministrative.

Ore 9.30: INIZIO DEI LAVORI DELLA TORNATA
DELL'ACCADEMIA ITALIANA

- Relazioni:
- Accademico prof. Gabriele Goidanich
"La patologia della vite 100 anni dopo. Uno sguardo critico al passato alla luce delle conoscenze attuali per quanto riguarda le malattie fungine".
 - Accademico prof. Antonio Calò
"Sviluppo dell'area viticola dell'Italia orientale ed evoluzione della piattaforma ampelografica, revisione storica e ruolo di varie istituzioni per la ricostruzione post-fillosserica e post-bellica".
 - Accademico prof. Corrado Cantarelli
"1891 - 1991: un secolo di svolta dell'enologia".
 - Accademico prof. Carlo Zambonelli
"L'evoluzione della microbiologia enologica dalle origini ad oggi".
 - Considerazioni conclusive della Tournée Accademica.

Ore 13.30: Colazione di lavoro (buffet)

Ore 15.30: APERTURA DEL CONGRESSO - SEZIONE VITICOLTURA

Presidente: Prof. Dr. Gerhard Alleweld

SOTTOCOMMISSIONE FILLOSSERA ED ALTRI FITOFAGI

- Coordinatore: Ing. Agr. Denis Bombas
Relazione introduttiva: "Le realtà internazionali relative alla fillossera".
- Prof. Vincenzo Girolami
"Esperienze italiane relative alla fillossera e ad altri fitofagi".
 - Comunicazioni ad invito. Discussione e conclusioni.
- SOTTOCOMMISSIONE INNESCO
- Coordinatore: Prof. Lazar Avramov
Relazione introduttiva: "Le tecniche d'innesto in riferimento alle molteplici possibilità di applicazione".
- Prof. Attilio Scienza
"Evoluzione del concetto di affinità d'innesto e sua importanza nella valutazione vegeto-produttiva della vite".
 - Comunicazioni ad invito. Discussione e conclusioni.

VENERDÌ 29 NOVEMBRE

Ore 9.00: SOTTOCOMMISSIONE MALATTIE FUNGINE

- Coordinatore: Prof. R. Lafon
Relazione introduttiva: "Le malattie fungine della vite e prospezione dei pericoli futuri".
- Prof. Dino Rui
"Analisi della diffusione del Black rot della vite a 100 anni dal Congresso di Gorizia".
 - Prof. Marco Bisnach
"Malattie del legno della vite. Stato attuale delle conoscenze e prospettive di lotta agli agenti responsabili dei diversi deperimenti dell'ampelidea."
 - Comunicazioni ad invito. Discussione e conclusioni.

Ore 11.00: MANIFESTAZIONE INAUGURALE EUROVITE '91

Ore 12.30: Colazione (buffet)

Ore 15.00: RIPRESA LAVORI CONGRESSO - SEZIONE VITICOLTURA

SOTTOCOMMISSIONE MALATTIE DA VIRUS E VIRUS-SIMI

- Coordinatore: Prof. Elvio Refatti
Relazione introduttiva: "Conoscenze acquisite dopo cent'anni sulle malattie da virus e virus-simili nel settore viticolo".
- Prof. Giuseppe Belli
"Stato attuale delle conoscenze sulla flavescenza dorata".
 - Prof. Ruggero Osler
"Identificazione e trasmissione del micoplasma agente della flavescenza dorata, individuazione e ruolo dei vettori".
 - Comunicazioni ad invito. Discussione e conclusioni.
- SOTTOCOMMISSIONE MIGLIORAMENTO GENETICO
- Coordinatore: Prof. Italo Eynard
Relazione introduttiva: "L'evoluzione del miglioramento genetico in viticoltura".
- Dott. Angelo Costacurta
"Le esperienze italiane per gli ibridi produttori".
 - Dott. Helmut Düring
"Recenti risultati in termini di resistenza alle avversità crittogamiche".
 - Comunicazioni ad invito. Discussione e conclusioni.
- SOTTOCOMMISSIONE PORTINNESTI DELLA VITE
- Coordinatore: Prof. Franco Scaramuzi
Relazione introduttiva: "L'importanza dei portinnesti in viticoltura".
- Ing. Agr. Roger Pouget
"Storia sull'origine dei portinnesti in Europa".
 - Prof. Dott. René Bovey
"Ruolo dei portinnesti nella diffusione delle malattie da virus in Europa".
 - Comunicazioni ad invito. Discussione e conclusioni.

SABATO 30 NOVEMBRE

Ore 9.00: APERTURA DEL CONGRESSO - SEZIONE ENOLOGICI

Presidente: Prof. Umberto Pallotta

SOTTOCOMMISSIONE ANALISI VINI E CONTROLLO QUALITÀ

- Coordinatore: Prof. Luciano Usseglio-Tomasset
Relazione introduttiva: "Il progresso delle tecniche analitiche in enologia".
- Dott. Giuseppe Versini
"I progressi dell'analisi chimico-fisica per l'accertamento dell'origine e genuinità dei vini".
 - Prof. Sergio Galassi
"Evoluzione delle tecniche di analisi sensoriale dei vini".
 - Comunicazioni ad invito. Discussione e conclusioni.
- SOTTOCOMMISSIONE TECNOLOGIA ENOLOGICA
- Coordinatore: Prof. Aureliano Amati
Relazione introduttiva: "L'innovazione di processo in enologia".
- Dott. Erich Minarik
"Evoluzione storica della microbiologia dei lieviti".
 - Dott. Michel Moutouret
"Elettricità nel vino: applicazione dell'elettrolisi in enologia".
 - Dott. Prof. Werner Meier
"Moderni metodi di filtrazione per la chiarificazione del vino".
 - Comunicazioni ad invito. Discussione e conclusioni.
- Ore 13.30: Colazione di lavoro (buffet)
- Ore 15.30: Celebrazione conclusiva del centenario.
- Prof. Mario Fregoni, Presidente del Comitato per la tutela dei denominazioni di origine dei vini.

