



**Le dinamiche evolutive dei vini bianchi del nord-est d'Italia:
approcci di studio e strategie di vinificazione**

A Ph.D. dissertation presented by
Umberto Marchiori

to the
University of Udine

for the degree of Ph.D. in the subject of
Food Science (Cycle XXVIII)
Department of Food Science

UNIVERSITY OF UDINE

Italy

March 2017

*A Cristina e Ginevra,
e a tutto ciò che si conoscerà di nuovo nei sistemi complessi.*

Coordinator: Roberto Zironi, Professor
Department of Food Science
University of Udine, Italy

Supervisors: Franco Battistutta, Researcher
Department of Food Science
University of Udine, Italy

Lara Tat, Researcher
Department of Food Science
University of Udine, Italy

Reviewers: Diego Begalli, Professor
Department of Business Administration
University of Verona, Italy

Claudio Riponi, Professor
Department of Agricultural and Food Science
University of Bologna, Italy

SOMMARIO

	RIASSUNTO	
	ABSTRACT	
	INTRODUZIONE	17
1	L'INVECCHIAMENTO DEL VINO	17
	<i>1.1</i> La shelf life	18
	<i>1.2</i> Introduzione del concetto di "wine shelf life"	19
	<i>1.3</i> La conservazione ed i conservanti	21
	<i>1.3.1</i> I solfiti	23
	<i>1.3.2</i> L'acido ascorbico	25
	<i>1.3.3</i> I tannini	27
	<i>1.3.4</i> Il glutatione	29
	<i>1.3.5</i> Gli indirizzi dell'OMS	31
	<i>1.4</i> Il sistema di chiusura nel condizionamento del vino	34
2	IL MERCATO DEL VINO	37
	<i>2.1</i> La globalizzazione dei consumi	42
	<i>2.2</i> La produzione di vino in Italia	43
	<i>2.2.1</i> La produzione di vino nel nord est d'Italia	44
	<i>2.3</i> Il vino nell'export agroalimentare italiano	47
	<i>2.4</i> Le strategie nazionali di sviluppo del settore vitivinicolo	48
3	IL VALORE AGGIUNTO DELLA LONGEVITA'	51
	<i>3.1</i> L'esperienza italiana	51
	<i>3.2</i> I vini bianchi longevi del mondo	53
	<i>3.3</i> La comparazione in valore dei vini bianchi nel mondo	54
4	Bibliografia	61

PARTE PRIMA		
1	CARATTERIZZAZIONE DEI VINI BIANCHI EVOLUTI	62
<i>1.1</i>	Premessa bibliografica	62
<i>1.2</i>	Oggettivazione dell'invecchiamento	66
<i>1.3</i>	Il potenziale di ossidoriduzione	67
<i>1.4</i>	La voltammetria ciclica	69
<i>1.5</i>	La base campionaria e l'indagine qualitativa	71
2	INDAGINE SUL PROFILO AROMATICO DEI VINI BIANCHI EVOLUTI	75
<i>2.1</i>	Gli aromi del vino	76
<i>2.2</i>	Gli aromi dei vini bianchi fermi evoluti del Friuli Venezia Giulia	80
<i>2.2.1</i>	Scopo del lavoro	80
<i>2.2.2</i>	Materiali e Metodi	81
<i>2.2.3</i>	Risultati e Discussione	82
<i>2.2.4</i>	Conclusioni	96
<i>2.3</i>	Analisi del profilo aromatico di vino bianco effervescente rifermentato in bottiglia del Conegliano-Valdobbiadene evoluto	97
<i>2.3.1</i>	Scopo del lavoro	98
<i>2.3.2</i>	Materiali e metodi	99
<i>2.3.3</i>	Risultati e discussione	100
<i>2.3.4</i>	Conclusioni	102
3	INDAGINE SULLE DINAMICHE OSSIDORIDUTTIVE NEI VINI BIANCHI	103
<i>3.1</i>	L'influenza dei fattori interni ed esterni al vino	103
<i>3.1.1</i>	La dotazione in metalli	104
<i>3.1.2</i>	L'attività antiossidante del vino	106
<i>3.1.3</i>	I solfati	109
<i>3.2</i>	Caratterizzazione dei vini bianchi evoluti del Friuli Venezia Giulia	110

3.2.1	Scopo del lavoro	110
3.2.2	Materiali e Metodi	110
3.2.3	Risultati e Discussione	112
3.2.4	Conclusioni	134
PARTE SECONDA		
1	L'EVOLUZIONE DEI VINI BIANCHI RIFERMENTATI IN BOTTIGLIA E CONSERVATI SUI LIEVITI	136
1.1	Premessa bibliografica	137
1.1.2	Il ruolo dei lieviti in lisi	140
1.1.3	La parete cellulare del lievito	141
1.1.4	La fermentazione e l'affinamento sulle fecce	143
1.1.5	L'affinamento dei vini bianchi sulle fecce e il ruolo dell'ossigeno	144
1.1.6	Il processo autolitico dei lieviti nei vini effervescenti rifermentati in bottiglia	145
1.2	Composti rilasciati durante l'autolisi dei lieviti nei vini effervescenti	146
1.2.1	Scopo del lavoro	149
1.2.2	Materiali e Metodi	149
1.2.3	Risultati e Discussione	150
1.2.4	Conclusioni	152
1.3	Caratterizzazione di vini del Conegliano Valdobbiadene ottenuti da fermentazioni con lieviti indigeni	154
1.3.1	Scopo del lavoro	155
1.3.2	Materiali e Metodi	156
1.3.3	Risultati e Discussione	163
1.3.4	Conclusioni	173
2	LE AMINE BIOGENE DA FERMENTAZIONI MALOLATTICHE SPONTANEE IN VINI BIANCHI RIFERMENTATI IN BOTTIGLIA	174

PARTE TERZA		
1	EVOLUZIONE DEI COMPOSTI TIOLICI IN VINO BIANCO	178
<i>1.1</i>	Il potenziale evolutivo del vino bianco	178
<i>1.2</i>	Tecnologia di vinificazione e qualità dei vini	179
<i>1.3</i>	L'evoluzione dei vini in affinamento tra legno e fecce	181
<i>1.3.1</i>	Scopo del lavoro	183
<i>1.3.2</i>	Materiali e Metodi	183
<i>1.3.3</i>	Risultati e Discussione	184
<i>1.3.4</i>	Conclusioni	188
<i>1.4</i>	La fermentazione in riduzione in barrique chiusa	189
<i>1.5</i>	La vinificazione indigena integrale delle uve a bacca bianca con separazione solido-liquido per gravità	190
<i>1.5</i>	La valutazione della reattività chimica assoluta della frazione polifenolica delle uve bianche	193
CONCLUSIONI GENERALI		194
BIBLIOGRAFIA		199
RINGRAZIAMENTI		207

RIASSUNTO

Nel mondo enologico il concetto di shelf life assume un significato dinamico in quanto legata alle intrinseche ed inarrestabili capacità evolutive del sistema chimico specifico di ogni vino. Le manifestazioni delle trasformazioni del prodotto risultano anche essere influenzate dal sistema di chiusura e dalle sollecitazioni fisiche della filiera commerciale e ambientale a cui viene sottoposto.

Il vino in bottiglia evolve e la sua attitudine a conservare e mutare la propria piacevolezza con lo scorrere del tempo ne decreta il valore e il successo commerciale.

Nel mercato globale le rinnovate esigenze salutistiche, riconducibili ad una riduzione del contenuto alcolico e dei conservanti chimici, le nuove necessità logistiche che dilatano i tempi di consumo e la visione strategica di aumentare il valore delle produzioni, impongono al vino imbottigliato una migliorata capacità di conservazione e di resistenza agli amplificati stress fisici di trasporto e stoccaggio correlati.

Nel vino, l'estensione semiotica del concetto di omeostasi, ossia della tendenza naturale al raggiungimento di una relativa stabilità interna, ricercata dall'enologo, si contrappone al congenito dinamismo chimico ossidativo che ogni vino possiede per caratteristiche compositive proprie e per azioni esterne.

La progressiva trasformazione sensoriale a cui si assiste, pattuendo come origine il momento dell'imbottigliamento, non descrive un andamento resiliente e di normale stabilità seguito poi da una lineare decadenza edonistica proporzionale all'ossidazione; piuttosto produce una curva di evoluzione con iniziale tendenza positiva della durata variabile, da pochi mesi a molti anni, prima di raggiungere una fase stanziale anch'essa di durata variabile, per poi deprimersi verso lo stato di estrema evoluzione riconducibile all'ossidazione irreversibile del mezzo coincidente al deprezzamento edonistico.

Proprio il governo dei processi ossidativi, o meglio, della considerazione olistica di tutte quelle sostanze e condizioni che interferiscono ed interagiscono nelle concatenazioni ossidoriduttive di sistemi complessi minerali ed organici in soluzione idroalcolica, sono il fronte di studio della seguente ricerca.

A riflesso delle esigenze del mercato mondiale attuale in cui la crescita dei vini bianchi è sostanziale in particolare per il mondo degli spumanti e considerando strategico l'ambito produttivo studiato nel settore vitivinicolo dell'intero nord est d'Italia, nello specifico delle tre regioni Veneto, Friuli Venezia Giulia e Trentino Alto Adige, fortemente caratterizzato dalla

produzione di vini bianchi, si è strutturato un progetto di ricerca finalizzato al miglioramento delle conoscenze delle dinamiche evolutive di questi vini.

La più solida competenza nella gestione della produzione e della conservazione dei vini bianchi del territorio nei confronti della variabile tempo permetterà di affrontare e sviluppare con maggiore sicurezza il mercato mondiale dei prossimi anni perseguendo gli obiettivi strategici nazionali di sviluppo del settore vitivinicolo dettati dal Mipaf.

Produrre vini in grado di evolvere positivamente nel tempo permetterà di aumentare la credibilità, la reputazione ed in ultima analisi il valore puntuale del prodotto, del lavoro necessario alla produzione e del valore patrimoniale e percepito dei territori di origine.

Dall'analisi dei processi caratterizzanti il processo di invecchiamento dei vini bianchi, delle tendenze di mercato e delle norme del legislatore si sono sviluppate tre parti: la prima orientata alla caratterizzazione di case history di successo, la seconda tesa ad indagare i processi evolutivi dei vini effervescenti in bottiglia anche prodotti con fermentazioni indigene e la terza dedicata al riordino tecnologico dei processi di vinificazione e proiezione degli ambiti di ricerca futura con particolare focus alle dinamiche evolutive dei gruppi tiolici.

Lo studio sulla rappresentanza campionaria dei vini bianchi evoluti del nord-est d'Italia ha evidenziato come sussista la possibilità di indagare i fenomeni evolutivi attraverso la modellizzazione SIMCA dei fenomeni voltammetrici correlati alle variabili tecnologiche applicate in enologia.

Lo stato ossido riduttivo ha un ruolo centrale nell'affinamento dei vini bianchi e dipende da una moltitudine di fattori costitutivi ed ambientali quali il sistema di chiusura.

Il potenziale ossido riduttivo è un parametro utile nelle indagini delle applicazioni enologiche e innovativo nelle strategie dell'enologia predittiva, trovando nella metodica della voltammetria un utile strumento analitico.

Tutti i vini indagati hanno palesato dei comportamenti lineari con la variabile tempo. L'analisi multivariata ha prodotto delle correlazioni con le tecniche estrattive, con il tipo di vinificazione e di affinamento, oltre al contenuto in solforosa, in acido ascorbico e con la tipologia di sistema di chiusura, ambito quest'ultimo molto importante ma non affrontato nel presente studio.

L'impiego della fermentazione in bottiglia come processo conservativo del vino può ridurre sostanzialmente l'impiego di additivi chimici riconducibili alla solforosa. La presenza ampia di esteri secondari di fermentazione caratterizza il profilo aromatico del vino effervescente rifermentato in bottiglia e conservato sui lieviti.

I vini che rifermentano in bottiglia presentano lieviti in lisi durante l'affinamento. Tale fattore implica una serie di effetti chimici e sensoriali.

È stato notato come ad una maggiore quantità di feccia presente in bottiglia corrisponda una maggiore cessione di polisaccaridi nel mezzo e come ad una maggiore presenza di feccia in bottiglia non corrisponda una maggiore presenza di gruppi tiolici. La rifermentazione in bottiglia può promuovere la fermentazione malolattica spesso spontanea che potrebbe produrre amine biogene in quantità sopra soglia; tale ambito è stato solo in parte affrontato e non ha prodotto risultati significativi.

I lieviti indigeni hanno caratterizzato per il descrittore mela i vini base spumante con differenza statisticamente significativa nel territorio della Docg Conegliano Valdobbiadene. Il protocollo proposto ha dunque sortito un interessante via di sviluppo per la caratterizzazione organolettica propria del territorio del Prosecco Superiore Docg. Ulteriori indagini sulle capacità riducenti delle fecce ottenute da starter indigeni devono essere implementate al fine di meglio comprendere le interferenze e le risultanze biochimiche della microbiologia sulle dinamiche evolutive dei vini bianchi.

L'osservazione delle dinamiche evolutive dei composti tiolici interferenti lo stato ossido riduttivo nei vini bianchi osservati e analizzati permettono di asserire come sussistano delle differenze tecnologiche tra i diversi affinamenti. L'uso della barrique condiziona il decremento dei gruppi -SH nel medio periodo di affinamento probabilmente più per l'ossigeno che trafila dal cocchiame. Di fatto però questi contenitori dimostrano migliori performance di risospensione delle fecce rispetto ai serbatoi di acciaio inox, probabilmente per una geometria più adatta al batonage.

Ulteriori indagini come le prove di fermentazione macerativa in riduzione in barrique chiusa di uve bianche, la vinificazione integrale con fermentazione sulle bucce e lo sviluppo di un nuovo indice di maturazione delle uve basato sulla reattività chimica assoluta delle uve in vendemmia potrebbero rappresentare degli interessanti ambiti di ricerca e in parte sono già stati avviati con progetti applicativi.

ABSTRACT

In the world of winemaking, the concept of shelf life takes on a dynamic meaning as it relates to the intrinsic and unstoppable evolving capacities of the chemical system specific to each wine. Manifestations of product transformations are also influenced by the closing system and by the physical demands of the commercial and environmental supply chain to which the product is subjected.

Bottled wine evolves and its ability to preserve and change its pleasant qualities over time determines its value and commercial success.

In the global market, renewed health requirements relating to a reduction in alcohol content and chemical preservatives, new logistical needs and a strategic vision to increase the production values, require bottled wine to have a longer shelf life and to be able to withstand greater physical stress in relation to transportation and storage.

The semiotic extension of the concept of homeostasis, i.e. the natural tendency to achieve relative internal stability, sought after by winemakers is in contrast with the congenital oxidative chemical dynamism that each wine possesses due to its compositional characteristics and external actions.

The progressive sensory transformation that takes place from the time of bottling does not generate a trend of normal stability followed by a linear hedonistic decay proportional to oxidation, but rather produces a curve of evolution with an initial positive trend varying in duration from a few months to many years, before reaching a stage of settlement, also of a variable duration, before declining to a state of extreme evolution attributable to the irreversible oxidisation of the medium.

This research involves the study of the management of the oxidative processes, or better, of the holistic consideration of all those substances and conditions that interfere and interact with the redox concatenations of complex mineral and organic systems in hydro-alcoholic solution.

A research project was designed as a consequence of the demands of the current world market where the growth of white wine is particularly significant in the world of sparkling wines and considering the strategic importance of the production environment studied in the wine sector of the entire northeast of Italy, specifically the three regions of Veneto, Friuli Venezia Giulia and Trentino Alto Adige, strongly characterised by the production of white wines. This project aims at increasing the knowledge of the evolutionary dynamics of these wines.

Extensive experience in managing the production and preservation of white wines of the territory with respect to the time variable will allow addressing and developing with greater safety the world market in the coming years by

following the national strategic development objectives of the wine industry proposed by MIPAAF.

Producing wines able to evolve positively over time allows increasing the credibility, reputation and ultimately the value of the product, as well as the work needed for its production and the territories of origin.

An analysis of the processes characterising the ageing process of white wines, market trends and legal standards has led to the development of three sections: the first is dedicated to describing successful case histories, the second aims at investigating the evolutionary processes of sparkling wines in bottles and the third is dedicated to the technological restructuring of the wine-making processes and outlook for future areas of research.

The study on representative samples of white wines evolved in North-eastern Italy has shown that there is a possibility to investigate the evolutionary conditions through the SIMCA modelling of voltammetry phenomena correlated to the technological variables applied in wine making.

The redox state plays a key role in the ageing of white wines and depends on a multitude of compositional and environmental factors such as the closing system.

The redox potential is a parameter useful for studying winemaking applications and innovative applications in predictive oenological strategies, and the voltammetry method has proven to be a useful analytical tool.

All the wines studied have shown behaviour in line with the time variable. The multivariate analysis has produced correlations with the extraction techniques, with the type of vinification and ageing, as well as the sulphur and ascorbic acid content and type of closing system. The latter being a very important field, which however was not examined in this study.

The use of fermentation in bottles as a process to preserve the wine can substantially reduce the use of chemical additives, such as sulphur. The extensive presence of secondary esters of fermentation characterise the aromatic profile of sparkling wine re-fermented in the bottle and stored on yeast lees.

Autolysis of yeast occurs during the ageing of wine fermented in-bottle. This factor leads to a number of chemical and sensory effects.

It was noted that a higher amount of lees present in the bottle corresponds to a greater supply of polysaccharides in the medium and that a greater presence of lees in the bottle does not correspond to a higher presence of thiol groups. Second fermentation in the bottle can promote the often spontaneous malolactic fermentation that could produce biogenic amines in quantities above the threshold. This field was only partially addressed and did not produce significant results.

The indigenous yeasts have characterised, due to the apple descriptor, the sparkling wines with statistically significant differences in the territory of

Conegliano Valdobbiadene DOCG. The protocol proposed has therefore opened an interesting path of development for the organoleptic characterisation of the territory of Prosecco Superiore DOCG. Further investigations on the reducing capacity of the faces obtained by indigenous starters must be implemented in order to better understand the microbiological results on the evolutionary dynamics of white wines.