I PROGRESSI DELL'ANALISI FISICO-CHIMICA PER L'ACCERTAMENTO DELL'ORIGINE E GENUINITA' DEI VINI

G. Versini e F. Reniero

Laboratorio Analisi e Ricerche, Istituto Agrario Provinciale,
38010 San Michele all'Adige (Trento)

Premessa

Origine e genuinità di un alimento sono concetti ormai indissolubili nella pubblicistica di valorizzazione e promozione al consumo di esso. Nel contempo rappresentano punti fermi nelle normative di tutela della conformità qualitativa e di tipicità dello stesso.

Nel vino il concetto di genuinità trova corrispondenza in quello definibile più propriamente come "genuinità legale", ossia come conformità, nel ciclo di produzione, a particolari ed indispensabili trattamenti tecnologici tali, tuttavia, da non modificarne la sua essenza o la sua "naturalità", escludendo aggiunte di sostanze di altra natura da renderlo qualitativamente scadente o persino dannoso alla salute, o comunque alimenti di minor valore (Sabellico, 1990). A scopo di tutela da tali eventualità, si sono definite metodiche sempre più raffinate di individuazione analitica di specifiche frodi.

Come "origine" di un alimento, si può intendere sia quella geografica che quella botanica e, in quest'ultimo caso, anche quella specifica varietale, come per alcuni tipi di vino. Per una verifica di conformità alla prima significanza, ci si vale di controlli fiscali alla fonte della materia prima e durante il ciclo di trasformazione e d'immissione al commercio del prodotto, escludendo finora, nel caso del vino, una qualche forma di verifica oggettiva sul piano analitico.

Per l'accertamento dell'origine intesa come conformità all'ottenimento del prodotto, - nel caso del vino, da ben determinate varietà d'uva -, si prospettano solo da pochi anni, oltre ai già citati controlli fiscali, alcune possibilità di riscontro analitico, spesso complesse e supportate da trattazione statistica multivariata dei dati, ulteriormente complicate quando la bevanda può essere ottenuta da più varietà ed in rapporti relativi diversi, o esserne ammessa la produzione comunque con tagli, pur limitati, con altre.

Gli accertamenti analitici, qualora fondati su variazioni quantitative di composti naturalmente presenti nel vino, necessitano di preventivi studi di variabilità dei parametri presi in considerazione in relazione anche a probabili fonti di adulterazione ed implicano la costituzione di banche dati pluriennali su prodotti ottenuti in purezza o, più generalmente, in conformità alle normative di legge. E' opportuno ribadire tuttavia che le valutazioni analitiche con tali obiettivi, non devono farsi carico o considerarsi sostitutive di quelle fiscali, ma i due approcci di verifica devono fornire elementi informativi

di supporto reciproco e necessariamente evolvere in sintonia di programmi per poter pervenire a conclusioni più sicure e quindi ad una maggior efficienza del servizio. Quanto si andrà ad esporre in seguito, ne darà un'esemplificazione pratica.

In questa nota si presentano le potenzialità d'impiego, nei settori applicativi succitati, di alcune recenti acquisizioni analitiche. Esse sono relative essenzialmente alla determinazione del contenuto in isotopi stabili di alcuni costituenti-base del vino influenzabili dall'origine botanica e geografica della fonte biologica, nonché da particolari fenomeni biochimici.

Ricordiamo tuttavia, anche se qui non trattati, altri accertamenti di natura più propriamente chimica relativi ad alcuni gruppi di composti di derivazione varietale e che permangono sostanzialmente inalterati nel vino nel loro profilo anche per parecchi anni, quali gli agliconi da eterosidi e, per le varietà a frutto rosso, quello degli antociani monomeri. Essi ci permettono di risalire all'origine varietale o, per lo meno, di escludere tagli anche limitati o la sostituzione con altre varietà di minor pregio (Rapp et al., 1981 e 1985; Gunata, 1984; Versini, 1991; Mattivi, 1991).

Entrambi gli approcci contribuiscono a definire nel modo più completo possibile sotto il profilo analitico, l'origine e la genuinità legale del prodotto.

Analisi di isotopi stabili relativi all'idrogeno, al carbonio ed all'ossigeno

La determinazione della composizione naturale in isotopi stabili dei citati elementi va assumendo un'importanza sempre maggiore nella chimica analitica per poter collegare l'alimento finito con una determinata materia biologica da cui derivato nonché con il sito d'origine soprattutto in relazione al suo collocamento geografico (latitudine) ed alle sue peculiarità climatiche.

I risultati analitici vengono espressi o per abbondanza isotopica frazionale, data, cioè, dal tenore dell'isotopo specifico in relazione al contenuto totale dell'elemento, o per rapporto della quantità dell'isotopo pesante su quello leggero dello stesso atomo. Si sono definiti inoltre degli standard internazionali rispetto ai quali si può stabilire una variazione dei rapporti citati espressa in ‰. Generalmente il dosaggio si esegue tramite spettrometria di massa isotopica, dopo aver opportunamente trasformato le sostanze in molecole semplici come CO_2 o H_2 . L'abbondanza isotopica in natura non è uguale in tutte le sostanze; va associata a determinati composti o gruppi di sostanze originate da comuni precursori. In alcuni casi e per alcuni obiettivi, risulta interessante misurare detti rapporti, soprattutto tramite tecnica NMR, anche in singole parti della molecola, perché funzione di specifici processi biochimici.

Considerazioni sul rapporto deuterio/idrogeno nell'alcool fermentativo

Il tenore globale in deuterio dell'alcool fermentativo, determinato con spettrometria di massa isotopica, non è soddisfacente come misura indiretta delle caratteristiche

isotopiche degli zuccheri da cui si è originato poiché fondamentalmente determinato dal processo fermentativo (Rauschenbach et al., 1979). Una nuova possibilità di riscontro dell'origine botanica dello zucchero è stata individuata da G.Martin et al. (1983 e 1986) attraverso la determinazione Sitospecifica del Frazionamento Isotopico Naturale mediante Risonanza Magnetica Nucleare (^2H SNIF NMR) del contenuto relativo di deuterio rispetto all'idrogeno nel sito metilico o $(\text{D/H})_I$ o metilenico o $(\text{D/H})_{II}$ e del rapporto $R = 2(\text{D/H})_{II}/(\text{D/H})_I$ dell'alcool di fermentazione relativo ed opportunamente distillato (Reg. CEE n. 2676/90).

Detti fenomeni distributivi sono in relazione alla diversa distribuzione originaria del deuterio in forma non scambiabile nello zucchero ed alle peculiarità biochimiche del processo fermentativo anche in relazione alle caratteristiche isotopiche dell'acqua in cui avviene. Si sono ricavate alcune relazioni lineari altamente significative (Martin et al., 1986) che riassumono tali interrelazioni e danno quindi l'entità dei singoli contributi isotopici ai valori sitospecifici dell'alcool. Esse sono qui riportate:

$$\begin{aligned} (\text{D/H})_I &= 1.1(\text{D/H})_G^{\text{NE}} + 0.23(\text{D/H})_W^S - 90 & r &= 0.950 \\ (\text{D/H})_{II} &= 0.74(\text{D/H})_W^S + 18 & r &= 0.986 \\ (\text{D/H})_W &= 0.04(\text{D/H})_G^{\text{NE}} + 0.96(\text{D/H})_W^S + 1.3 & r &= 0.999 \end{aligned}$$

ove $(\text{D/H})_G^{\text{NE}}$ (ppm) rappresenta l'abbondanza isotopica totale di deuterio nei siti non scambiabili dello zucchero come da misurazioni di spettrometria di massa isotopica sul suo nitroestere; $(\text{D/H})_W^S$ (ppm) il contenuto nell'acqua di partenza dopo l'aggiunta dello zucchero e $(\text{D/H})_W$ (ppm) quello dell'acqua a fine fermentazione; r rappresenta il coefficiente di correlazione.

Si può notare inoltre che il contributo del contenuto in deuterio dell'acqua di fermentazione sul valore isotopico del sito I, è pari a circa 1/5 di quello relativo agli idrogeni non scambiabili dello zucchero, essendo i valori di $(\text{D/H})_G^{\text{NE}}$ e $(\text{D/H})_W^S$ mediamente dello stesso ordine di grandezza.

Per incarico della Direzione del MAF di Roma e su strumentazione data in gestione al nostro Istituto, si è prodotta una banca dati quadriennale relativa ad oltre 2000 campioni di alcoli da vino, circa equamente suddivisi per annata, ottenuti presso i vari Servizi MAF dai fermentati di uve raccolte in tutte le zone viticole italiane.

Un primo trattamento statistico dei dati ha permesso un confronto fra di essi in funzione dell'annata e delle zone o regioni d'origine. Si è dimostrato in una precedente nota (Reniero et al., 1990) che la distribuzione dei valori per le variabili sito I, sito II e R, è significativamente diversa in funzione dell'annata per quanto attiene il sito I e per il valore del rapporto R (solo parzialmente per il sito II), nonché in funzione di una suddivisione geografica sia macroscopica in tre parti dell'Italia (Nord, Centro e Sud) che, più mirata, in regioni, anche se, in tal caso, con assenza di significatività discriminatoria fra alcune regioni soprattutto limitrofe, e

generalmente con miglior risultati discriminanti per quanto attiene al sito I (tab.1,2,3). Il ruolo dei fattori geografici latitudine e clima (Martin et al., 1988) nel fenomeno di frazionamento isotopico, è stato confermato dall'analisi discriminante canonica sulle variabili citate e relativa alle regioni considerate. Essa ha permesso di stimare il livello di diversità esistente fra singole regioni e, per mezzo di una rappresentazione grafica della delocalizzazione geometrica delle medie per le regioni (centroidi e limiti di confidenza al 95%), di visualizzare la "distanza" esistente fra di esse (fig.1). Si è così potuto riconoscere una direzione preferenziale Nord-Sud lungo l'asse definito dalla prima variabile canonica, con dominanza del contributo della variabile $(D/H)_1$, e con possibile influenza sulla distribuzione dei valori legata, sembra, alla vicinanza con il mare. Si conferma così il ruolo della latitudine e di altri fattori microclimatici nel contribuire al valore del sito I.

Constatiamo, comunque, che vi è un ampio intervallo distributivo dei valori sperimentali relativi ad areali più o meno stretti, quali le regioni (vedi banca dati MAF) o zone a DOC (dati non pubblicati), che fanno stimare una deviazione standard (s) dal valore medio (x) relativo alla zona da ca.1.0 a ca.1.5 ppm con una distribuzione di valori approssimativamente "normale". La quasi totalità dei dati, ossia il 95.4%, è teoricamente contenuta nell'intervallo $x-2s$ e $x+2s$. Caratteristiche distributive analoghe sono state riportate da Martin et al. (1988) per i valori sitospecifici relativi ad alcune regioni della Francia.

Si prospetta, tuttavia, il problema pratico di dover stabilire correttamente quale significatività si può attribuire, dato un valore accertato per un vino dichiarato di una certa zona, ad un'assegnazione ad essa piuttosto che ad un'altra zona, o all'ipotizzare una sofisticazione con fonti botaniche di zucchero diverse dalla vite. Ricordiamo, per altro, che la citata normativa CEE impone di presumere una sofisticazione con zucchero di bietola o di canna qualora il valore di sito I o $(D/H)_1$ riscontrato esuli dall'intorno del valore medio di riferimento - ottenuto da campioni genuini di riferimento per la zona o, ancor meglio, da una banca dati - per più di una deviazione standard, ed il valore di R per più di due unità di deviazione standard relativa. E' prassi normale, tuttavia, operare nel modo più favorevole per l'indagato considerando un intorno di riferimento più ampio di quello citato, ossia includente due deviazioni standard, che solitamente coincide all'incirca con i valori minimi e massimi sperimentali individuati.