Observation of the evolutionary dynamics of thiol compounds interfering on the redox state in the white wines analysed and observed leads to the conclusion that there are technological differences between the various ageing processes. The use of barrels influences the decrease of the –SH groups in the medium term of ageing, most likely due to the oxygen that leaks from the bunghole. In fact, these containers show better performances of resuspension of the lees than stainless steel tanks, probably due to a geometry more suited to the batonnage process.

Further investigations such as tests of maceration-fermentation in closed barrels of white grapes, full vinification with fermentation on the skins and development of a new grape ripening index based on the absolute chemical reactivity of grapes during harvest could be interesting areas of research, which have in part already begun.

INTRODUZIONE

1. L'INVECCHIAMENTO DEL VINO

In un'accezione nutrizionale si può asserire come fin dall'antichità il vino, prodotto ottenuto dalla fermentazione degli umori e dei tessuti umidi delle bacche dei grappoli di uva della *Vitis sp* e vinifera in particolare, rappresenti nel regno vegetale la forma conservativa più efficiente, edonisticamente preferita dall'uomo medio orientale e occidentale, del patrimonio calorico contenuto nel frutto di origine. La produzione di etanolo, principale componente prodotto dai lieviti Saccaromiceti responsabili della fermentazione del glucosio, associato all'importante presenza di acidi organici che stabilizzano un ambiente a reazione acida, permette da millenni la durabilità di questo prodotto. Proprio tale caratteristica lo ha reso idoneo al trasporto e quindi al commercio con dilatazioni di consumo spaziali e temporali. Di fatto però, essendo una matrice organica, è condannato a subire dei processi ossidativi termodinamicamente inarrestabili e per quanto riguarda l'esistenza umana cinematicamente relativi. È proprio su questa caratteristica di relatività evolutiva che verte il presente studio, finalizzato a dipanare quali leve possano intervenire e, di conseguenza essere ordinate con logica, per migliorare le performance produttive e commerciali dei vini bianchi del nord est d'Italia.

Deve risultare chiara la definizione di invecchiamento, ossia di naturale processo biologico molto complesso ed inevitabile in condizioni normali di salute, che fluisce armonico verso l'ossidazione. Diversa è la malattia, ossia l'alterazione di questo processo tendente alla modifica negativa delle caratteristiche del prodotto. Il principio di transitorietà della malattia è molto sottile e non sempre validato nel mondo del vino in quanto non è possibile un recupero dall'ossidazione una volta superata la soglia di reversibilità chimica delle reazioni degradative. Esistono vini che migliorano con l'invecchiamento ed esistono vini che deprezzano le proprie caratteristiche con lo scorrere del tempo.

Lo stato di ossidazione di un vino dipende da molteplici fattori e dalla loro interazione nel corso della filiera; tali fattori possono essere ricondotti a:

- interazione varietà/sito di coltivazione/tecnica viticola;
- tecnica di vinificazione;
- dotazione in metalli di transizione;
- dotazione in conservanti;
- sistema di chiusura;
- interazione tempo/temperatura/radiazione luminosa tra imbottigliamento e consumo.

Nell'era contemporanea si assiste ad una modificazione continua degli approcci stilistici produttivi nelle filiere vitivinicole, ad allungamenti delle catene distributive, a rinnovate sollecitazioni fisiche e chimico-fisiche dei prodotti e a più complessi quadri normativi nazionali, comunitari ed internazionali; in questo contesto risulta strategico approfondire le conoscenze sui processi evolutivi ed ossidativi che caratterizzano il vino ed il suo invecchiamento al fine di affrontare con maggiore sicurezza, migliore consapevolezza e più probabile successo le sfide imposte dal mercato globale per un prodotto che ha millenni di storia documentata e che probabilmente avrà altri millenni di storia futura.

Proprio al futuro è rivolto questo studio, articolato sulla comprensione delle dinamiche evolutive dei vini bianchi longevi del nord est d'Italia e sulle chiavi di volta dei loro processi ossidativi.

Il fine è dettato dalla stesura di linee guida utili alla maggiore e migliore aderenza della tecnica produttiva alle esigenze commerciali di un prodotto locale orientato al mercato globale.

1.1 La shelf life

Per Shelf life si intende il periodo di tempo utile di conservazione di un prodotto nelle condizioni standard in cui è stato confezionato ed entro il quale esso mantiene le caratteristiche qualitative adeguate alla vendita, all'uso e al consumo. Si considera convenzionalmente come tempo massimo di edibilità di un alimento, ossia di non superamento della soglia di inaccettabilità per alterate e scadute caratteristiche al consumo.

Di fatto però la maggior parte delle date di scadenza vengono utilizzate come linee guida basate su una gestione normale delle temperature di stoccaggio nella catena distributiva. Tuttavia un uso prima della data di scadenza non garantisce la sicurezza di un alimento o di un farmaco come un prodotto non è necessariamente pericoloso o inefficace dopo la data di scadenza.

Partecipano diversi fattori: l'esposizione a luce, calore, umidità, trasmissione di gas, sollecitazioni meccaniche e contaminazione di agenti esterni.

La restrittività di tali indicazioni può essere più rigida o più lasca in funzione del prodotto e delle sue caratteristiche intrinseche di rischio microbiologico e deperimento organolettico.

Superata la data di scadenza, l'alimento può costituire un pericolo per la salute a causa per esempio della proliferazione batterica. Per legge è vietata la vendita dei prodotti che riportano la data di scadenza a partire dal giorno successivo a quello indicato sulla confezione.

La shelf-life è dunque strettamente correlata alla durabilità di un alimento e può essere espressa come "da consumarsi entro" oppure "da consumarsi

preferibilmente entro” secondo le indicazioni degli articoli 9 e 10 del D.Leg. 181 del 2003.

La shelf life è un importante elemento di costruzione del valore del prodotto e viene affrontata attraverso diversi approcci che però convergono verso medesime strategie a barriere multiple composte da interventi diretti nel prodotto e indiretti come gli imballaggi.

In Italia la data di scadenza può essere determinata con decreto dei Ministri delle attività produttive, delle politiche agricole e forestali e della salute.

Sui prodotti non rapidamente deperibili la data di scadenza è sostituita dal termine minimo di conservazione (TMC), espresso dalla dicitura "*da consumarsi preferibilmente entro (data)*" o "*best before (date)*", che rappresenta la data fino alla quale un alimento conserva le sue proprietà specifiche in idonee condizioni di conservazione. Superato il TMC è ancora possibile consumare il prodotto non sussistendo alcun divieto. Il TMC dunque, è da riferire unicamente alle caratteristiche organolettiche e di gradimento del prodotto piuttosto che alla sicurezza. Più ci si allontana dalla data di superamento del TMC più vengono meno i requisiti della qualità del prodotto senza che venga intaccata quello della sicurezza.

La data si compone dell'indicazione, nell'ordine, del giorno, del mese, e dell'anno, con le seguenti modalità:

- per i prodotti alimentari conservabili per meno di tre mesi, è sufficiente l'indicazione del giorno e del mese,
- per i prodotti alimentari conservabili per più di tre mesi ma non oltre diciotto mesi, è sufficiente l'indicazione del mese e dell'anno,
- per i prodotti alimentari conservabili per più di diciotto mesi, è sufficiente l'indicazione dell'anno.

Il termine minimo di conservazione non è obbligatorio per il Vino come anche per l'aceto e le bevande alcoliche con percentuale di alcol superiore al 10%; rientrano in questa categoria la frutta e la verdura fresche e comunque non lavorate, il sale e lo zucchero allo stato solido, i prodotti da forno e di pasticceria freschi, le gomme da masticare e prodotti simili, i salumi ed i formaggi, per questi ultimi è però necessario indicare la temperatura di conservazione.

Caso a parte per la Birra in quanto essendo una bevanda tendenzialmente a basso alcol e pH poco acido, risulta essere deperibile sia intrinsecamente che estrinsecamente perché influenzata anche da luce, aria o dall'azione di batteri.

1.2 Introduzione del concetto di “wine shelf life”

Nel mondo del vino il concetto di shelf life è mutevole e convenzionalmente riconducibile al relativismo proprio di macrofamiglie di apprezzamento commerciale ed edonistico. Alcuni vini sono preferiti nella loro veste giovane

e fresca, in cui la presenza di esteri fermentativi non ancora idrolizzati e una percepibile acidità fissa, frequentemente superiore a 5,5gr/lit di acidità fissa con pH prossimo a 3,3, caratterizza il profilo sensoriale e dunque stilistico del prodotto; altri vini si apprezzano per l'assenza degli esteri fermentativi che, una volta idrolizzati, permettono la percezione di sentori varietali ed evolutivi abbinati a sapori meno acidi al palato. Altri risultano così poco gradevoli nei primi anni di vita da dover obbligatoriamente affinare per anni prima dell'imbottigliamento o dell'immissione al commercio; questo è il caso di alcune DOC e DOCG che si rendono garanti del fatto che il vino non sia fresco ma sia invecchiato correttamente per un certo tempo e in determinate condizioni di materiale e volume.

Si inserisce quindi il fattore tempo come elemento strategico e fondante sia della procedura produttiva, in quanto ingrediente indispensabile per il raggiungimento degli standard qualitativi propri di ogni vino, che nella filiera commerciale.

In tal senso nel settore vinicolo, essendo il tempo un fattore costitutivo della produzione e di primaria importanza, non diventa un limite per il prodotto finito una volta condizionato, piuttosto scandisce, in concerto con la temperatura, le infinite reazioni organiche che lo attraversano nel corso dell'affinamento e che possono anche rivelarsi particolarmente premianti.

Da qui l'esigenza di rendere dinamica la concezione della shelf life per il vino, in quanto non rappresenta solo un periodo di tempo di decadenza organolettica o nutrizionale, addirittura può divenire un amplificatore di piacevolezza e di valore economico.

A sostegno di ciò si possono verificare i prezzi di mercato delle bottiglie di vini importanti delle grandi annate, oltre a fondi e strumenti finanziari moderni legati alla rivalutazione di alcuni vini in bottiglia.

Ciò è imputabile alle infinitesime concatenazioni organiche in continua correlazione termodinamica tendente all'ossidazione, descritte da una cinetica lenta e probabilmente stagionale a medie latitudini, che procedono a senso unico mitigando asprezze ed astringenze a favore di neo costituente fragranze, setosità, armonie ed ampiezze sensoriali.

Chimicamente questi miglioramenti edonistici si possono ricondurre anzitutto a processi ossidativi delle diverse matrici organiche, in particolare proteiche, polisaccaridi che, glucidiche e polifenoliche, oltre ad una mutazione della conformazione sterica delle stesse.

Naturalmente tali processi si articolano con le frazioni volatili in un continuo bilanciamento dinamico idrolitico.

Il confine edonistico tra un vino piacevole ed uno ossidato spesso non è definito solo dalla presenza di alcune aldeidi sopra alla soglia di percezione ed identificazione o dalla presenza di alcuni composti come

l'aminoacetofenone (K.Hoenike et al, 2002) sinonimo dell'invecchiamento atipico.

Esistono infatti dei fenomeni amplificatori e depressori imputabili alle interazioni delle molecole a valenza olfattiva. A parità di dotazione in questi composti, vini diversi possono dimostrare profili completamente diversi e quindi ambire a risultati commerciali ed economici diversi.

Recenti pubblicazioni (Danilewicz 2011, 2012) hanno dimostrato come Ferro e Rame siano fondamentali nelle catalisi chimiche dei vini, decretando come anche la sola dotazione in metalli di transizione sia sufficiente a deprimere l'evoluzione positiva di un vino.

Contrariamente l'eccesso riduttivo garantito dalla presenza di glutatione (GSH), tripeptide contenente zolfo, arricchisce il vino in composti solforati aromatici talvolta positivi come i tioli, talvolta negativi come l'idrogeno solforato.

In questo complicato microcosmo reattivo, probabilmente l'indagine macroscopica dei processi ossido riduttivi potrebbe spiegare meglio le dinamiche evolutive rispetto alle singole presenze di molecole. Ecco che l'approccio alla conservazione potrebbe trovare un nuovo metodo di valutazione.

1.3 La conservazione ed i conservanti

La conservazione riassume i metodi utilizzati per mantenere e rendere stabile una condizione esistente o impedire il deterioramento del prodotto che può essere determinato da fattori chimici (ossidazione), fisici (temperatura, luce) o biologici (microrganismi). L'obiettivo è quello di ritardare e in qualche modo impedire le alterazioni del profilo visivo, olfattivo e gustativo che inevitabilmente caratterizzano lo scorrere del tempo per le sostanze destinate al consumo umano soprattutto se fortemente caratterizzate da un approccio edonistico. Nel mondo enologico il focus è sicuramente quello della gestione delle ossidazioni generate da stress chimico-fisici e da alterazioni principalmente batteriche per i vini bianchi e da lieviti non Saccharomices per i vini rossi.

L'utilizzo diretto di sostanze chimiche dedicate al governo di questi processi, ossia dei conservanti, trova quindi la principale motivazione nella necessità di rendere più sicuri e stabili commercialmente i diversi prodotti eliminando fondamentalmente l'influenza delle catene ossidative e dei fattori biologici. Ciò garantisce, all'atto del consumo in luoghi e tempi anche molto diversi dai siti di produzione, il rispetto delle attese comunicate e percepite.

La tendenza attuale nell'enologia di qualità, dunque, è quella di ricorrere sempre di meno a sostanze esogene ed utilizzare per quanto possibile metodi fisici, quale calore, freddo, gas e microfiltrazione per stabilizzare i vini. Di

fatto la corrente culturale evolutiva occidentale mantiene aperto il campo degli additivi con l'attenzione di dirottare la sostanza chimica verso quella biochimica. A testimonianza di ciò infatti risulta noto come la ricerca abbia messo a punto una serie di composti polifenolici di origine vegetale e di lisati ed estratti da lievito utili a migliorare le performance di tenuta ossidativa dei vini al fine di ridurre i quantitativi totali di solfiti aggiunti. A ciò deve essere sommata la riconsiderazione del largo impiego che ha avuto l'acido ascorbico negli ultimi venti anni e che soprattutto nei vini bianchi ha segnato l'ingresso nelle filiere tecnologiche degli approcci di vinificazione in riduzione, ossia di totale esclusione di ossigeno durante la trasformazione, al fine di salvaguardare dei profili aromatici e sensoriali più freschi e meno maturi ma al contempo chimicamente meno stabili e dunque meno garantisti del rispetto delle attese organolettiche in ambiti di consumo dilatati in tempo e spazio.

In generale il decadimento qualitativo e nutrizionale degli alimenti, prima della soglia di avvelenamento o patogenicità, ha sempre fatto studiare all'uomo delle soluzioni di gestione dei fenomeni ossidativi e degenerativi microbiologici. L'avvento della chimica e delle straordinarie possibilità applicative ad essa legate ha prodotto una proliferazione di additivi e utilizzi. La normativa di settore e le tendenze di mercato hanno già indirizzato attualmente lo sviluppo culturale di consumo e se nell'alimentare rimane un ambito di indiscusso valore aggiunto in quanto bene primario, fatto salvo per le eccezioni di alimenti alternativi, biologici o biodinamici, nel mondo del vino, strettamente legato ad un'interpretazione edonistica di consumo, vige sempre di più la regola *more with less*. Oggi l'enologia produce una più alta qualità reale e percepita anche riducendo l'impiego di additivi e coadiuvanti.

L'annoso problema del governo dell'ossigeno in enologia si muove entro due estremi poco definiti seppur ugualmente indesiderati: dall'eccesso della comparsa di caratteristiche ossidative al difetto ridotto (Ugliano et al., 2009).

In tale ambito ecco che il miglioramento delle conoscenze delle tecniche e pratiche di conservazione possono sostanzialmente ridurre l'impiego dei conservanti e della relativa residualità nei prodotti finiti immessi al consumo.

Sicuramente il governo dei naturali processi ossidativi degli alimenti da parte dell'uomo mediante il dosaggio di molecole conservanti è stato di per sé un fenomeno straordinario; oggi però si deve rinnovare e progredire tale ambito conoscitivo al fine di ridurre gli effetti collaterali nell'uomo.

La digeribilità degli alimenti, concetto articolato e ancora poco definito scientificamente, riassume con molta probabilità la qualità alimentare del domani, in cui il sapore capace di evolvere positivamente sia effettivamente sorretto da minimi dosaggi di conservanti chimici. Un prodotto trasformato sarà tanto più di qualità tanto più sarà in grado di perpetuare l'accoglienza edonistica senza accumulare additivi di sintesi dichiaratamente impattanti ed indigesti per la salute.

Ecco come le proprietà antiossidanti di un vino, e quindi la capacità congenita ad evolvere per un arco temporale di medio periodo senza eccedere nei processi ossidativi, divengono strategiche. Sarà opera del tecnologo allineare le caratteristiche e la composizione delle uve, le tecniche estrattive, di affinamento e di imbottigliamento all'obiettivo enologico predefinito. La vinificazione finalizzata e dedicata e non generica giocherà quindi sempre più un ruolo fondamentale nella conservabilità dei vini; basti considerare il ruolo dei composti fenolici, noti per le caratteristiche antiossidanti e antiradicali (Lule et Xia 2005) imputabili alla capacità di delocalizzare l'elettrone spaiato sulla struttura aromatica (Prior et al. 2005) prevenendo così il depauperamento delle caratteristiche organolettiche complessive del vino. Tale reattività però è sempre stata valorizzata poco nella vecchia enologia, tant'è che solo ultimamente, grazie ad una profonda sensibilizzazione sul contenimento dei solfiti nei vini, risulta essere un importante fronte di indagine.