Operativamente si può procedere con test statistici, come quello dell'"ipotesi nulla" o di verifica dell'appartenenza di un valore ad una determinata distribuzione normale di dati normale (Massart et al., 1988).

Come esempio pratico a riguardo, si vuole evidenziare il procedere per accertare quale sia la probabilità che un valore di $(D/H)_1$ riscontrato essere nell'intervallo di variabilità relativo alla banca-dati quadriennale per la regione Trentino-Alto Adige, non appartenga alla popolazione di quella determinata regione.

Questa si ottiene, dopo opportune premesse matematiche, calcolando il valore di $z = (x - a)/s$, dove x è il valore medio della popolazione della quale si vuole escludere una possibile appartenenza, s è la relativa deviazione standard distributiva ed a il valore sperimentale indagato.

Se z è inferiore a 1.96, vi è una probabilità superiore al 95% che detto valore appartenga al gruppo corrispondente ai valori di x e s prescelti; per valori superiori non vi appartiene.

Ad "a" si sono dati esemplificatamente 3 valori: quello corrispondente al valore medio della popolazione di $(D/H)_I$ del Trentino-Alto Adige e quelli dei due estremi teorici, ossia $x - 2s$ e $x + 2s$. In tab.4 sono riportate le risultanze.

Si può notare come, per il valore $a = x$, non sia valida l'ipotesi "nulla", cioè di non appartenenza, per le regioni: Marche, Toscana, Umbria, Basilicata, Calabria, Puglia, Sicilia, Sardegna e, con probabilità del 92%, per la Campania. Il valore di "a" pari a $x + 2s$ può essere attribuito a tutte le regioni escludendo, per il 90% di probabilità, la Calabria e la Sicilia, mentre quello pari al limite inferiore di variabilità e corrispondente a $x - 2s$, non può appartenere alle popolazioni di altre regioni italiane.

Analogamente per ogni possibile valore sperimentale quando si tratta di attribuire o meno un campione di vino ad una supposta area geografica. Sulla base degli esiti da valori teorici limite, si può poi risalire ad una possibile ipotesi di sofisticazione.

Simile approccio deve inoltre effettuarsi a carico dei valori isotopici relativi al sito II dell'alcool o $(D/H)_{II}$, o al rapporto R , per fare opportuni ulteriori riscontri.

Oggettivamente l'entità di variazione di tali parametri anche a livello zonale - che sembra non dipendere dalla quantità d'uva campionata (dati non pubblicati) ed è scarsamente influenzata dal grado di maturazione delle uve (Martin et al., 1988; Dell'Oro, 1991) - limita il riscontro di un arricchimento fraudolento con determinate fonti zuccherine anche per i vini da specifica origine geografica, e solo mediamente può essere contenuto in 1.5-2 gradi % Vol.. La letteratura più recente (Martin et al., 1988 e 1991) tende ad avvalersi di altri parametri isotopici e di una trattazione statistica multivariata dei dati, con la conseguente individuazione di opportune funzioni discriminanti, per ridurre i limiti interpretativi sopra ricordati.

Un'estensione dell'indagine non ai soli parametri isotopici, ma anche ad altri dati analitici, quali il contenuto dei polialcoli meso e scillo inositolio, e ad una trattazione multivariata dei dati, era stata da noi prospettata per una miglior tutela della genuinità dei mosti concentrati rettificati (Reniero et al., 1989).

Rapporto deuterio/idrogeno dell'acqua nel mosto e nel vino

Martin et al. (1988) hanno indagato, tramite tecnica NMR e di spettrometria di massa isotopica, il contributo dei valori del deuterio nell'acqua vegetativa prima e dopo la fermentazione, a supporto delle altre determinazioni sitospecifiche sull'alcool, per una migliore caratterizzazione dell'origine dei prodotti vinosi. Si è trovato che vi è una correlazione lineare altamente significativa, indipendente dalla varietà e per lo stesso sito

d'origine, fra il valore isotopico dell'acqua nel vino ed il grado alcoolico: la pendenza è prossima a 0.5 ppm/% nell'equazione:

$$(D/H)^Q_w = (D/H)^S_w + k t^Q$$

con $(D/H)^Q_w$ valore isotopico dell'acqua del mosto, $(D/H)^S_w$ valore isotopico dell'acqua nel vino e t^Q grado alcoolico.

La varietà sembra invece avere una piccola, seppur significativa, influenza sul valore del sito II dell'alcool, il più sensibile alle variazioni isotopiche nell'acqua di fermentazione: ad esempio i vini da Cabernet Sauvignon mostrano un arricchimento significativo del valore di $(D/H)_I$ nel confronto di altre varietà come il Carignan, ma soprattutto il Trebbiano, e ciò vale per tutte le zone esaminate. Si è interpretato questo fenomeno sulla base di effetti climatici indiretti sul biochimismo indotti da differenze nel periodo di maturazione. Si è anche osservato, nelle stesse zone, che da uve non mature si ottengono vini con valori di $(D/H)_I$ nell'alcool leggermente superiori (da 0.3 a 0.8 ppm) a quelli relativi alle uve mature, ipotizzando un arricchimento in deuterio nei siti non scambiabili per gli zuccheri prodotti precocemente nell'uva. L'influenza varietale risulta, tuttavia, decisamente inferiore a quella geografica. Includendo il contenuto di deuterio dell'acqua vegetativa nell'analisi discriminante fattoriale, risultando così relativa alle quattro variabili citate $(D/H)_I$, $(D/H)_I$, R e $(D/H)^S_w$, si è interpretata la variabilità insita nei dati isotopici del deuterio per raggruppamenti dei campioni a livello di nazioni, classificate, a loro volta, come zone a clima freddo-umido, freddo-secco, caldo-umido o caldo-secco. Detta interpretazione è confermata in un'ulteriore indagine condotta su zone climaticamente diverse come la Tunisia, il cantone di Valois in Svizzera e la regione di Gard in Francia, così come per alcune aree viticole francesi, dove le funzioni permettono di raggiungere una discriminazione al 100%, o molto prossima fra alcune importanti zone (fig. 2 e 3).

L'estensione, quindi, delle analisi isotopiche al contenuto in deuterio dell'acqua di vini, ci può permettere di aumentare la possibilità di individuare la zona d'origine dei vini.

Valutazione del rapporto $^{18}O/^{16}O$ nell'acqua del mosto o del vino

Diverse ricerche hanno messo in luce l'importanza dell'analisi della composizione isotopica dell'ossigeno nell'acqua dei succhi o dei fermentati, per contribuire a stabilire l'origine geografica del prodotto (Bricout, 1982). Si è inoltre constatato che i valori di detto rapporto, relativamente a determinate zone, sono meno variabili rispetto a quelli del deuterio nella stessa acqua vegetale (Nissenbaum et al., 1974 con riferimento ai succhi di arancia e di pompelmo). Bricout e Koziat (1979) hanno dimostrato che non vi è variazione di concentrazione di ^{18}O durante la fermentazione. Si è invece constatato che vi è una qual variazione della stessa concentrazione in funzione

dell'annata e della zona, molto meno, comunque, di quello che si è constatato esservi per il deuterio nelle stesse acque, e che i maggiori contenuti sono nei mosti da aree sud-mediterranee, quali Marocco, Tunisia e Turchia (tab.6) (Bricout, 1982).

Un'accurata banca dati a riguardo relativa alle acque di mosti o di vini genuini da tutte le zone viticole italiane, potrebbe risultare di notevole supporto ai valori sitospecifici del deuterio dell'alcool fermentativo per accertare l'origine di un vino. L'aggiunta di mosto concentrato o di mosto concentrato rettificato può modificare solo leggermente, in incremento, il contenuto in ^{18}O dell'acqua e non risultare inficiante la caratterizzazione d'origine del prodotto (tab.6) (Martin et al., 1991). La valutazione di questo parametro accanto al valore di quello isotopico del deuterio dell'acqua e quello sitospecifico $(\text{D}/\text{H})_1$ dell'alcool possono risultare idonei ad accertare casi di annacquamento del vino. E' chiaro che l'entità della frode può essere misurata in presenza di un'adeguata conoscenza del campo di variabilità dei parametri interessati e con un'opportuna trattazione statistica dei dati.

Valutazione del rapporto isotopico $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ dell'alcool

E' noto che tale valore, determinato per spettrometria di massa isotopica, è sensibilmente diverso fra prodotti (zuccheri o alcoli) derivanti da piante a meccanismo fotoassimilativo della CO_2 , detto "a ciclo C_3 " e comune alla maggior parte delle specie originarie dalle zone temperate (grano, bietola, mele, patate, vite ed altre), da quelli da piante principalmente originarie dalle zone tropicali o a ciclo C_4 , quali la canna ed il mais. Altre piante meno importanti come fonti zuccherine a fini sofisticativi dei vini, qual'è l'ananas, hanno possibilità di utilizzare entrambi i cicli, il primo durante il giorno ed il secondo durante la notte, producendo metaboliti con caratteristiche isotopiche a valori intermedi fra i due cicli (tab.7) (Bricout, 1982). Con tale misura si può quindi individuare un'eventuale sofisticazione abbinata del vino con zucchero di canna o di mais, e di bietola, sofisticazione che si può proporre al fine di imitare i valori sitospecifici dell'alcool da uva poiché le due fonti botaniche si collocano su caratteristiche isotopiche sitospecifiche al sito I opposte rispetto a quelle dell'uva. Sono attualmente in corso presso il nostro Istituto studi di variabilità del rapporto isotopico al carbonio sugli alcoli della banca-dati, al fine di individuare, come sembra, anche una sua variabilità in funzione di parametri geografici e, quindi, di poter restringere l'entità di una possibile frode con fonti botaniche a ciclo C_4 e nel contempo offrire un ulteriore parametro per una valutazione su più variabili dell'origine di un mosto o di un suo derivato. L'impiego di un'analisi multivariata di tipo fattoriale sulla base dei valori sitospecifici del deuterio dell'alcool fermentativo, nonché del contenuto in ^{13}C , ha già permesso la separazione, praticamente al 100%, di zuccheri nei confronti bietola-orzo-canna, bietola-ananas-canna, bietola-mela-canna (Martin et al., 1991).

Conclusioni

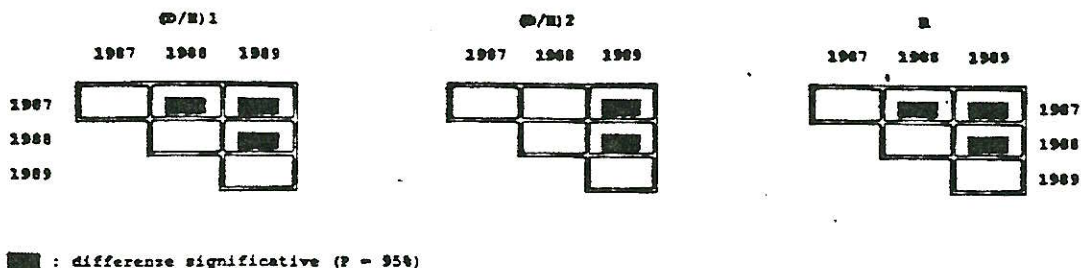
I risultati sopra richiamati esemplificano le interessanti prospettive applicative dell'analisi del contenuto in isotopi stabili nei prodotti derivati dall'uva, innanzitutto per indagarne l'origine geografica, nonché eventuali particolari sofisticazioni. Nel contempo, si evidenzia la necessità di attuare preventivamente un'ampia banca dati di riferimento pluriennale con criteri omogenei di costituzione e con un'accurata standardizzazione dei metodi di misura e di interpretazione. L'andamento distributivo dei dati e l'entità dell'influenza su di essi di fattori botanici e geografico-climatici, rendono necessario il pervenire ad una maggior sicurezza interpretativa, attraverso una trattazione statistica multivariata dei dati relativi a più variabili indipendenti (tecniche di pattern recognition, quali PCA ed analisi fattoriale, e di analisi discriminante supervised quali LDA e PLS etc.). Fondamentale è, in ogni caso, poter pervenire ad uno scambio informativo dei dati già acquisiti, in attesa della costituzione di banche dati comunitarie, onde evitare interpretazioni affrettate e superficiali di dati su prodotti in libero mercato sulla base di banche dati parziali, soprattutto quando relative a nazioni estere e quindi derivate in loco da pochi prodotti di presunta genuinità ed origine. Alcuni problemi commerciali intercomunitari ne possono essere attualmente un esempio.