1.3.1 I solfiti

L'anidride solforosa SO_2 rappresenta il conservante maggiormente impiegato in enologia in quanto associa capacità antiossidanti, antiossidasiche ed antisettiche. La quantità presente in un vino al consumo può raggiungere livelli di assoluta rilevanza, anche dell'ordine di 300 mg/l nel caso di alcuni vini da dessert. Essendo classificata come allergene, con tossicità acuta o cronica con LD50 di 0,7-2,5 g/kg di peso corporeo, deve essere indicata in etichetta per contenuti superiori a 10mg/l (Reg.CE 607/2009). Studi relativamente recenti (Ribereau-Gayon et al. 2006) hanno tuttavia dimostrato che oltre agli effetti sanitari risultano sussistere delle implicazioni organolettiche corrispondenti a dosaggi scorretti di anidride solforosa che portano ad alterazioni del profilo sensoriale fino alla manifestazione di difetti di ridotto. Di fatto la solforosa però non risulta essere un allergene completamente esogeno al vino in quanto l'attività metabolica dei lieviti produce quantità anche significative di solfiti durante la fermentazione alcolica (Osborne et Edwards, 2005).

Dipendentemente dalle caratteristiche del vino in cui è presente, nello specifico di pH, temperatura e composti carbonilici, sussistono differenti distribuzioni delle forme chimiche dell'anidride solforosa. La frazione attiva è definita libera e conta sullo ione bisolfito HSO_3^- e sulla SO_2 molecolare, molto reattiva ed instabile, mentre quella combinata non esplica più azioni antiossidanti, antiossidasiche ed antisettiche in quanto legata ad acetaldeide, acido piruvico e α -chetoglutarico, glucosio e polifenoli (Ribereau-Gayon et al. 2006). La possibilità di combinare l'acetaldeide, responsabile di aromi riconducibili allo "svanito", permette alla solforosa di essere anche un ottimo

correttivo organolettico, come nel caso degli sciroppi di dosaggio post sboccatura degli spumanti metodo classico.

Nella comprensione dell'attività antiossidante esercitata dalla solforosa, emerge come non vi sia una diretta reazione con l'ossigeno in quanto l'ossigeno molecolare rappresenta un diradicale in stato di singoletto, ossia con elettroni appaiati con spin antiparallelo (Danilewicz 2007). La reazione con l'ossigeno è dunque indiretta ed avviene intervenendo su molecole organiche in forma ossidata come i chinoni. Questi, interessati dalla reattività delle forme libere, vengono ridotti a fenolo formando anche un derivato solfonico incolore. Ecco come la solforosa dosata in vini privi di forme libere abbia la capacità di ridurre la DO420. La cinetica di reazione è molto alta.

Proprio riguardo l'imbrunimento si riporta anche la capacità della solforosa di reagire con il perossido di idrogeno, per cui una forma ossidante molto aggressiva del mezzo; ciò impedisce l'ossidazione dell'etanolo e la produzione di radicali idrossili responsabili dell'aumento della DO420 (Danilewicz 2007).

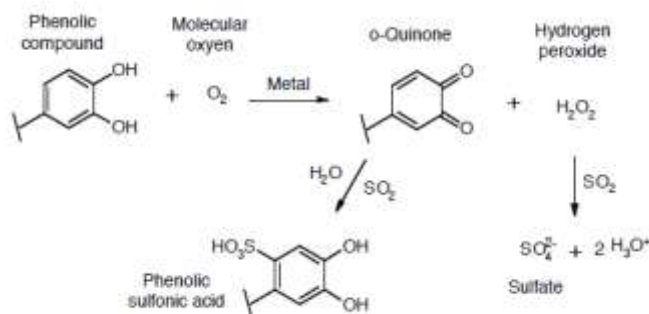


Fig.1- Consumo di anidride solforosa in assenza di acido ascorbico.

Alla luce delle tendenze salutistiche del mercato, l'approccio tecnico di dosaggio dei solfiti nel corso della filiera enologica dovrà sempre più essere sistemico ed integrale rispetto a tutte le specie chimiche che compongono il vino in un continuo equilibrio dinamico molto complesso.

L'approccio riduzionista e semplicistico può essere fuorviante rispetto alle effettive reazioni chimiche che avvengono nel mezzo e che caratterizzano la residualità di tale additivo nel vino al consumo.

Tale considerazione deve servire per cogliere la necessità di comprimere i momenti e gli ambiti di dosaggio dei solfiti nei vini soprattutto in un mercato globale sempre più attento agli allergeni.

L'impiego delle barriere multiple quali la combinazione con antiossidanti organici di matrice diversa e l'impiego di gas inerti, ha favorito e sta favorendo sempre più una maggiore riduzione dei solfiti, anche se non sempre con i medesimi risultati.

1.3.2 L'acido ascorbico

L'acido ascorbico $C_6H_8O_6$ è un composto organico idrosolubile presente in natura con note proprietà antiossidanti. Conosciuto anche come vitamina C nella forma biologicamente attiva come enantiometro L, (5R)-5-[(1S)-1,2-diidrossietil]-3,4-diidrossifurano-2(5H)-one, possiede una forte azione riducente imputabile al gruppo enediolico. In presenza di ossigeno e metalli si ossida formando prima acido semiidroascorbico con potenziale redox di 0,28V e poi, con la cessione del secondo elettrone, acido deidroascorbico ed acqua ossigenata con potenziale di -0,17V. Può essere rigenerato grazie alla riduzione operata da un enzima dipendente dal glutatione, la deidroascorbato reductasi.



Fig.2- Le dissociazioni dell'acido ascorbico.

L'applicazione enologica, figlia del noto interesse al governo dell'ossigeno e alla preservazione dei diversi composti solubilizzati con l'ammestamento, ha trovato molto apprezzamento nel nuovo mondo per la conservazione delle caratteristiche aromatiche varietali di partenza di uve sia bianche, quali sauvignon blanc, traminer, riesling, petit manseng, silvaner, pinot grigio, che rosse soprattutto nella vinificazione in rosato come cabernet franc, grenache, merlot, syraz. L'approvazione come additivo alimentare in EU, USA, Australia e Nuova Zelanda cataloga l'acido ascorbico come E300, il sodio ascorbato come E301 ed il calcio ascorbato come E302. La dose massima impiegabile in enologia è di 250mg/l. La moda tecnologica delle vinificazioni in riduzione non si è fatta attendere anche nelle più autorevoli denominazioni del vecchio continente, tanto che negli anni duemila molti protocolli di vinificazione francesi ed italiani hanno introdotto l'acido ascorbico in diverse fasi del processo di vinificazione, affinamento e pre-imbottigliamento. Recentemente proprio la ricerca australiana (Barril et al., 2016), in accordo con quella francese (Rutledge, 2016) principali promotori dell'applicazione di acido L-ascorbico nella vinificazione soprattutto delle uve bianche, hanno riconsiderato notevolmente il ruolo di questo antiossidante evidenziando i processi di deterioramento ossidativo dei vini imputabili ai meccanismi pro-ossidativi e non ossidativi, come nel caso della degradazione anaerobica, collaterali responsabili della riduzione della shelf life dei vini.

Infatti la tanto propagandata combinazione con l'anidride solforosa non garantisce a distanza di anni una copertura significativa delle reazioni di degradazione ossidativa di taluni composti e la formazione di pigmenti fenolici ossidati (Danilewicz and Wallbridge, 2010; Bradshaw et al., 2011).

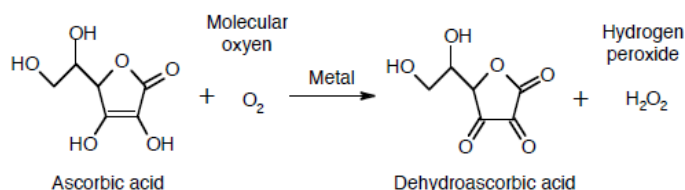


Fig.3- Reazione tra acido ascorbico e ossigeno molecolare.

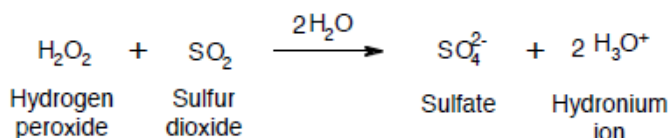


Fig.4- Reazione tra acqua ossigenata e anidride solforosa.

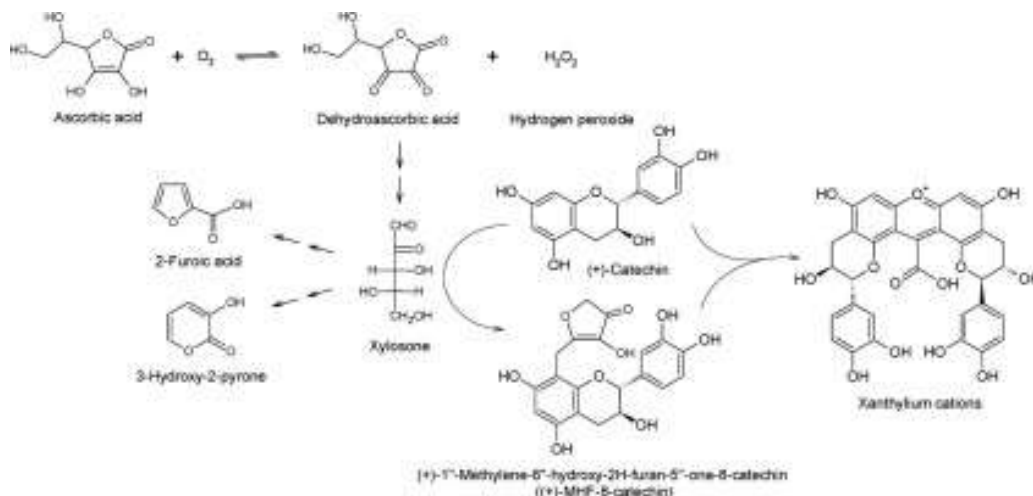


Fig.5- Degradazione dell'acido deidroascorbico e reazioni conseguenti.

1.3.3 I tannini

Nell'enologia moderna l'impiego di estratti vegetali ad azione antiossidante ha surrogato in parte l'impiego di anidride solforosa. Nel caleidoscopico mondo dei tannini enologici si deve chiarire anzitutto che l'origine botanica del vegetale dal quale vengono estratti, la parte utilizzata, il tipo di solvente, se acqua o etanolo, determinano la composizione e quindi le caratteristiche delle molecole semplicisticamente chiamate tannini. Di fatto sono delle miscele di molecole riconducibili ad un pool di sostanze fenoliche, polisaccaridiche e di sostanze minerali che compongono appunto l'estratto vegetale. Ulteriori processi selettivi nel processo industriale di estrazione andrebbero ad aggravare i costi e quindi l'appetibilità di mercato di tali additivi e coadiuvanti. Negli ultimi anni si sono riscontrati tuttavia dei formulati ad impiego specialistico di particolari estratti, soprattutto da buccia di uva di *Vitis vinifera* con un posizionamento in valore molto sostanzioso.

Chimicamente si distinguono due classi di composti ad impiego enologico:

- gli idrolizzabili, tendenzialmente ad alto peso molecolare, suddivisi in gallotannini (esteri dell'acido gallico e del glucosio) ed ellagitannini (estere dell'acido esaoidrossidifenico e glucosio) derivanti per lo più da quercia e castagno;

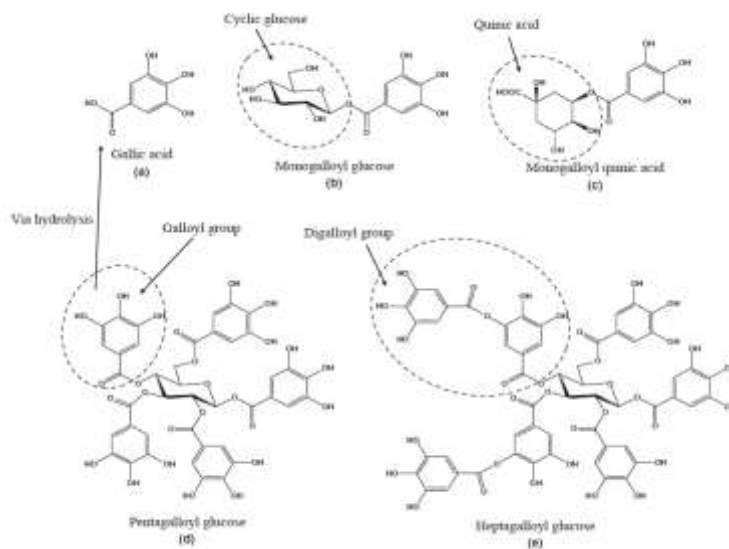


Fig.6- I tannini idrolizzabili.

- i condensati; detti anche catetici o proantocianidinici, originati da quebracho, da thè o dall'uva, estratti da buccia o vinaccioli. Simili ai flavonoidi, composti da 2 a 8 unità di catechina, non sono facilmente idrolizzabili, preferendo soluzioni alcoliche acide. Fortemente antiossidanti, spesso impieganti con l'acido ascorbico e talvolta con solfiti;

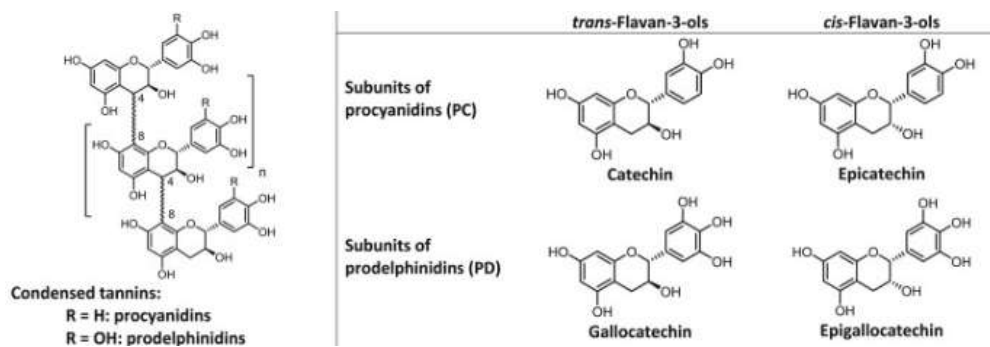


Fig.7- I tannini condensati.

Le principali azioni per cui sono impiegati nelle vinificazioni in genere sono riconducibili a:

- limitazione dei processi ossidativi, ossidasici e radicalici;
- chelazione di metalli;
- reazione con composti solforati;
- stabilizzazione cromatica;
- precipitazione delle proteine;
- interferenza organolettica su aroma e struttura;

Nei composti polifenolici, la classe dei tannini idrolizzabili dimostra maggiore propensione a catturare l'ossigeno rispetto alla classe dei condensati grazie ad una maggiore presenza di gruppi -OH negli anelli aromatici. Le ottime performance di assorbimento dell'ossigeno disciolto sono massime nei tannini ellagici, buone in quelli gallici e minime nei condensati. Tale attività di sostegno alla shelf life, viene indirettamente aiutata anche dall'azione sequestrante di cationi metallici catalizzatori di ossidazione quali rame, ferro, molibdeno. La famiglia chimica a maggiore capacità chelante è quella dei gallotannini, eccellente anche nell'inattivazione degli enzimi ossidasici. L'ossigeno agisce sulla matrice fenolica dei mosti portando alla formazione dei chinoni che imbruniscono il mezzo; tale fenomeno è amplificato dalla laccasi, enzima originato dall'interessamento dei tessuti degli acini di *Botrytis cinerea* che può essere controllata in ammostamento con il dosaggio in continuo appunto di tannino gallico. Biologicamente i composti di natura fenolica hanno efficacia nella cattura dei radicali liberi (Hariga e Amano, 1990), ossia di atomi, molecole o frammenti molecolari con elettrone spaiato e quindi estremamente instabili; tali composti, nella ricerca di stabilità, scatenano numerose reazioni di tipo ossidativo. La procianidina dimera condensata è molto efficace nell'abbattere l'attività dell'anione superossido. L'azione di contrasto a tioli o mercaptani è altresì ricercata nel corso delle fermentazioni e degli affinamenti.

La reattività nei confronti delle proteine è particolarmente espressa nei tannini di vinacciolo a minor grado di polimerizzazione. I meccanismi che portano alla formazione dei complessi tannino-proteina sono diversi: dai legami idrogeno tra gruppi COOH e radicali OH alle interazioni idrofobiche o elettrostatiche.

La misura della carica elettrica superficiale (CES) tramite streaming current detector è molto utile nella comprensione delle efficacia delle chiarifiche per tutti quei composti che a pH del vino presentano carica elettrica come tannini, bentoniti, silici e gelatine.

Le proteine con struttura globulare compatta o di taglia piccola sono poco interessate dalla presenza di tannini, tuttavia un intervento di stabilizzazione proteica dimensionato su di un opportuno rapporto bentonite-tannino sarebbe auspicabile. La stabilizzazione cromatica è favorita dal dosaggio di tannini proantocianidinici in quanto utili al complesso fenomeno della copigmentazione.

Nella conservazione del vino quindi i tannini entrano con un ruolo da protagonista nel governo delle dinamiche ossidative sia dirette che indirette; la moltitudine di azioni che esplicano le diverse famiglie degli estratti vegetali risultano essere un ottimo alleato nella definizione tecnica e tecnologica del progetto enologico.

1.3.4 Il glutatione

Il glutatione (GSH) è un tripeptide costituito da cisteina, glicina e glutammato; la cisteina lega con legame peptidico la glicina e con legame peptidico atipico il glutammato perché relaziona il gruppo amminico della cisteina e quello carbossilico della catena laterale del glutammato. Il glutatione è un forte antiossidante e antiradicalico ed è presente naturalmente nell'uva principalmente nella sua forma ridotta (90%) oltre che in forma ossidata e di disulfide. Maggiormente presente in viti dotate in azoto e quindi con uno stato di vigore non scarso. Reagisce immediatamente con ossigeno all'atto dell'ammontamento e l'aliquota che rimane nel mosto, assorbita dai lieviti durante la fermentazione, viene rilasciata nel vino finito durante l'affinamento sui lieviti (Dubourdieu et al. 2011). Il glutatione ossidato (GSSG) può essere rigenerato e quindi ridotto per via enzimatica dalla glutatione reduttasi (GSR) grazie agli elettroni ceduti dal NADPH al GSSG.

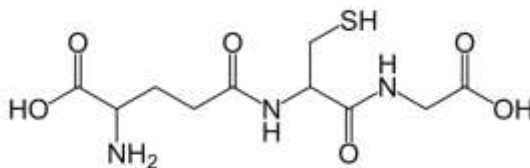


Fig.8- Glutatione ridotto.

La presenza di glutatione in mosto bianco varia da 1 a 70mg/l e la dotazione media in Sauvignon blanc sudafricano è di 13mg/l (Coetzee et al., 2013).

Il contenuto naturale in uva è strettamente correlato alla dotazione in azoto prontamente assimilabile (APA o YAN, yeast assimilable nitrogen) e quindi a condizioni genetiche varietali e di coltivazione correlate alla concimazione azotata.

Le dinamiche influenzanti il livello di glutatione nei mosti e nei vini sono:

- incrementi imputabili al livello di maturazione dell'uva; la tendenza è all'aumento sino a 16°Babo per poi stabilizzare la quantità (Suklje et al., 2013);
- decrementi dovuti allo stato ossidativo del mosto; l'impiego di solfiti ha azione preservativa, la vinificazione in ossidazione depressiva (Du Toit et al., 2006);
- decrementi proporzionali ai processi estrattivi dei mosti; massima dotazione in glutatione nei mosti fiore, media nei macerati pellicolari, nulla nei pressati (Maggu et al., 2007);
- stabilizzazione con l'impiego di SO₂ (Coetzee et al., 2013);
- decrementi in funzione dell'ossidazione del vino (Coetzee et al., 2014);
- decrementi nel corso dell'affinamento in bottiglia (Ugliano et al., 2013);
- variazioni in funzione dei ceppi di lievito; fattore genetico ed ambientale edafico (Kritzinger et al., 2013);
- incrementi per dosaggi di preparazioni di lievito inattivato ricco in glutatione (Kritzinger et al., 2013);
- variazioni in funzione della quantità di azoto prontamente assimilabile in mosto (Kritzinger et al., 2013);

L'azione antiossidante del glutatione viene esercitata con la limitazione della catena ossidativa dei chinoni e quindi del loro decadimento comportante l'imbrunimento del colore del mosto. L'effetto protettivo anche sotto il profilo aromatico è sostanzioso in quanto dal livello di glutatione dipendono anche gli assetti e la durabilità dei composti tiolici a valenza organolettica (Ugliano et al., 2011) e la preservazione di esteri e terpeni sempre con la limitazione del decadimento ossidativo. L'effetto impedito allo sviluppo dei composti responsabili dell'invecchiamento atipico quali sotolone e 2-aminoacetofenone ricarica il ruolo conservante del glutatione.

Proprio per questa moltitudine di effetti legati alla non tossicità per l'uomo, ha portato l'OIV all'approvazione dello stage 7 per includere il glutatione nella categoria degli additivi enologici.

1.3.5 Gli indirizzi dell'OMS

L'Organizzazione mondiale della sanità, internazionalmente nota come *World Health Organization*, è un organismo speciale dell'ONU dedicato ad aumentare il livello di salute delle popolazioni mondiali. Tale esercizio avviene governando il contenimento di malattie o infermità e dettando le linee guida per una corretta salute ed igiene di vita.

È un soggetto di diritto internazionale che sostiene l'obbligo degli Stati membri a cooperare in buona fede per il conseguimento degli obiettivi costituzionali. L'organizzazione esplicita la sua funzione di vigilanza sanitaria emettendo avvisi alle autorità sanitarie dei paesi membri.

Ne consegue un interessamento diretto sugli argomenti inerenti al settore agroalimentare.

Nello specifico del vino si sono dibattute ampiamente le caratteristiche contrastanti che partecipano a tale prodotto, sia per la dotazione in etanolo, che per quella degli additivi.

Rimane aperto il tema della residualità dei principi attivi utilizzati in viticoltura e stabili in vino anche dopo seconda rifermentazione in quanto è stata normata la soglia per la tossicità acuta mentre risulta ancora in divenire la conoscenza riguardante la tossicità cronica.

Per quanto concerne l'etanolo, la posizione dell'OMS è risolta sulla soglia di attenzione e informazione da tenere soprattutto con le fasce di età più basse al fine di contrastare gli eccessi e le dipendenze.

Per quanto riguarda gli additivi, l'OMS in concerto con la European Food Safety Authority (EFSA) e la Commissione, il Parlamento e il Consiglio Europei, e a livello internazionale con il Joint Expert Committee on Food Additives (JECFA, Comitato congiunto di esperti sugli additivi alimentari) dell'Organizzazione per l'alimentazione e l'agricoltura (FAO), sostiene la loro indicazione in etichetta e ne sensibilizza l'uso e il consumo consapevole. Tecnicamente viene ovviamente accettato l'uso degli additivi come conservanti alimentari ma rispettandone delle soglie di impiego e di residualità.

Al fine di impedire o limitare il deterioramento dei vini per effetto dell'ossigeno e dei microrganismi infatti, grazie all'avanzamento tecnico e tecnologico, attualmente vengono utilizzate prima delle barriere fisiche e solo conseguentemente quelle chimiche come il dosaggio di sostanze anti-ossidanti e anti-microbiche a base di zolfo note come solfiti (E221-228) che inibiscono, ritardano o impediscono il propagarsi delle ossidazioni e la crescita e la proliferazione di batteri, lieviti e muffe. L'approccio quindi deve essere necessariamente sistemico in quanto prevale sempre l'effetto di interazione sinergica rispetto al rapporto diretto reagenti-prodotti.

Nello specifico della SO₂, sostanza che in purezza provocherebbe l'ossidazione dell'etanolo ad acetaldeide e che in compresenza di tannini manifesta importanti capacità antiossidanti prevenendo il processo degenerativo sopradescritto, risulta essere un additivo che si può aggiungere nei vini e negli alimenti o sulle loro superfici anche per bloccare o rallentare fenomeni biologici come la proliferazione di batteri, muffe o microrganismi che nel tempo porterebbero ad alterazione; la loro azione spesso non è limitata ad un unico sito o bersaglio ma si manifesta espandendo l'azione a più livelli.

L'attualità però dimostra come sussistano delle asincronie percettive tra quelle che sono delle esigenze produttive tecniche e commerciali con quelle che invece rappresentano delle leve comunicative e di orientamento e trend di consumo soprattutto per i prodotti a maggiore valore aggiunto.

Nello specifico, il legislatore competente a livello europeo, ha iscritto nella lista degli allergeni proprio i solfiti con obbligo di indicazione in etichetta all'atto dell'immissione del prodotto vino nel mercato.

Questo atto è stato necessario perché nelle procedure di valutazione della sicurezza, sulla base dei dati tossicologici disponibili, il livello effetto zero (in inglese 'no-observed-adverse-effect level', NOAEL) usato per definire la 'Dose giornaliera ammissibile' (DGA), che prevede la quantità di additivo alimentare che può essere assunta quotidianamente, nell'arco di una vita, senza effetti negativi sulla salute con un ampio margine di sicurezza, ha sancito che i quantitativi presenti nei vini possono causare reazioni allergiche e quindi immunologiche.

La Commissione per il Codex Alimentarius, la Commissione europea e altre organizzazioni internazionali hanno condiviso e definito i criteri scientifici per la selezione degli alimenti allergizzanti da indicare nelle etichette alimentari. La Direttiva 2003/89/CE e successive modifiche ha normato le etichette di tutti gli alimenti. Il consumatore allergico ha così la possibilità, leggendo attentamente le etichette, di essere informato e prevenire le eventuali allergie alimentari.

Con tutta probabilità, l'evoluzione della norma porterà anche nel vino ad inserire gli ingredienti e gli apporti calorici in etichetta e ciò sarà a dimostrazione di come l'attuale società sia sensibile al dosaggio degli additivi e alla composizione dei diversi prodotti alimentari.

Il vino si trova dunque in un momento storico in cui la tendenza è quella della maggiore espressività edonistica in termini di piacevolezza associata a dilatazioni temporali e spaziali di consumo e ad una contemporanea riduzione del contenuto di conservanti chimici se non altro nei prodotti a maggior valore aggiunto e di forte identità territoriale.

200-299 Conservanti	200-209 – sorbati
	210-219 – benzoati
	220-229 – solfuri
	230-239 – fenoli e formiati
	240-259 – nitriti e nitrati
	260-269 – acetati
	270-279 – lattati
	280-289 – propionati
290-299 – altri	
300-399 Antiossidanti e correttori di acidità	300-309 – ascorbati (vitamina C)
	310-319 – gallati e eritorbati
	320-329 – lattati
	330-339 – citrati e tartrati
	340-349 – fosfati
	350-359 – malati e adipati
	360-369 – succinati e fumarati
	370-399 – altri
400-499 Addensanti, stabilizzanti e emulsionanti	400-409 – alginati
	410-419 – gomma naturale
	420-429 – altri agenti naturali
	430-439 – derivati del poliossietilene
	440-449 – emulsionanti naturali
	450-459 – fosfati
	460-469 – derivati della cellulosa
	470-489 – derivati degli acidi grassi
490-499 – altri	
500-599 Regolatori di acidità e antiagglomeranti	500-509 – acidi e basi inorganiche
	510-519 – cloruri e solfati
	520-529 – solfati e idrossidi
	530-549 – sali dei metalli alcalini
	550-559 – silicati
	570-579 – stearati e gluconati
	580-599 – altri
900-999 Vari	900-909 – cere
	910-919 – glasse
	920-929 – agenti ausiliari
	930-949 – gas per confezionamento
	950-969 – dolcificanti
990-999 – schiumogeni	

Tab.1- Classificazione degli Additivi alimentari (EFSA)

1.4 Il sistema di chiusura nel condizionamento del vino

Una volta imbottigliato e tappato, il vino affronta l'affinamento in bottiglia che corrisponde a soste più o meno lunghe nei magazzini aziendali o di logistica distributiva fino al momento di consumo. Spesso per i vini bianchi l'affinamento in bottiglia corrisponde ai processi distributivi e di stoccaggio presso i magazzini dei rivenditori, spesso in condizioni termiche, igrometriche, luminose, rumorose, etc. diverse dagli ideali della cantina di produzione.

L'evoluzione del vino in bottiglia è un fenomeno complesso caratterizzato dall'interconnessione di molte variabili compositive, tecniche e tecnologiche che condizionano la qualità del prodotto finito e spesso ne decretano il suo disallineamento stilistico o la sua regressione edonistica nel corso della conservazione in bottiglia.

L'ossigeno è l'elemento scatenante dei processi evolutivi e la sua entrata all'interno della bottiglia tappata può avvenire per diffusione, o passaggio attraverso la matrice molecolare del materiale di chiusura guidato dalla pressione parziale del gas tra esterno e interno, oppure per permeazione attraverso i microcanali e micropori del tappo. Quest'ultimo fenomeno quantitativamente è maggiore rispetto al primo.

Durante la fase di conservazione in bottiglia risulta di enorme interesse strategico il sistema di chiusura in quanto determina direttamente la qualità percepita del prodotto al consumo. Questo deve essere scelto con un approccio relativistico figlio della considerazione sistemica delle caratteristiche di partenza e quindi compositive e dotazionali del vino e della sua proiezione come shelf-life nel mercato.

Le interazioni scaturenti dal binomio vino-sistema di chiusura sono dipendenti essenzialmente da:

- 1- permeabilità all'ossigeno;
- 2- proprietà meccaniche;
- 3- inerzia chimica;

E' noto come il sughero naturale dimostri performance di resilienza fisica alle sollecitazioni termiche migliori dei tappi sintetici. Il sughero palesa inoltre ridotte cessioni rispetto ai tappi sintetici palesando nel lungo periodo una migliore inerzia chimica. Di contro può ospitare muffe in grado di cedere anisoli e dunque compromettere la bontà del vino.

I tappi a vite rappresentano un eccellente sistema inerte ma essendo ermetici risultano inibenti dei processi di miglioramento edonistico dei vini delegati all'affinamento in bottiglia. Gli stessi possono prevedere delle permeazioni programmate di aria e quindi di ossigeno, condannando però di fatto il vino ad un decadimento sicuro e predeterminato.

Fenomeni di outgassing all'inserimento dei tappi in bottiglia e di scalping aromatico durante gli affinamenti sono stati studiati e diffusi in letteratura.

Di fatto però per quanto analitico, razionale e scientifico possa essere il processo di valutazione e scelta del sistema di chiusura, gli effetti finali sul vino risultano essere in condizioni reali di mercato solo in parte prevedibili e governabili. È stimato che nella sola Europa, annualmente i danni imputabili alla difettosità dei vini riconducibile ai diversi sistemi di chiusura sia nell'intorno di 500 milioni di euro all'anno (De Filippi et al., 2004).

Il sughero naturale permette una elevata permeabilità iniziale a cui corrisponde poi, all'esaurimento del fenomeno del ritorno elastico, una possibilità di diffusione dei gas compresa tra 0,02 e 0,15 mg O₂/30gg. Per quanto riguarda i tappi sintetici i valori di permeabilità sono compresi tra 0,14 e 0,71 mg O₂/30gg e diminuiscono in modo poco significativo nel tempo (Brotto, 2011).

La posizione delle bottiglie, verticale vs orizzontale, non riveste grande importanza nella permeabilità all'ossigeno; contrariamente la temperatura invece promuove proporzionalmente tale fenomeno.

Le caratteristiche meccaniche della materia prima costituente il tappo rivestono un ruolo determinante sulle capacità di tenuta del sistema.

I tappi sintetici possono risultare potenzialmente pericolosi per la salute dei consumatori principalmente per il contenuto in ftalati oltre che per le cessioni riscontrate in condizioni forzate di amine aromatiche primarie, composti clorurati, idrocarburi policiclici aromatici e residui di solventi soprattutto per tempi di contatto di medio-lungo periodo (Brotto, 2011).

L'impiego di sistemi di chiusura eccessivamente ermetici possono provocare nel tempo l'instaurarsi del difetto sensoriale di riduzione imputabile alla modificazione di alcuni composti solforati prodotti dai lieviti durante la fermentazione alcolica. Reazioni redox in ambiente fortemente riducente convertono i disolfuri (dimetil disolfuro con soglia a 12ppb) in tioli (metantiolo con soglia a 0,2ppb) deprimendo il profilo organolettico. Tali manifestazioni possono essere amplificate da residualità di zolfo dalla difesa fitosanitaria dell'uva o da stress edafici dei lieviti in fermentazione. Per tale motivo il governo delle quantità di rame in preimbottigliamento risulta essere ancora una pratica attuale e funzionale al perseguimento di una condizione ossido riduttiva quantomeno tamponata.

L'impiego viceversa di sistemi di chiusura eccessivamente permeabili concede ossidazioni anticipate dei vini bianchi anzitutto della frazione aromatica con scomparsa di esteri fermentativi e terpeni varietali a favore dell'incremento di aldeidi sgradevoli quali 2-octenale, 2-nonenale, furfurale, esenale, benzaldeide e metionale e di dietil esteri degli acidi fissi quali dietil succinato, dietil malato ed etil lattato oltre al sotolone.

Alte temperature di conservazione associate a pH sostenuti sembrano accelerare notevolmente i processi degenerativi dei vini bianchi.

Differenti sistemi di chiusura applicati allo stesso vino portano alla definizione di differenti profili organolettici del vino (AWRI, Godden et al., 2005).

Nel corso del tempo la capacità di consumo dell'ossigeno da parte del vino cala sia per una riduzione della solforosa molecolare che per una ridotta capacità riducente dei composti presenti nel vino.

Per vini bianchi caratterizzati da presunta ridotta shelf-life commerciale (12 mesi) i sistemi di chiusura sintetici potrebbero rappresentare delle economiche, standardizzate e sicure alternative al sughero, mentre per shelf-life superiori rimane a tutt'oggi un ottimo strumento il sughero di qualità.

Visti i numeri in crescita di produzione di bottiglie e quindi la conseguente richiesta dei tappi, dovrà divenire una prassi comune quella delle analisi preliminari di conformità dei lotti in acquisto di sughero per ridurre al massimo gli inquinamenti e quindi le difettosità dei vini al consumo.

La caratteristica principale dunque per un sistema di chiusura di qualità è l'inerzia chimica nei confronti del vino che verrà condizionato sia per fattori endogeni che esogeni (agenti sbiancanti e lubrificanti) e sia per cessioni che assorbimenti (flavour scalping).

Segue la standardizzazione tra i pezzi del medesimo lotto nei confronti della permeabilità all'ossigeno, caratteristica legata alle proprietà meccaniche costitutive del sistema di chiusura e al comportamento elastico.

I sistemi di chiusura sono degli strumenti a disposizione dell'enologo utili al governo della shelf-life e del relativo posizionamento in valore del vino nel mercato in quanto spiegano maggiormente il potenziale ossido riduttivo rispetto alle tecniche di vinificazione.

I sistemi di chiusura in ultima analisi rappresentano l'ambito finale di gestione strategica dei processi evolutivi dei vini, oltre il quale, esclusa la temperatura ambientale di conservazione delle bottiglie, poco rimane da fare per interferire nel sistema ossido riduttivo del prodotto.

La shelf life dei vini bianchi del nord est d'Italia, come quella di tutti i vini del mondo, è delegata in quota parte ai sistemi di chiusura.

Questo lavoro di tesi è orientato alla comprensione delle dinamiche evolutive imputabili alle caratteristiche compositive dei vini senza considerare le implicazioni dovute ai sistemi di chiusura.

2. IL MERCATO DEL VINO

I dati OIV (Organizzazione Internazionale della Vigna e del Vino) di seguito rielaborati rappresentano l'aggregazione delle tendenze mondiali dei consumi di vino complessivi e pro-capite nel mondo.

L'aggiornamento dei dati consolidati 2015, elaborati durante il 2016, dimostra come il trend di calo strutturale dei consumi in alcuni mercati sembri essersi arrestato.

In accordo con le evidenze ISTAT, i grandi paesi consumatori come l'Italia e la Spagna si assestano rispettivamente a 33 l/procapite anno e 21 l/procapite anno.

Solo la Francia persevera nella riduzione dei consumi che comunque si attestano a 45 l/procapite anno e quindi nettamente superiori agli altri paesi europei e del mondo.

Proseguono invece nel loro progresso gli USA, ormai il principale mercato mondiale con 31 milioni di ettolitri complessivi consumati nel 2015 sul totale di 240 milioni, dato prossimo al 13% in volume, seguiti dai paesi produttori del nuovo mondo e dai grandi mercati scandinavi.