Bibliografia

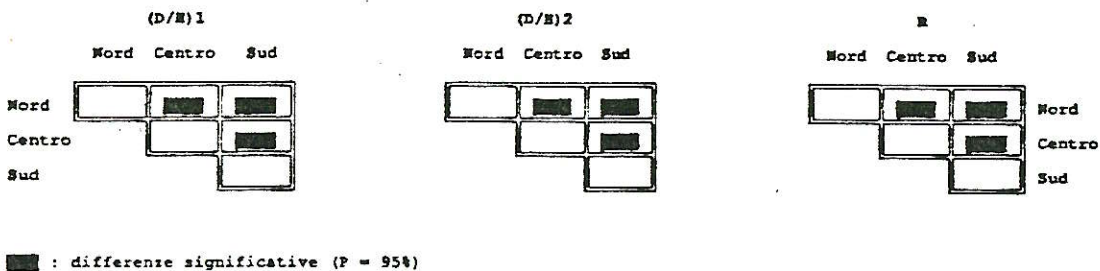
- Bricout J., Koziat J.: D.G.R.S.T. Compte-rendu de fin de contrat N. 75-70-370 (action concertée Technologie Agricole et Alimentaire), 1979.
- Bricout J.: Stable Isotope, 1982, 483-493.
- Dell'Oro V., Ciambotti A.: Vini d'Italia, 1991, 43-50.
- Gunata Y. Z. Thèse Univ. des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 1984.
- Martin G. J., Martin M., Mabon F., Michon M.: J. Agric. Food Chem., 1983, 31, 311.
- Martin G. J., Zhang B., Naulet N., Martin M.: J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 5116.
- Martin G.: J. Analyse, 1988, 114, 23.
- Martin M., Martin G. J., Guillou C.: Mikrochimica Acta, 1991, II, 81-91.
- Massart D.L. et al.: "Chemometrics: a textbook", Elsevier, Amsterdam, 1988, Cap. 3.
- Mattivi F.: Corso Internazionale di Ampelografia, S. Michele all'Adige, 1-5 luglio 1991.
- Niessebaum A., Lifshitz A., Stepek Y.: Lebensm.-Wiss. Technol., 1974, 3, 152-154.
- Rapp A., Knipser W., Engel L., Hastrich H.: 6th Intern. Oenol. Symp., Mainz, 1981, 137-148.
- Rapp A., Guntert M., Heimann W.: Lebensm. Unters. Forsch., 1985, 81, 357-361.
- Rauschenbach P., Simon H., Stichler W., Moser H. Z.: Naturforsch., 1979, 34c, 1-4.
- Regolamento CEE n° 2676/90 del 03.10.1990.
- Reniero F., Monetti A., Versini G.: Convegno Nazionale di Chemiometria, Venezia, 3-4 Novembre 1989.

- Reniero F., Monetti A., Scienza A., Simoni M.: Boll. CIDEAO, 1991, 11, 49-53.
- Sabellico A.: Note pratiche di legislazione vinicola, AEI ed., Milano, 1990.
- Versini G.: Corso Internazionale di Ampelografia, S. Michele all'Adige, 1-5 luglio 1991.

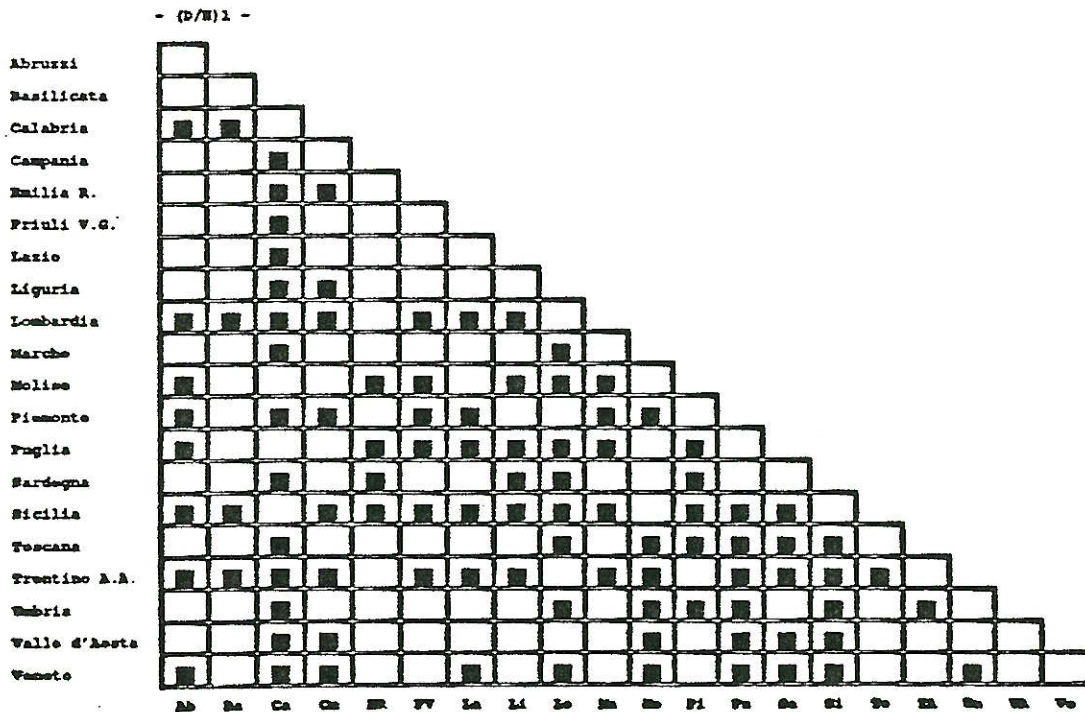
Tab. 1: Confronti a coppie per le diverse annate (test di Scheffé).