Considerando i dati consolidati delle ultime due vendemmie dell'emisfero boreale, 2014 e 2015, di 273 milioni di ettolitri di vino a cui vanno sottratti i circa 30 milioni di ettolitri assorbiti dagli usi industriali e non dall'uomo, si analizza un mercato in sostanziale equilibrio, dove sia il consumo che la produzione sono stabili (<http://www.inumeridelvino.it>).

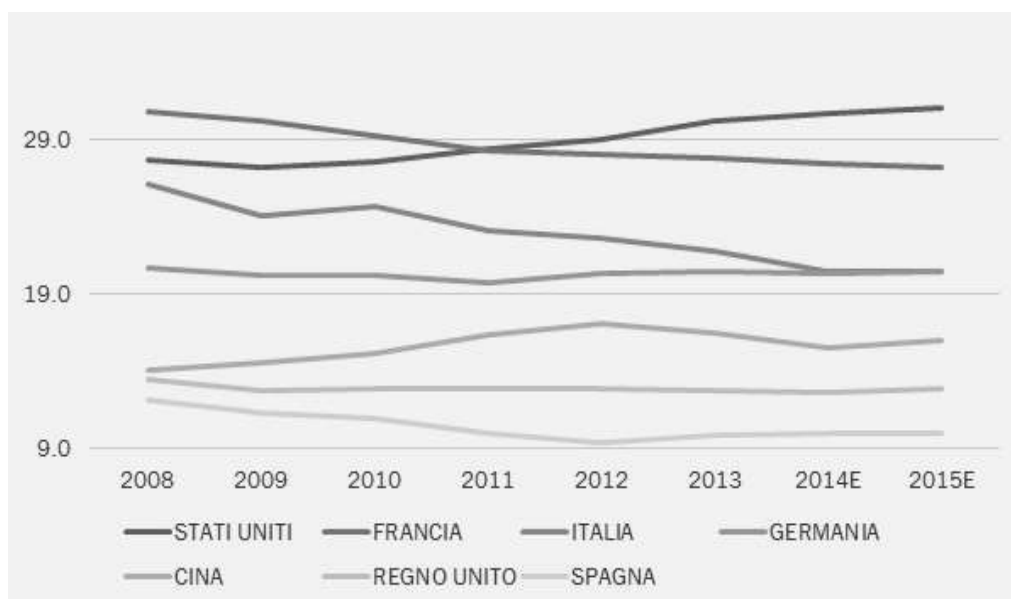


Fig.9- Produzione e consumo mondiale di vino (hl/1000)

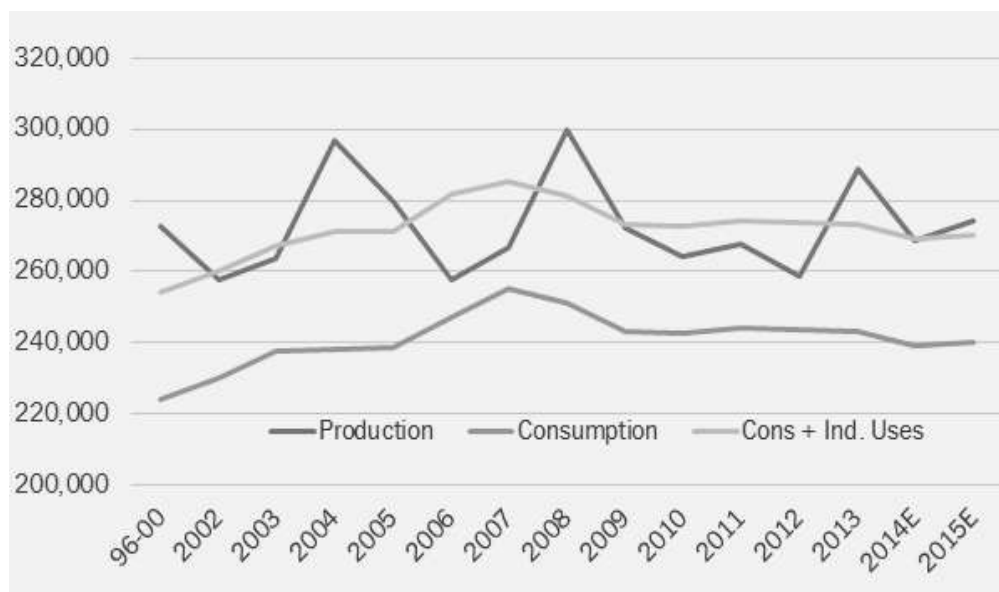


Fig.10- Evoluzione dei consumi di vino (hl/m)

I dati del mercato cinese sono incostanti; si misurano delle forti impennate delle importazioni di vino a cui però non sembrano corrispondere andamenti dei consumi altrettanto vigorosi. La Cina, nonostante il forte potenziale, rimane il quinto mercato mondiale documentato per consumi di vino, ben dietro a Italia e Germania e con un andamento altalenante nel corso degli ultimi anni.

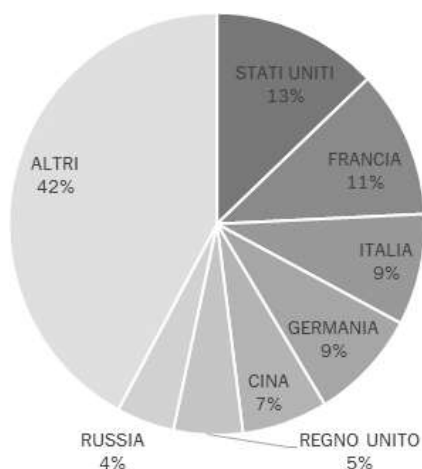


Fig.11- Stima della suddivisione dei consumi di vino in volume (dati aggregati ISTAT 2015)

Dall'analisi dei dati del GTA Atlas pubblicati da ISMEA, si evince come il commercio internazionale di vino, aggiornato al 2015, sia un mercato di ragguardevoli dimensioni, approssimabile ad un volume scambiato di 100 milioni di ettolitri generatore di un valore approssimabile a 25 miliardi di

euro. Le dinamiche dei flussi originate dai grandi esportatori quali Francia, Italia, Spagna, Cile e Australia, si esauriscono nei paesi anglosassoni grandi importatori come USA e Regno Unito.

Lo studio della bilancia commerciale, ossia di come si muovono i saldi netti di import-export per paese, pur leggermente incompleti perché le esportazioni e le importazioni di qualche mercato marginale non sono listati, vede saldamente l'Italia in prima posizione tra le nazioni esportatrici in volume con 17,6 milioni di ettolitri contro i 16 della Spagna, e seconda in valore con 4.7 miliardi di euro nel 2013 dopo la Francia a 7,1 miliardi. Inoltre il trend produttivo tra i grandi paesi esportatori caratterizza l'Italia per una continua crescita, più performante dei competitor segnando un +15% in due anni, contro un +9% del leader francese e il +12% della Spagna. Ciò è imputabile sia ad una maggiore appetibilità dei prezzi all'export oltre che ad una debole economia interna responsabile di una mitigazione degli import.

(HL/milioni)	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014E	2015E
TOTALE MONDO	251.3	243.3	242.7	244.3	243.6	243.0	239.1	240.0
STATI UNITI	27.7	27.3	27.6	28.4	29.0	30.2	30.7	31.0
FRANCIA	30.8	30.2	29.3	28.3	28.0	27.8	27.5	27.2
ITALIA	26.2	24.1	24.6	23.1	22.6	21.8	20.4	20.5
GERMANIA	20.7	20.2	20.2	19.7	20.3	20.4	20.3	20.5
CINA	14.0	14.5	15.2	16.3	17.1	16.5	15.5	16.0
REGNO UNITO	13.5	12.7	12.9	12.9	12.8	12.7	12.6	12.9
ARGENTINA	10.7	10.3	9.8	9.8	10.1	10.3	9.9	10.3
SPAGNA	12.2	11.3	10.9	9.9	9.3	9.8	9.9	10.0
RUSSIA	11.8	10.4	12.2	11.3	10.8	10.4	9.6	8.9
AUSTRALIA	4.9	5.1	5.4	5.3	5.4	5.3	5.4	5.4
PORTOGALLO	4.5	4.5	4.7	4.7	5.0	4.8	4.7	4.8
CANADA	4.0	4.1	4.3	4.4	4.6	4.6	4.8	
SUD AFRICA	3.6	3.4	3.5	3.5	3.6	3.7	4.0	4.2
ROMANIA	5.4	4.0	1.6	4.1	4.3	4.6	4.7	3.9
BRASILE	3.3	3.5	3.7	3.8	3.4	3.5		
OLANDA	3.7	3.6	3.8	3.8	3.6	3.5	3.4	3.3
UCRAINA	2.6	2.5	2.5	3.1				
CILE	2.3	3.1	3.2	3.0	3.1	3.1		
BELGIO	3.0	2.9	2.8	2.9	3.1	3.1		
GIAPPONE	2.4	2.5	2.7	2.9				
GRECIA	3.2	3.0	3.2	2.9	3.1	3.0	2.6	2.6
SVIZZERA	2.9	2.9	2.8	2.7	2.9			
AUSTRIA	2.4	2.4	2.4	2.5	2.5	2.5	2.5	2.4
UNGHERIA	3.0	2.6	1.8	2.1	2.0	1.9	2.2	2.1
REPUBBLICA CECA	2.0	2.0	2.0	2.0				
SVEZIA	2.0	2.0	2.0	2.0	2.3	2.4	2.5	2.6
DANIMARCA	1.9	1.9	1.9	1.8	1.5	1.6	1.6	1.6

Fig.12- Consumi mondiali di vino (hl/m) (Dati OIV 2016)

(litri pro capite)	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
LUSSEMBURGO	54.6	51.8	53.5	49.8	50.7			
FRANCIA	49.6	48.4	46.6	46.4	47.7	47.1	46.4	45.6
PORTOGALLO	42.7	42.4	43.9	43.8	42.5	40.6	39.6	40.2
SVIZZERA	38.4	37.9	38.4	35.5	37.5			
ITALIA	43.7	40.0	40.7	37.9	37.1	35.5	33.1	33.1
CROAZIA	31.5	34.1	35.4	34.5	34.4			
SLOVENIA	39.6	37.1	37.5	37.3	33.1			
DANIMARCA	33.8	34.2	34.1	33.0	32.6	28.4	28.3	28.2
AUSTRIA	28.8	28.7	28.6	30.3	29.7	29.6	29.4	28.1
BELGIO	28.2	26.7	25.8	27.1	27.8	27.0		
GRECIA	28.3	26.7	28.6	25.0	25.6	24.9	21.5	21.4
ARGENTINA	26.9	25.8	24.1	24.1	24.4	25.0	23.8	24.6
GERMANIA	25.2	24.5	24.5	24.0	24.4	24.4	24.2	24.3
AUSTRALIA	22.9	23.4	24.0	23.3	23.5	22.9	23.3	23.2
OLANDA	22.4	22.0	23.1	22.7	22.8	21.8	21.1	20.4
UNGHERIA	30.2	26.1	18.1	21.3	21.1	19.7	22.8	21.6
SVEZIA	21.7	21.6	21.4	21.2	21.1	21.9	22.7	23.5
NUOVAZELANDA	20.4	21.4	21.0	21.0	20.4	20.4		
SPAGNA	27.0	24.7	23.6	21.3	19.9	20.9	21.0	21.1
REGNO UNITO	21.9	20.5	20.7	20.5	19.9	19.7	19.4	19.8
IRLANDA	17.3	15.3	16.2	17.1	17.5	18.3		
REP. CECA	19.0	19.2	19.1	19.0	17.4			
CILE	13.9	18.4	18.9	17.4	15.5	15.7		
ROMANIA	25.0	18.7	7.6	16.4	12.1	12.9	13.1	10.8
FINLANDIA	10.8	11.2	10.8	11.0	11.1	11.4		
STATI UNITI	9.1	8.9	8.9	9.1	9.2	9.6	9.7	9.7
RUSSIA	8.3	7.2	8.5	7.9	7.5	7.2	6.6	6.1
SUD AFRICA	7.2	6.8	6.9	7.0	7.1	7.2	7.8	8.2
BRASILE	1.7	1.8	1.9	1.9	1.7	1.7		
CINA	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2	1.2	1.1	1.2

Fig.13- Consumi pro-capite di vino (l) (Dati OIV 2016)

Da un'analisi più approfondita del bilancio nettamente positivo del vecchio continente emerge come il valore medio aggregato sia massimo in Francia, con 7,143M€, seguito con distacco dall'Italia con 4,718M€ e dalla Spagna con 2,321M€. Di fatto l'Italia produce un valore medio dei vini prossimo alla metà delle produzioni francesi.

Il nuovo mondo è rappresentato dal capofila Cile seguito da Australia e Nuova Zelanda; questi ultimi due paesi produttori seppur simili in termini di valore, sono molto distanti in termini di volume in quanto il primo produce quasi il quadruplo del secondo. Anche qui si può affermare come l'Australia produca mediamente dei vini nettamente più economici rispetto alla Nuova Zelanda.

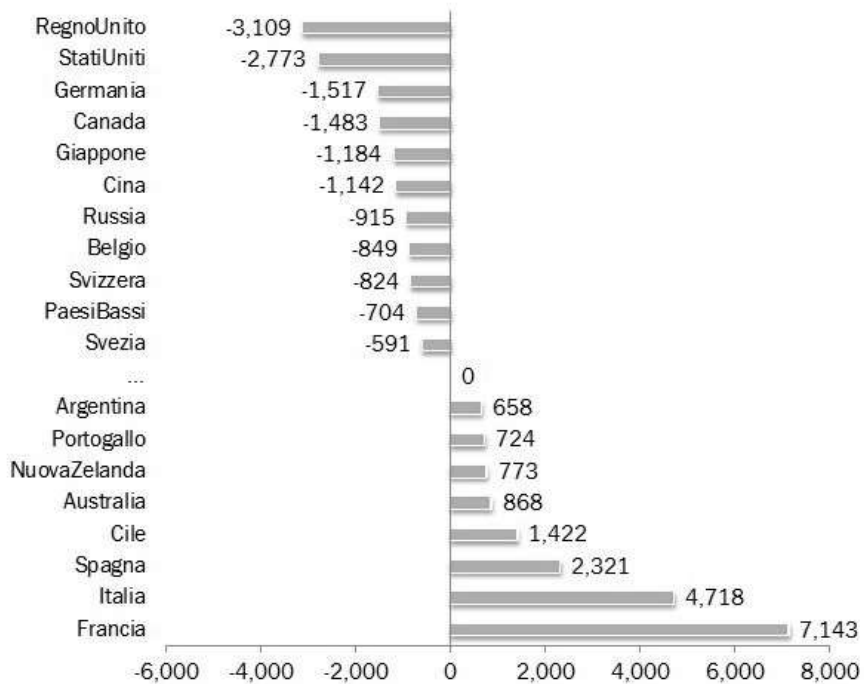


Fig.14- Bilancia commerciale 2013 (EURm)

	Valore (EUR m)			Volume (hl/1000)		
	Import	Export	Delta	Import	Export	Delta
Francia	651	7,794	7,143	5,264	14,523	9,259
Italia	321	5,039	4,718	2,693	20,319	17,626
Spagna	177	2,498	2,321	1,590	17,688	16,098
Cile	0	1,422	1,422	0	8,840	8,840
Australia	471	1,339	868	872	7,115	6,242
Australia	471	1,339	868	872	7,115	6,242
Nuova Zelanda	0	773	773	0	1,756	1,756
Portogallo	0	724	724	0	3,056	3,056
Argentina	0	658	658	0	3,155	3,155
Sudafrica	0	619	619	0	5,544	5,544
...
Svezia	591	0	-591	2,079	0	-2,079
Paesi Bassi	885	181	-704	3,674	258	-3,417
Svizzera	953	129	-824	1,843	18	-1,825
Belgio	976	127	-849	3,142	294	-2,848
Russia	915	0	-915	4,977	0	-4,977
Cina	1,171	29	-1,142	3,766	19	-3,747
Giappone	1,184	0	-1,184	2,730	0	-2,730
Canada	1,524	41	-1,483	3,729	423	-3,305
Germania	2,522	1,005	-1,517	15,100	4,026	-11,074
Stati Uniti	3,947	1,174	-2,773	10,970	4,144	-6,826
Regno Unito	3,623	514	-3,109	11,832	927	-10,905

Fig.15- Bilancia commerciale 2013 val/vol (elaborazione inumeridelvino su dati ISMEA/GTA)

Il saldo piu' negativo della bilancia commerciale spetta al Regno Unito con 3,1 miliardi di euro e 11 milioni di ettolitri di importazioni nette, seguito dagli USA con 2,8 miliardi, nonostante 1,2 miliardi di euro di esportazioni, secondo GTA. Terzo mercato per saldo negativo e' la Germania con 1,5 miliardi di valore e volumi di 11 milioni di ettolitri. Tutti questi paesi marciano un trend di crescita dei consumi nell'intorno del 10%. In Asia, il Giappone aumenta di oltre il 20% mentre la Cina segna un incremento da 1 a 1,14 miliardi del suo deficit tra il 2011 e il 2013.

2.1 La globalizzazione dei consumi

La tendenza dell'economia ad aumentare i processi integrativi di scambio in una dimensione sovranazionale vale anche per il settore enologico. L'ondata commerciale liberista, regolamentata grazie agli accordi internazionali quali GATT e poi WTO, ha abolito progressivamente le barriere e permesso a molte aziende dei processi spinti di internazionalizzazione dei mercati.

Mentre per i vini rossi, grazie al congenito patrimonio polifenolico ed alcolico, sopportare gli stress logistici risulta in qualche modo sostenibile in termini di conservazione delle caratteristiche di partenza per una aumentata resilienza chimica, per i vini bianchi, l'espansione radiale commerciale a cui si è assistito negli ultimi tempi, solleva delle criticità riconducibili a processi evolutivi accelerati fino all'alterazione dei profili organolettici originari. Tali fenomeni, stimolati soprattutto da stress fisici come le elevate temperature, gli sbalzi termici e igroscopici, la radiazione luminosa e le vibrazioni, circoscritti ad agenti causali riconducibili alla dilatazione spaziale degli ambiti di consumo, vengono amplificati dal fattore tempo.

La globalizzazione ha infatti comportato un necessario aumento dei tempi che intercorrono tra il momento dell'imbottigliamento e quello della stappatura, in quanto le filiere distributive e poi di consumo sono lunghe. Basti considerare il mercato statunitense in cui esistono normative articolate nel settore delle bevande alcoliche che prevedono tra l'altro l'obbligo normativo della partecipazione di più attori commerciali riconosciuti dal legislatore, come l'importatore ed il distributore.

Sicuramente le innovazioni tecnologiche, i miglioramenti infrastrutturali e l'affermazione delle nuove tecnologie informatiche stanno rendendo più fluido ed armonico il processo distributivo ma la bottiglia di vino è pur sempre un oggetto pesante ed ingombrante e per questo diviene un prodotto lento e costoso da movimentare.

La crescita impetuosa del mercato del vino su scala mondiale sta delineando delle rinnovate esigenze commerciali che necessariamente si ribaltano sulla ridefinizione tecnica e tecnologica delle filiere produttive.

Come la storia insegna, l'evoluzione del mercato comporterà un'evoluzione del prodotto.

Se ciò non dovesse avvenire, il processo di interdipendenza economica finora particolarmente favorevole al Paese Italia potrebbe ridimensionarsi e assoggettarsi a fenomeni di concorrenza e asincronia percettiva.

2.2 La produzione di vino in Italia

Dall'analisi degli ultimi dati ISTAT emerge come dopo la complicata annata 2014 caratterizzata da un andamento meteo pluviometrico ed eliofanico assolutamente asincrono rispetto agli andamenti storici, il biennio 2015 - 2016 marchi dei netti e sostanziosi aumenti produttivi dell'ordine del 10% in volume rispetto alla media decennale.

Nel segmento DOC/DOCG sono stati raggiunti i 18,8 milioni di ettolitri di vino prodotti, il dato più alto di sempre, con un incremento del 20% rispetto al dato storico, per cui si nota come il progresso evolutivo verso una filiera di qualità sia continuo.

Qualitativamente, sempre nel segmento DOC/DOCG, si dettaglia come la produzione totale sia formata da 10,6 milioni di ettolitri di vini bianchi (con un aumentato supporto di Prosecco ed Asti) e da 8,2 milioni di ettolitri di vini rossi. Nel segmento IGT i volumi si attestano a 15 milioni di ettolitri, marcando un +11% rispetto alla media storica di circa 13,3 milioni. Si ripete anche in questa categoria la prevalenza in volume dei bianchi con 7,9 milioni di ettolitri rispetto ai rossi con 7 milioni di ettolitri. Le annate abbondanti si caratterizzano per una maggiore vinificazione dei vini da tavola, giunti a 14 milioni di ettolitri.

I vini bianchi sono cresciuti del 22% attestandosi ad un volume di 25,6 milioni di ettolitri, il 18% sopra la media storica di 21,7 milioni di ettolitri.

I vini rossi invece sono in linea con la media storica con un volume complessivo di 22,1 milioni di ettolitri. L'Italia sta producendo più vini bianchi e più vini a denominazione e le tendenze sono in aumento.

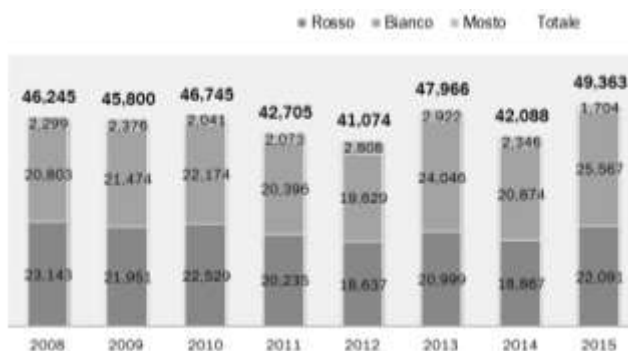


Fig.16- Produzione di vino e mosto in Italia (hl/1000)

2.2.1 La produzione di vino nel nord est d'Italia

Il dettaglio produttivo regionale sancisce come prevalenti i vini bianchi in Veneto, Friuli Venezia Giulia e Trentino Alto Adige, (Fig.9) con una netta prevalenza in volume nelle categorie qualitative DOC e IGT (Fig.10).

	2010	2011	2012	2013	2014	2015	15/14
Abruzzo	3,028	2,283	2,443	2,728	2,273	2,777	22%
Basilicata	125	113	189	178	102	87	-15%
Calabria	323	302	400	370	314	404	29%
Campania	1,869	1,726	1,542	1,644	1,183	1,614	36%
EmiliaRomagna	6,601	6,455	6,273	7,396	6,958	7,382	6%
FriuliVeneziaGiulia	1,334	1,267	1,281	1,073	1,367	1,872	37%
Lazio	1,259	1,205	1,365	1,571	1,302	1,696	30%
Liguria	70	77	46	46	63	79	26%
Lombardia	1,349	1,313	1,222	1,301	1,424	1,410	-1%
Marche	927	741	918	1,039	915	959	5%
Molise	271	255	319	319	297	232	-22%
Piemonte	3,006	2,683	2,366	2,580	2,402	2,467	3%
Puglia	7,169	5,777	5,338	5,908	5,430	7,932	46%
Sardegna	475	486	503	638	746	794	6%
Sicilia	5,676	4,823	5,169	7,282	4,539	5,093	12%
Toscana	2,854	2,495	2,098	2,657	2,778	2,825	2%
TrentinoAltoAdige	1,161	1,113	1,210	1,362	1,029	1,230	19%
Umbria	875	860	637	706	670	765	14%
Valledaosta	22	20	17	20	15	14	0%
Veneto	8,351	8,710	7,740	9,148	8,281	9,733	18%
Italia	46,745	42,705	41,074	47,966	42,088	49,363	17%
Nord	21,893	21,639	20,154	22,924	21,539	24,187	12%
Centro	5,915	5,301	5,017	5,974	5,665	6,244	10%
Mezzogiorno	18,936	15,765	15,903	19,068	14,884	18,931	27%

Fig.17- Dettaglio produttivo regionale 2015 (hl/1000) (inumeridelvino.it su dati ISTAT)

	DOC Bia	DOC Ros	IGT Bia	IGT Ros	Tav Bia	Tav Ros	Totale
Abruzzo	231	709	141	156	629	863	2,728
Basilicata	0	30	11	16	3	26	87
Calabria	15	52	9	31	59	238	404
Campania	170	106	112	79	474	673	1,614
EmiliaRomagna	287	1,148	1,564	1,336	1,595	821	6,752
FriuliVeneziaGiulia	544	110	557	165	348	149	1,872
Lazio	681	174	259	175	276	110	1,676
Liguria	31	12	16	8	7	5	79
Lombardia	308	479	258	203	54	109	1,410
Marche	233	115	59	114	211	226	959
Molise	4	16	22	19	61	111	232
Piemonte	1,025	1,079	-	-	47	316	2,467
Puglia	229	418	1,000	1,422	2,125	2,119	7,313
Sardegna	311	242	29	79	34	99	794
Sicilia	674	616	1,470	971	444	533	4,708
Toscana	163	1,593	137	638	63	231	2,825
TrentinoAltoAdige	792	304	79	50	2	3	1,230
Umbria	198	158	123	189	52	46	765
Valledaosta	5	8	-	-	1	2	14
Veneto	4,662	886	2,058	1,341	619	167	9,733
Italia	10,561	8,254	7,904	6,991	7,102	6,846	47,659
Nord	7,653	4,025	4,532	3,102	2,673	1,572	23,557
Centro	1,275	2,040	579	1,116	600	612	6,223
Mezzogiorno	1,632	2,189	2,793	2,773	3,829	4,662	17,879

Fig.18- Categorie produttive regionali 2015 (hl/1000) (inumeridelvino.it su dati ISTAT)

Il Veneto rappresenta la regione leader italiana sia per il volume complessivo prodotto che per la categoria dei vini bianchi. La progressione produttiva ha raggiunto nel 2015 i 9,7 milioni di ettolitri di vino, il 20% del totale italiano, ma le percentuali salgono a quasi il 30% quando si restringe il campo ai vini bianchi e ai vini DOC. Dai dati ISTAT emergono quasi 79.000 ettari di vigneto nel 2015, rispetto ai 70.000 censiti nel 2010; il guadagno di 9000 ettari in 5 anni corrisponde ad un +12% cumulato.

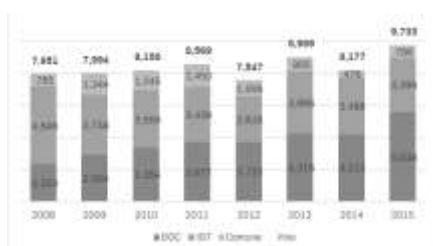


Fig.19- Produzione di vino in Veneto (hl/1000)

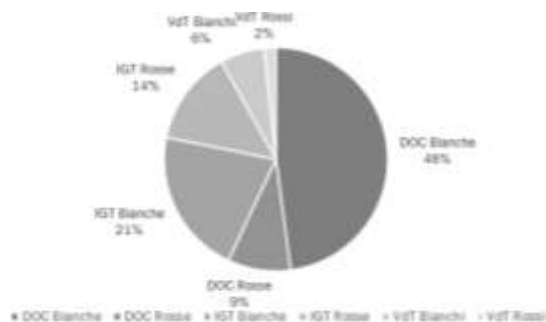


Fig.20- Categorie produttive Veneto 2015 (hl/1000)

Un punto di riferimento per il settore vinicolo italiano, guidato dalla progressione del Conegliano Valdobbiadene Prosecco Superiore DOCG ma soprattutto dal Prosecco DOC che anche nel 2016 dovrebbe confermare un livello produttivo prossimo a 10 milioni di ettolitri se non addirittura con i tagli varietali al 15% superiore.

La produzione rappresenta il picco storico per la regione, fortemente sbilanciata verso il vino bianco con 7,3 milioni di ettolitri, di cui 5,5 DOC, il 41% sopra la media degli ultimi 10 anni, parzialmente compensati da una produzione di rossi del 16% nel periodo 2005-2015 ma comunque in ripresa rispetto alla pessima annata 2014. I vini bianchi veneti diventano ancora più rilevanti rispetto al totale italiano marcando un 44% dei vini bianchi DOC, il 26% dei vini bianchi IGP e il 9% dei vini da tavola bianchi. La resa media per ettaro tuttavia è molto elevata con 159 quintali di uva contro i 110 quintali rilevato nel 2015 per l'Italia nel suo insieme.

Il Friuli Venezia Giulia, famoso per i suoi vini bianchi che rappresentano il 5,1% in volume dei vini bianchi fermi italiani, ha mantenuto delle performance produttive di tutto rilievo e addirittura in controtendenza durante il 2014 marcando complessivamente un +27% in volume sul 2013.

Su un totale di 1,37 milioni di ettolitri regionali, 1,1 milioni di ettolitri sono di vini bianchi. Tale prevalenza è guidata dalla provincia di Pordenone con un +38% e 0,6 milioni di ettolitri, principalmente riconducibile al fenomeno Prosecco e al Pinot Grigio. Segue Gorizia con un +33% e 0,3 milioni di ettolitri.

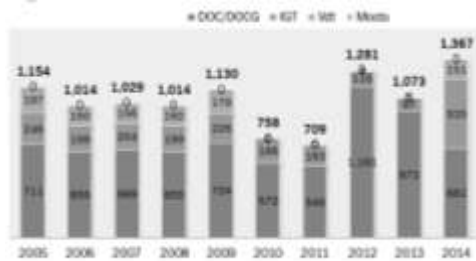


Fig.21- Produzione di vino in Friuli VG (hl/1000)

	Vino	Bianco	Rosso	DOC	IGT	Categorie	Media	Totale
(hl/1000)								
2005	1.155	678	477	711	246	187	-	1.198
2006	1.014	615	404	655	199	160	-	1.014
2007	1.029	621	408	669	204	156	-	1.029
2008	1.014	610	404	655	199	160	-	1.014
2009	1.130	662	463	724	226	179	-	1.130
2010	1.134	903	431	572	186	-	-	1.134
2011	1.267	892	375	646	303	-	-	1.267
2012	1.281	941	340	1.161	116	4	-	1.281
2013	1.073	788	284	973	97	3	-	1.073
2014	1.367	1.075	292	681	535	151	-	1.367
2013/14	27.4%	26.3%	3.7%	30.0%	45.0%	27.4%	-	
2013/14 media	12.3%	28.2%	22.8%	14.4%	23.0%	-	-	12.3%

Fig.22- Categorie produttive Friuli VG 2014 (hl/1000)

Il Trentino Alto Adige negli ultimi cinque anni è cresciuto del 16%, il doppio rispetto alla media nazionale (+8%). La produzione di vini DOC nel 2013, da sempre molto alta, ha raggiunto il massimo storico di 1,1 milioni di ettolitri segnando un +13% sopra la media storica sul totale di 1,3 milioni di ettolitri. Anche in questa regione i vini bianchi sono protagonisti con una produzione prossima ai 0,9 milioni di ettolitri. Le superfici vitate delle due provincie sono in leggera crescita assommando 15077 ettari secondo ISTAT, di cui 5190 a Bolzano e 9887 a Trento.

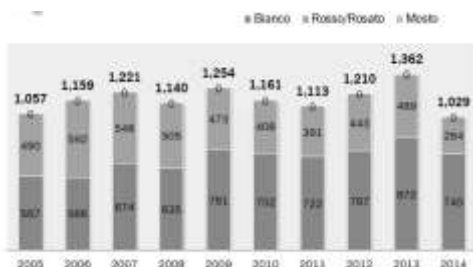


Fig.23- Produzione di vino in Trentino AA (hl/1000)

	Vino	Bianco	Rosso	DOC	IGT	Categorie	Media	Totale
(hl/1000)								
2005	1.056	567	490	822	202	32	-	1.056
2006	1.159	566	502	460	42	657	-	1.159
2007	1.221	674	548	1.020	180	22	-	1.221
2008	1.140	635	505	965	161	14	-	1.140
2009	1.254	781	473	1.044	190	12	-	1.254
2010	1.161	752	408	964	186	10	-	1.161
2011	1.113	722	361	924	178	5	-	1.113
2012	1.210	767	443	992	202	15	-	1.210
2013	1.362	872	489	1.108	237	17	-	1.362
2012/13	12.6%	13.7%	10.5%	11.7%	17.1%	9.6%	-	12.6%
2013/media	15.8%	19.2%	10.2%	13.3%	27.8%	48.8%	-	15.8%

Fig.24- Categorie produttive Trentino AA (hl/1000)

Il nord-est d'Italia si dimostra quindi un tritico di tre regioni sbilanciate chiaramente sulla produzione dei vini bianchi di cui rappresenta un interprete sia qualitativo che quantitativo.

La produzione di vino bianco cumulata delle tre regioni rappresenta circa il 36% in volume del totale italiano per questa tipologia (ISTAT 2015).

Si sostiene dunque la necessità di approfondire in maniera scientifica e finalizzata le conoscenze sulle dinamiche evolutive di questi vini in quanto la maggior parte di essi sono destinati ai mercati UE ed extra UE. Tale destino, legato a dilatazioni spaziali e temporali di consumo, dovrà sempre più far riflettere su quali siano le vie di sviluppo maggiormente sostenibili ed utili per confermare il successo di questi ultimi anni e consolidare le quote di mercato conquistate.

2.3 Il vino nell'export agroalimentare

Negli ultimi 10 anni il valore dei cibi e dei vini italiani all'estero è praticamente raddoppiato facendo segnare un aumento record del 79% nelle esportazioni che hanno raggiunto il massimo storico di 36,8 miliardi di euro nel 2015. Un prodotto su cinque è DOC, dai vini ai formaggi, dalle conserve all'olio fino ai salumi. Il vino ha fatto registrare un aumento dell'80% nell'ultimo decennio, per raggiungere nel 2015 un valore delle esportazioni di 5,4 miliardi che lo colloca al primo posto tra i prodotti della tavola made in Italy all'estero. Al secondo posto si posiziona l'ortofrutta fresco, con 4,4 miliardi, seguito dalla pasta, con 2,4 miliardi, dai formaggi, con 2,3 miliardi, con un aumento del 95% in dieci anni, dai pomodori trasformati, con 1,5 miliardi, dall'olio di oliva e dai salumi.

Il 66% del fatturato agroalimentare estero si ottiene nel mercato europeo. Si stima inoltre un volume d'affari potenziale di oltre 60 miliardi di euro imputabili a prodotti che richiamano in modo fraudolento il bel Paese. L'agroalimentare si dimostra quindi il secondo comparto manifatturiero made in Italy. (Coldiretti 2015)

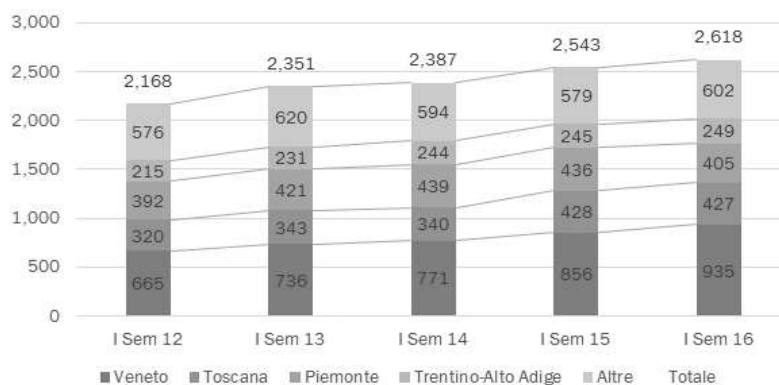


Fig.25- Esportazioni totali (ATECO) per regione (EURm)

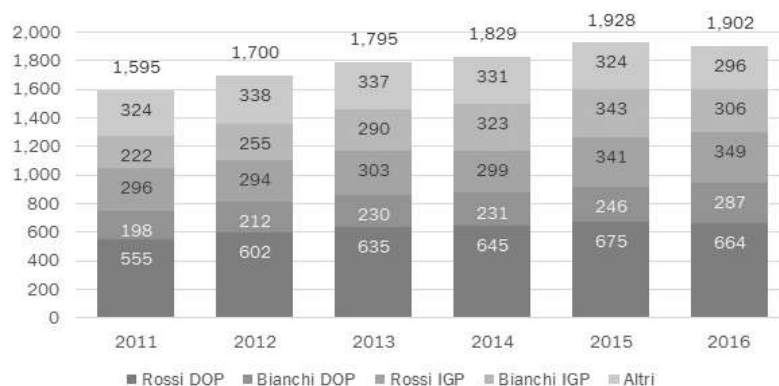


Fig.26- Export vino in bottiglia per tipologia (EURm)

Nello specifico del vino, dall'analisi degli andamenti di mercato dell'annata 2015, seguita dai primi dati consolidati 2016, si evidenziano due tendenze: la prima è che l'export imbottigliato italiano dimostri un calo dei vini da tavola e IGT, che seppur preponderanti si ridimensionano rispettivamente del 4% e del 9% in volume, decremento solo in parte compensato dall'aumento del 3% dei vini DOP; la seconda è riconducibile al fenomeno Prosecco che marca un +9%, capofila di una tendenza molto favorevole per i vini bianchi anche fermi, soprattutto del Trentino Alto Adige.