Tab. 2: Confronti a coppie per le diverse zone (test di Scheffé).



Tab. 3 : Confronti a coppie fra le diverse regioni (test di Scheffé).



ABRUZZI	z=	0.16	z ₁ =	-1.88	z ₂ =	2.03
BASILICATA	z=	2.97	z ₁ =	0.85	z ₂ =	5.09
CALABRIA	z=	3.36	z ₁ =	1.74	z ₂ =	4.98
CAMPANIA	z=	1.80	z ₁ =	0.44	z ₂ =	3.15
EMILIA ROMAGNA	z=	1.10	z ₁ =	-1.02	z ₂ =	3.22
FRIULI VENEZIA GIULIA	z=	1.35	z ₁ =	0.00	z ₂ =	2.70
LAZIO	z=	0.68	z ₁ =	0.42	z ₂ =	3.70
LOMBARDIA	z=	0.50	z ₁ =	-1.31	z ₂ =	2.31
MARCHE	z=	2.01	z ₁ =	0.13	z ₂ =	3.89
PIEMONTE	z=	0.76	z ₁ =	-0.91	z ₂ =	2.44
PUGLIA	z=	2.98	z ₁ =	1.23	z ₂ =	4.74
SARDEGNA	z=	2.92	z ₁ =	1.05	z ₂ =	4.78
SICILIA	z=	3.16	z ₁ =	1.65	z ₂ =	4.66
TOSCANA	z=	2.07	z ₁ =	0.07	z ₂ =	4.07
UMBRIA	z=	1.98	z ₁ =	0.20	z ₂ =	3.77
VENETO	z=	0.89	z ₁ =	0.47	z ₂ =	2.25

$$Z = \frac{X - A}{S} ; \quad Z_1 = \frac{X - AI}{S} ; \quad Z_2 = \frac{X - AII}{S}$$

A = Media (D/H)_I del Trentino A.A..

AI = Media (D/H)_I + 2S del Trentino A.A..

AII = Media (D/H)_I - 2S del Trentino A.A..

X = Media (D/H)_I delle singole regioni.

S = Deviazione standard (D/H)_I delle singole regioni.

Tab. 4. Trentino-Alto Adige in confronto con altre regioni italiane: esempio di verifica di "ipotesi nulla" per i valori di (D/H)_I da campioni incogniti e rientranti nel campo di variabilità dei valori della Banca Dati del Trentino-Alto Adige.

Isotope composition of the water of grape juices

Origin of the grape juices		$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
		SOW	SOW
Bordeaux area			
Sauternes	1972	- 13.2	+ 1.0
Premières Côtes de Bordeaux	1972	- 16.1	+ 0.2
Morvan			
Pouilly-sur-Loire	1972	- 25.4	- 1.8
Pouilly-sur-Loire	1973	- 15.5	+ 0.4
Bourgogne area			
Beaune	1972	- 20.9	+ 1.4
Pommard	1973	- 11.6	+ 3.0
Volnay	1973	- 12.6	+ 2.4
Languedoc area			
Aigues-Mortes	1971	- 2.8	+ 1.6
Aigues-Mortes	1972	- 2.6	+ 2.6
Marocco (Grenache)	1972	+ 1.2	+ 3.3
Algeria N°1	1971	+ 6.5	+ 4.6
N°2	1973	+ 5.4	+ 3.3
Turkey N°1	1972	+ 3.8	+ 5.3
N°2	1972	+ 8.9	+ 7.0

Bricout, 1982

Tab. 6 Comparison of the isotope parameters associated with genuine grape juices and with corresponding concentrated musts. The juices have been produced in two French geographical areas, A and B, in the south of France. Three samples A₃, B₂ and B₃ have been concentrated to give the A₃['], B₂['] and B₃['] musts. (D/H)_w^{so} and $\delta^{18}\text{O}_w^{\text{so}}$ refer to the rectified sugar solution of concentration C_{so}. (D/H)_w^{so} is the isotope ratio of the initial fermentation medium. $\delta^{13}\text{C}$, (D/H)_h, (D/H)_h are the isotope parameters of ethanol (see text) and (D/H)_w^o, $\delta^{18}\text{O}_w^{\text{o}}$ are the isotope ratios of the end fermentation medium

Sample	(D/H) _w ^{so}	$\delta^{18}\text{O}_w^{\text{so}}$	C _{so}	(D/H) _w ^e	$\delta^{13}\text{C}$	(D/H) _h	(D/H) _h	(D/H) _w ^o	$\delta^{18}\text{O}_w^{\text{o}}$
A A ₁	155.7	4.4	168	154.4	-26.2	104.8	124.6	159.3	4.5
A A ₂	152.3	-0.9	91	152.6	-26.6	103.7	122.5	155.3	-0.5
A A ₃	153.4	0.5	91	152.7	-26.4	103.0	121.1	155.9	0.2
Genuine -----									
B B ₁	152.5	-0.6	184	151.2	-26.4	104.9	124	156.8	+1.0
B B ₂	151.4	-3.1	125	151.6	-26.4	103.3	121.6	153.3	-2.2
B B ₃	152.0	-2.5	106	151.2	-26.3	103.4	121.4	155.2	-2.0
Concentrated -----									
A A ₃ [']	164.9		880	153	-26.4	103.0	119.7		
Concentrated -----									
B B ₂ [']	163.5	10.7	882	150.1	-26.6	102.9	120.7	154.8	-4.0
B B ₃ [']	163.6	12.5	>970	151.0	-26.3	102.7	119.8	156.8	