Si assiste dunque ad un progresso consistente dei vini bianchi, in particolare nella categoria DOP, quantificabile in un +17% in volume.

(EUR m)	1 Sem 15	2 Sem 15	1 Sem 16	2 Sem 16	1 Sem 17	2 Sem 17	Var 16/15	Var 17/15
Piemonte	302	421	430	436	405	405	-7%	-4%
Valle d'Aosta	2	1	1	1	1	1	28%	-7%
Lombardia	111	127	134	124	124	124	0%	-2%
Trentino-Alto Adige	215	231	244	245	249	25	2%	8%
Veneto	665	736	771	856	935	95	9%	27%
Friuli-Venezia Giulia	38	36	44	50	53	7%	7%	48%
Liguria	8	4	4	4	6	6	34%	52%
Emilia Romagna	169	199	184	131	132	0%	34%	34%
Toscana	320	343	340	428	427	0%	25%	25%
Umbria	16	14	13	14	16	15%	18%	18%
Marche	25	25	20	19	24	4%	-5%	-5%
Lazio	22	23	22	24	24	2%	6%	6%
Abruzzo	51	58	65	71	72	3%	24%	24%
Molise	3	3	3	3	3	1%	8%	8%
Campania	16	18	18	21	19	-12%	4%	4%
Puglia	52	65	47	42	57	21%	26%	26%
Basilicata	1	1	1	1	1	-13%	2%	2%
Calabria	3	3	2	2	2	0%	34%	34%
Sicilia	50	49	49	51	55	6%	12%	12%
Sardegna	11	12	12	11	12	9%	1%	1%
Non specificato	0	0	0	0	0	0%	79%	79%
Totale	2.186	2.391	2.387	2.543	2.618	3%	11%	11%

Fig.27- Esportazioni totali per regione (ISTAT)



Fig.28- Valore DOC a volumi 2014 e valori 2015 (EURm)

2.4 Le strategie nazionali di sviluppo del settore vitivinicolo

Il settore primario rappresenta uno dei settori produttivi nazionali più importanti con oltre 260 miliardi di euro di fatturato. Una vera e propria risorsa per l'Italia anche per il valore aggiunto e l'indotto generato dall'agricoltura. Il Ministero delle politiche agricole alimentari e forestali ha attuato e sta perfezionando tutta una serie di azioni nel campo della tutela del Made in Italy con il Dipartimento delle politiche competitive.

L'Amministrazione ha avviato, a decorrere dal mese di dicembre 2012, una serie di consultazioni con i rappresentanti delle Regioni e delle Organizzazioni professionali al fine di procedere alla definizione del programma nazionale di sostegno con il ruolo di rispettare completamente le diverse esigenze del mondo produttivo e le diverse realtà regionali; ne è nato il piano consolidato 2014-2018 per il settore vite e vino.

In questo documento si sono definiti gli assi di sostegno finanziario delle politiche nazionali, ossia gli obiettivi da perseguire quali:

1. Rafforzamento della competitività del settore vitivinicolo;
2. Tutela dell'ambiente e del paesaggio;

3. Garanzia della qualità della produzione;
4. Gestione dei rischi e delle crisi.

L'ottica è quella di sostenere l'adeguamento strutturale della vitivinicoltura al mercato, dai vigneti alla vinificazione, incrementando la capacità di penetrazione dei vini italiani sui mercati più performanti.

Questi ambiti strategici sono perseguibili attraverso l'attuazione delle seguenti misure:

1. Promozione sui mercati dei paesi terzi;
2. Ristrutturazione e riconversione dei vigneti;
3. Investimenti per incrementare la redditività aziendale;
4. Vendemmia verde;
5. Distillazione dei sottoprodotti;
6. Assicurazione del raccolto:

Nel dettaglio, le azioni di informazione e promozione dei vini nei mercati dei paesi terzi si propone di migliorare la competitività soprattutto nel mercato extra-Ue, rafforzando l'export e trovando nuovi sbocchi per il vino italiano. Nell'attuale congiuntura di mercato è proprio il mercato estero a presentare le maggiori prospettive di espansione.

La ristrutturazione e riconversione dei vigneti prosegue nell'ispirazione delle precedenti OCM (regolamenti (CE) n. 1493/1999 e n. 479/2008) ed è finalizzata all'incremento della capacità competitiva del vigneto Italia. Una migliorata scelta varietale e clonale, una più ragionata distribuzione geografica, rinnovati sistemi di allevamento e delle tecniche di coltivazione portano infatti a migliorare la qualità della produzione, a ridurre i costi di produzione e adeguare il potenziale produttivo nazionale alle richieste del mercato. Tutto ciò con un occhio di riguardo per la tutela del valore paesaggistico e delle tradizioni culturali connesse.

Gli investimenti diretti alle aziende hanno lo scopo di mantenere vitale il settore soprattutto grazie al ricambio generazionale.

La distillazione dei sottoprodotti, consente di ridurre gli impatti ambientali legati all'eliminazione di fecce e vinacce; mentre la vendemmia verde è lo strumento preposto a fronteggiare eventuali crisi di mercato, prevenendo eccessi di offerta e al tempo stesso scongiurando il rischio di un abbandono precoce della produzione.

L'assicurazione del raccolto contribuisce a tutelare i redditi dei viticoltori colpiti da calamità naturali, condizioni climatiche avverse, fitopatie o infestazioni parassitarie.

Le strategie nazionali di sviluppo quindi sostengono la tesi dello sviluppo dell'export, e quindi di allocazione delle produzioni vitivinicole in mercati lontani che dilatano i tempi di consumo, e dello sviluppo della qualità delle produzioni.

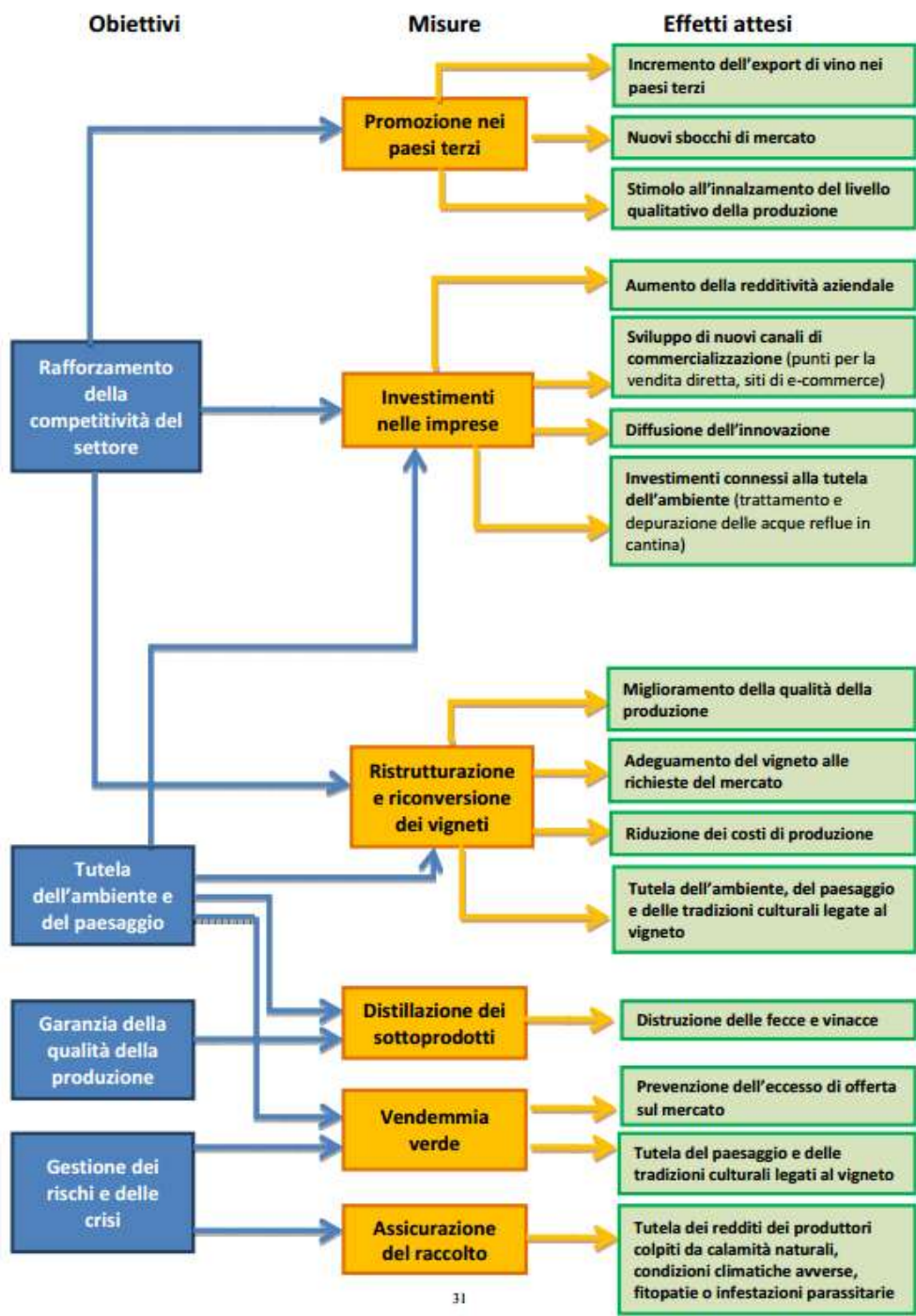


Fig.29- Le strategie nazionali di sviluppo del valore del settore vitivinicolo (Piano Consolidato Mipaff 2014-2018)

3. IL VALORE AGGIUNTO DELLA LONGEVITÀ

L'esigenza di studiare le dinamiche di evoluzione positiva dei vini bianchi del nord-est d'Italia si fonda su tre concetti cardine:

1. La rilevanza dei vini bianchi nella struttura produttiva del territorio;
2. Lo scenario commerciale futuro e la politica nazionale di sostegno allo sviluppo del mercato estero;
3. Lo sviluppo in valore del prodotto e dell'indotto.

Se i primi due ambiti sono stati affrontati e si articolano su degli stati di fatto predefiniti, consolidati ed esistenti, il terzo rimane quello maggiormente proiettato al futuro e di interesse pubblico e privato. Di fatto il tema del valore delle produzioni rimane l'ambito maggiormente dibattuto e spesso con visioni divergenti tra i diversi attori delle filiere produttive e distributive.

Cogliendo tale questione non dall'interno, bensì dall'esterno, attraverso un'analisi comparativa sul valore delle produzioni tra il nord-est d'Italia e le altre aree vitivinicole del mondo sbilanciate sulla produzione dei vini bianchi, emerge un quadro interessante.

Da una prima osservazione macroeconomica si può asserire come tutte le grandi zone vitivinicole del mondo possiedano con la longevità dei vini che producono, una delle caratteristiche di qualità percepita utili a sostenere la credibilità ed il valore delle proprie produzioni e dei propri territori.

Ecco come il confronto proposto può aiutare a completare il quadro degli argomenti a suffragio di questo lavoro di tesi.

3.1 L'esperienza italiana

Mentre per i vini rossi si possono vantare diffusi alti livelli qualitativi da molto tempo nel confronto mondiale, per quanto riguarda i vini bianchi permane a tutt'oggi un disordine stilistico e percettivo.

I vini bianco carta da bere giovani, senza grandi estratti, alcol, identità e sapore hanno caratterizzato il bianco italiano fino a metà degli anni novanta, momento storico in cui si sono affacciati progetti viticolo enologici orientati alla struttura e alla longevità.

Il processo evolutivo culturale, sia produttivo che di consumo, ha portato a consolidare delle espressioni da vitigni autoctoni o internazionali di rilievo seppur non ancora all'altezza di certi Chablis e Montrachet di Borgogna, o Riesling, Gewurztraminer e Pinot Gris dell'Alsazia, e neanche con i Riesling tedeschi del Reno.

L'allineamento tecnico su di un progetto integrato di filiera ha portato a dei risultati netti e ripetibili: dalle ricerche pedologiche ed orografiche sui terreni più vocati, magari vulcanici, con impianti compatti di cloni adeguati con rese/ceppo ridotte tarate già in potatura, processi vinificatori con estrazioni

frazionate per gestire il pH dei mosti e le dotazioni in potassio e catechine, affinamento sui lieviti e governo dell'ossigeno, ed in ultima battuta la scelta del sistema di chiusura più adeguato.

L'attualità presenta eccellenti esempi con buona frequenza in Trentino Alto Adige, con Gewurztraminer e Pinot bianchi, soprattutto quelli ottenuti da suoli vulcanici basaltici e porfirici, in cui la chimica dello zolfo svolge un ruolo fondamentale nella capacità di sopportare i processi ossidativi nel tempo. Altro case history importante è rappresentato dai vini bianchi friulani in particolare da quelli prodotti in collina da viticoltura moderna ed enologia stile francese con utilizzo di caratelli di rovere in Collio con i Pinot, gli Chardonnay ed i Sauvignon.

Meno frequenti ma di assoluto livello anche alcuni Soave veronesi, Gavi piemontesi, Verdicchi, Vermentini, Trebbiani e Chardonnay del centro Italia. Proprio i vini bianchi longevi del Friuli sono stati oggetto di una correlazione tra le caratteristiche sensoriali individuate da un panel esperto di analisi sensoriale e la qualità percepita dai ristoratori (R.Cijan 2013). L'approccio scientifico tenuto nella valutazione edonistica attraverso l'analisi sensoriale ISO ha permesso di analizzare ed interpretare le diverse caratteristiche distintive di vini con processi di maturazione importanti anche dell'ordine di vent'anni.

Comprendere i profili organolettici e il loro grado di percezione nel mercato e quindi di posizionamento economico dei prodotti di quattro aziende di riferimento ha permesso di cogliere un potenziale concreto per i vini delle denominazioni di collina.

Tale caratteristica però è governata con difficoltà sia dalle aziende, per disordine stilistico negli anni imputabile a mutazioni di tecniche di vinificazione, che dai ristoratori per un complicato lavoro di comunicazione e di ricarico di prezzo da richiedere al cliente finale.

Tuttavia è emerso come in tutti i vini rimaneva stabile un profilo fresco in colore e olfatto entro i primi 6 anni, dimostrando una certa maturità ed evoluzione solo dopo l'ottavo anno di affinamento. Il picco edonistico si è attestato comunque entro i 10 anni.

Tale caratteristica dimostra come l'allineamento delle conoscenze e delle pratiche vitivinicole possa concretizzare un progetto produttivo di un vino capace di piacere da subito ed in grado di evolvere positivamente per un arco temporale di 10 anni. Di questo la ristorazione si avvantaggia, sia in termini di garanzia di durata del vino in cantina, meglio se non propria, che di comunicazione verso la clientela, meglio straniera.

Il test statistico sui consumatori ha evidenziato come tali prodotti aderiscano ad un consumo maschile maturo, in momenti di socializzazione. L'argomento del prezzo risulta essere sempre un tallone d'Achille per l'utente italiano, infatti dall'indagine emerge come venga ritenuto idoneo un valore a bottiglia

compreso tra 10 e 30€ per vini evoluti anche 10 anni, prezzo che giustifica poco tale accantonamento.

Il mercato regionale del nord-est d'Italia sembrerebbe dunque apprezzare i vini bianchi evoluti più organoletticamente che economicamente.

3.2 I vini bianchi longevi del mondo

Nel panorama mondiale, il paese più importante nella produzione dei vini bianchi longevi è rappresentato dalla Francia (Antonini, et al., 2010).

Le zone maggiormente riconosciute hanno tutte due fattori comuni: lo sviluppo lungo il corso di un fiume ed una piattaforma ampelografica molto ristretta.

L'Alsazia è la regione più settentrionale, si sviluppa lungo il fiume Reno al confine con la Germania, ed identifica due sottozone: Haut Rhin e Bas Rhin. Terra del Riesling e di altri grandi bianchi nobili come il Gewurztraminer, il Muscat d'Alsace e il Pinot gris, produce l'Alsace Grand CRU e con altri vitigni minori tipo il Pinot blanc, il Klevener, il Chasselas, lo Chardonnay ed il Sylvaner l'Alsace AOC. La Valle della Loira, paesaggisticamente invidiabile, è divisa in quattro sottozone: Pais Nantes, alla foce del fiume, poi Anjou-Saumur, Touraine e Loira Orientale con Sancerre e Pouilly famosi per i Sauvignon Blanc coltivati su silex. Nella Francia Centrale c'è la Borgogna, AOC posta tra Auxerre e Lione famosa oltre che per il Pinot noir anche per gli Chardonnay più importanti al mondo come gli Chablis ed i Montrachet. Riferimento a parte va fatto per la Champagne, regione nella quale gli affinamenti sur liè di vini rifermentati particolarmente acidi riescono ad evolvere positivamente per molti anni.