Martin, 1991

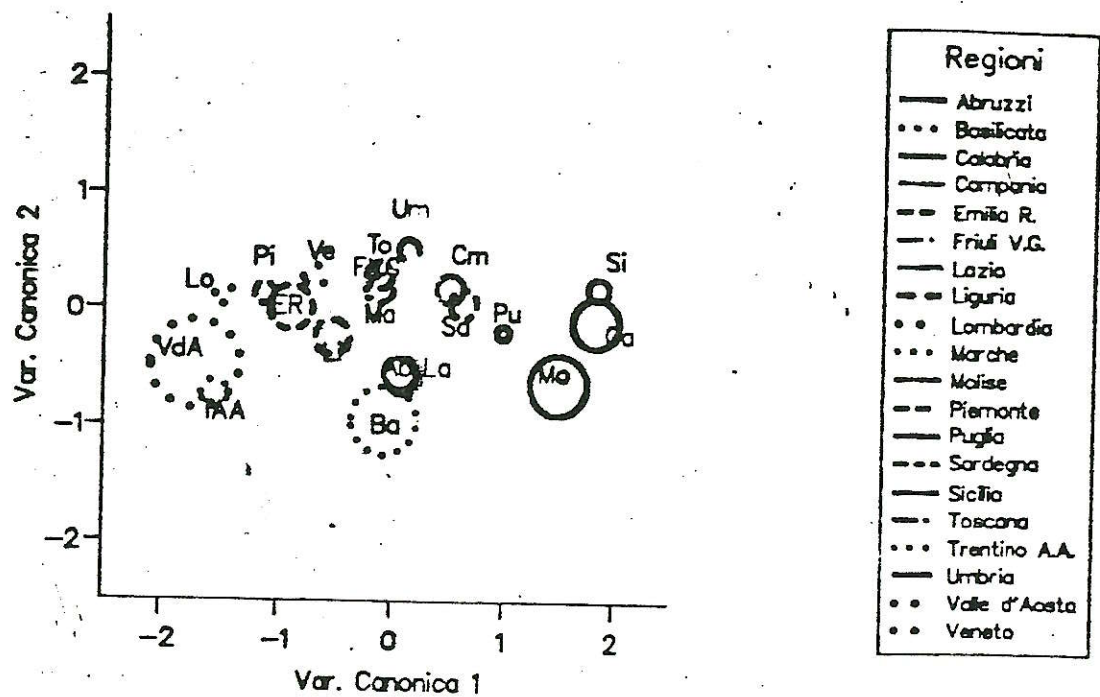
Tab. 7

Range of $\delta^{13}\text{C}$ values of alcohol of different origins

C ₃ -plant	C ₄ -plant
-25 < $\delta^{13}\text{C}$ < -30 ‰ PDB	-9 < $\delta^{13}\text{C}$ < -12 ‰ PDB
Grape	Corn
Beet	Cane
Malt	
Potato	

Bricout, 1982

Fig. 1 Analisi delle variabili canoniche: centroidi e limiti di confidenza al 95% per le regioni italiane.



Reniero, 1991

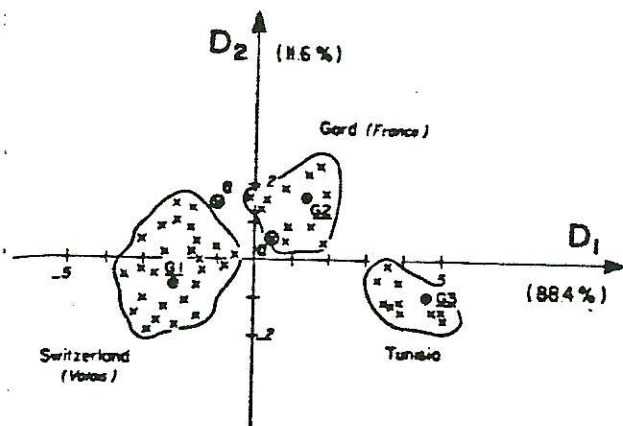


Fig. 2 Factorial discriminant analysis of wines produced in the three regions Tunisia, Valais in Switzerland, and Gard in France. The samples correspond to different vine varieties and different years of production. The considered discriminant isotopic variables are $(D/H)_I$, $(D/H)_H$, $(D/H)_S$, and $(D/H)_W$. G1, G2, and G3 are the centers of gravity of the three populations. The vine varieties that intervene are Carignan, Grenache, Cinsault (Tunisia), Chasselas, Gamay (Valais) and Ugni Blanc, Cabernet Sauvignon, and Carignan (Gard).

Martin, 1988

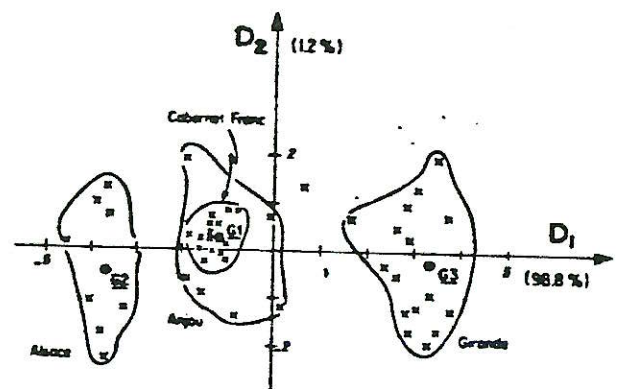


Fig. 3 Factorial discriminant analysis of three groups of French wines produced in the regions Alsace, Anjou, and Gironde. The samples correspond to different vine varieties but to the same vintage, 1984. The discriminant variables are $(D/H)_I$, $(D/H)_H$, $(D/H)_S$, and $(D/H)_W$. The results corresponding to the species Cabernet Franc cultivated in Anjou are situated within a more restricted area.

Martin, 1988