Altro riferimento globale per la produzione dei vini bianchi longevi è la Germania che identifica la nella Valle della Mosella, Valle del Reno, con Baden, Wiesbaden, Mannheim, Worms, Nahe, Mittelrhein, Rheingau e Rheinessen, la Valle del Meno, nei pressi di Francoforte e il Pfaltz le aree vitivinicole a maggior vocazione (Antonini, et al., 2010). Le varietà sono per lo più autoctone come Muller Thurgau, Sylvaner, Riesling, Rulander, Kerner e Weissburgunder, ovvero il Pinot bianco.

Unico esempio spagnolo è quello della Galizia nel nord ovest del paese (Antonini, et al., 2010).

L'unico paese extra-europeo produttore di vino bianco di qualità superiore, capace di confrontarsi con costanza sul palcoscenico mondiale dei vini longevi senza mal figurare è la Nuova Zelanda.

Posta tra il 34° e il 47° parallelo Sud ed esposta alle correnti oceaniche antartiche, è riuscita a consolidare nel tempo la produzione di intensi Sauvignon blanc nell'isola meridionale a Marlborough, Blenheim, lungo il fiume Wairau a ridosso dello stretto di Cook.

3.3 La comparazione in valore dei vini bianchi nel mondo

L'Italia vive un momento storico particolarmente florido per i vini bianchi; a testimonianza di ciò si riporta il comunicato stampa n.88 di Assoenologi: *“Il 2015 è per i vini bianchi Dop un anno di traguardi brillanti sia sotto il profilo della crescita, ben al di sopra del tasso medio di crescita del vino nel suo insieme, sia per il miglioramento distributivo della commercializzazione. I tassi incrementali a due cifre in molti mercati aprono uno scenario completamente nuovo che rafforza la qualità dell’offerta di vino italiano nell’immaginario del consumatore internazionale. L’Italia si rinnova presentando non solo i vini rossi blasonati e consolidati, ma anche prodotti nuovi a nuovi consumatori pronti a nuove emozioni nel solco della tradizione italiana d’eccellenza”*

Rimane tuttavia aperto il tema dei valori del prodotto.

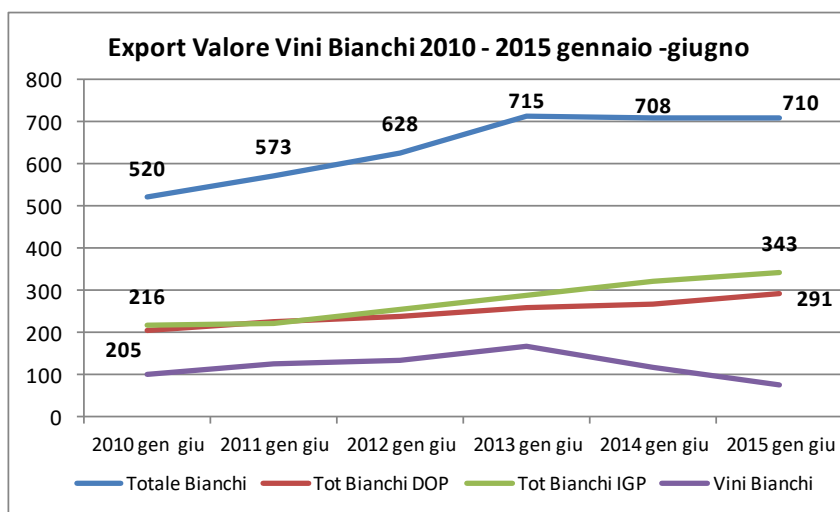


Fig.30- Valore Export vini bianchi (Assoenologi)

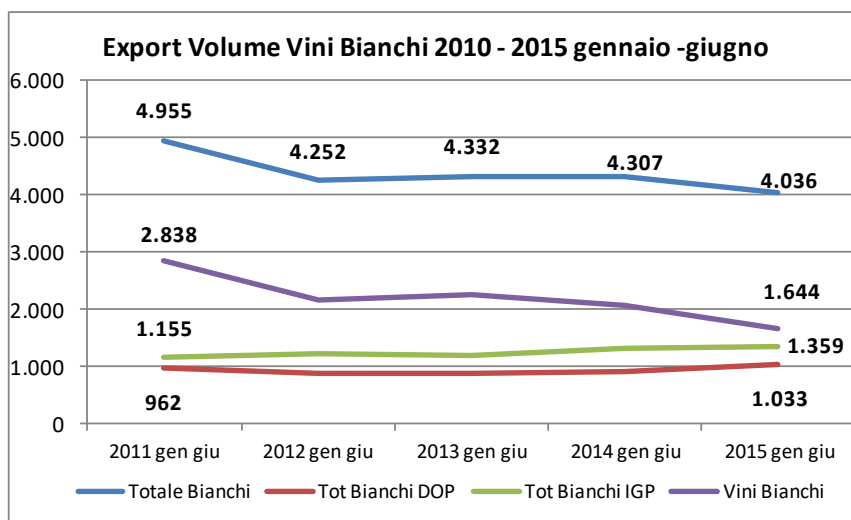


Fig.31-EVI© Volume Export vini bianchi (Assoenologi)

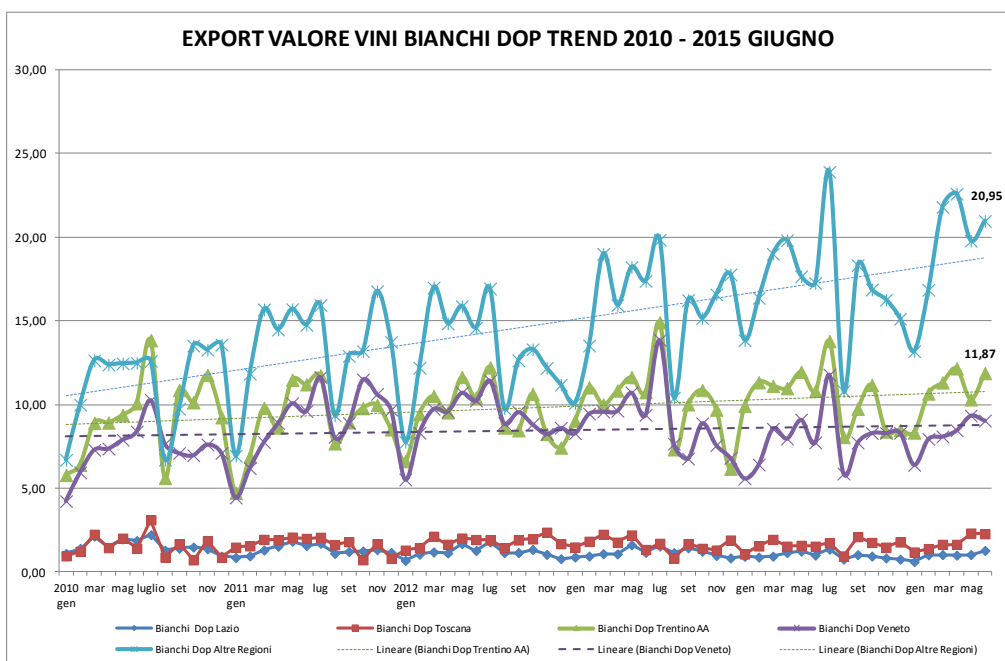


Fig.32- Trend Valore Export bianchi DOP NE (Assoenologi)

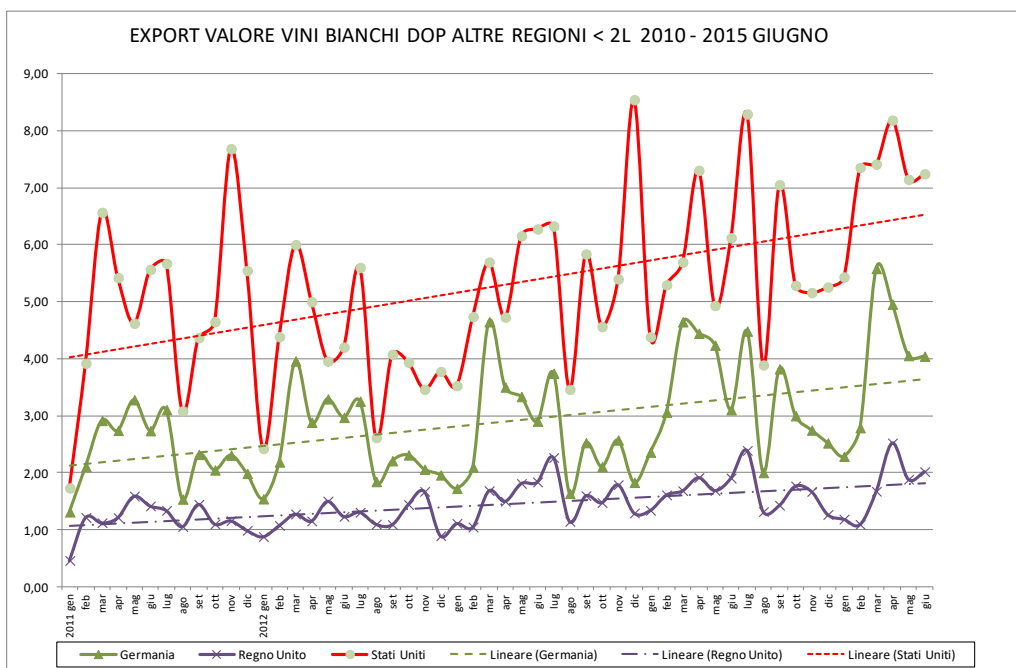


Fig.33- Trend Esportazioni Vino Italiano (Assoenologi)

Come analizzato anche in precedenza si conferma la crescita con tassi interessanti per i valori unitari dei vini Dop sia sfusi che imbottigliati, passati rispettivamente da € 1,85/l e 2,82/l ad un guadagno di circa € 1,00 al litro, in un contesto congiunturale mondiale complesso. Meno dinamica la crescita delle Igp da € 2,15 a € 2,53/l, pari ad un incremento di € 0,38 centesimi/l. Il dettaglio del vino in bottiglia mostra valori più generosi e lungamente attesi dalle imprese (Fig.34 e 35).

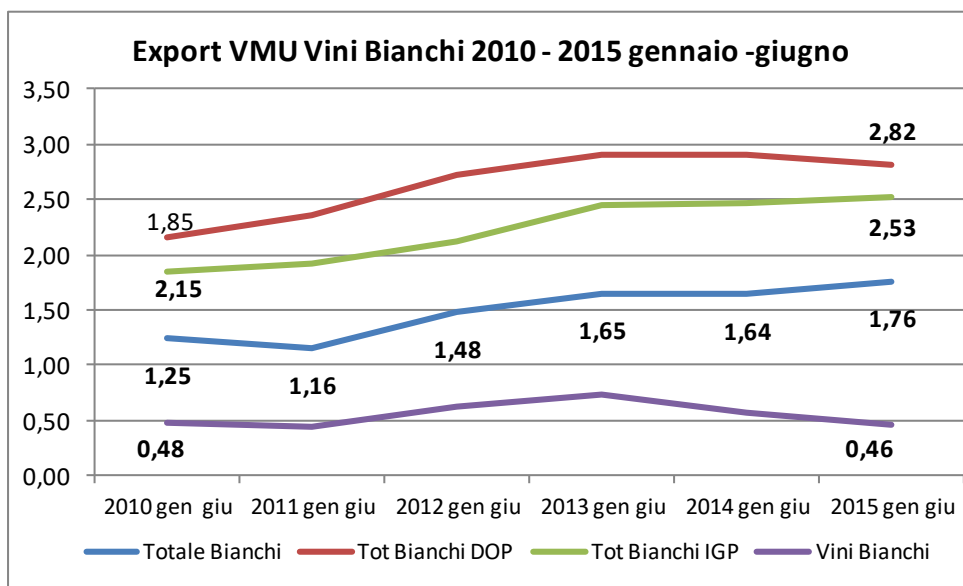


Fig.34- Trend Valore Export Vino Bianco (Assoenologi)

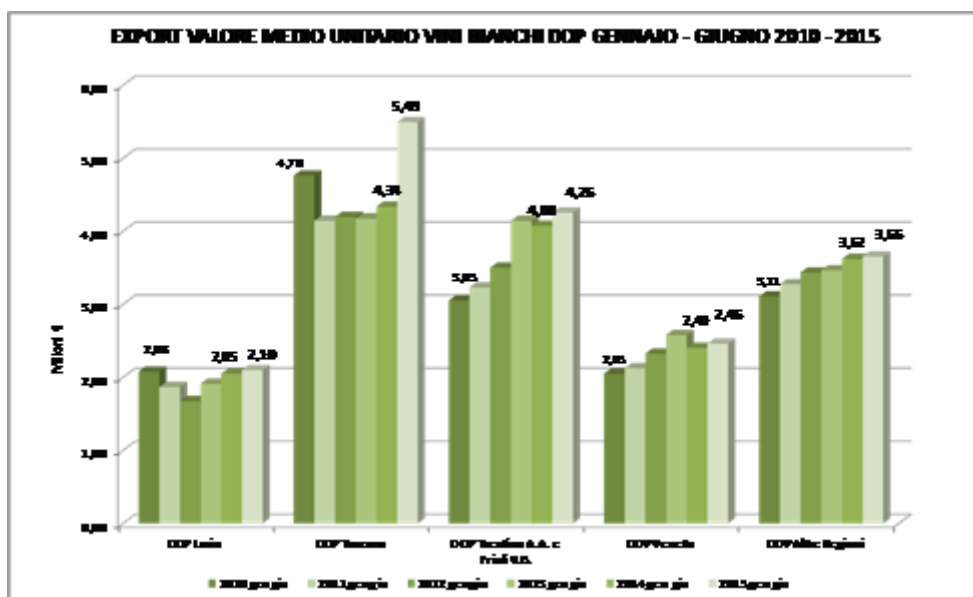


Fig.35- Export Valore Medio Vino Bianco (Assoenologi)

Il vino bianco italiano, in particolar modo del nord Italia, sta consolidando delle buone prestazioni nel mercato globale, tanto è che gli aumenti in valore sono ben oltre la media nazionale. Nonostante il valore più alto sia stato registrato per il Traminer aromatico alto atesino, caratterizzato da volumi molto contenuti; il volume d'affari maggiore di tutte le DOC italiane è prodotto dal Prosecco DOC veneto-friulano con un volume prossimo a 3 milioni di ettolitri per un valore medio all'ingrosso di 176 €/hl (2015) che ha praticamente raddoppiato rispetto all'annata 2009 di insediamento della Denominazione. Segue la DOCG Conegliano Valdobbiadene con 670.000 ettolitri e 222€/hl di valore medio. La terza DOC veneta è rappresentata dal Soave con quasi 600 mila ettolitri ed un valore di 110€/hl.

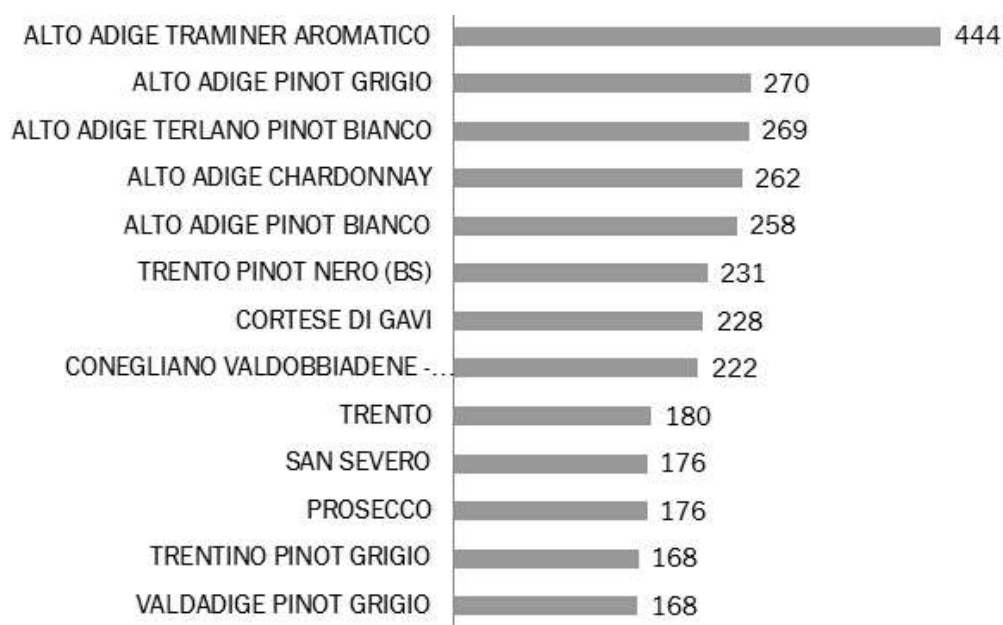


Fig.36- Quotazioni (€) per ettolitro all'origine 2015 (ISTAT)

Il Friuli VG ed il Trentino assommano un valore medio di 115€/hl all'ingrosso per i vini bianchi.

Per quanto riguarda la Francia si riportano le dinamiche economiche delle singole denominazioni elencate: il primo vino esportato dalla Francia è lo Champagne con 2.150 milioni di euro, seguito dai rossi bordolesi con 1.300 milioni di euro e dalla Borgogna con 590 milioni di euro divisi tra Pinot nero e Chardonnay.

Il valore del vino per litro esportato da queste autorevoli denominazioni francesi si approssima a 9,5€ per lo champagne, 8€ per la Borgogna e 4€ per il Bordeaux. Rimangono in linea anche i valori dell'Alsazia e della Loira

anche se quest'ultima sta vivendo un salto del +20% in valore (Richard Siddle, VINEX 12/2016). Tuttavia, al fine di validare la tesi del valore percepito come elemento strutturale del comparto vitivinicolo nazionale, si ritiene utile riportare anche i valori in gioco nei vini da tavola entry level in cui si conferma comunque la medesima proporzione osservata per i vini top. I vini bianchi generici francesi esigono 0,6€/l di media contro gli 0,35€/l esigiti dagli omologhi italiani e spagnoli.

EUR m	FRA	ITA	SPA	CHI	AUS	USA	GER	NZ	POR	ARG	SAF
H1-06	2,767	1,484									
H1-07	2,982	1,611	890								
H1-08	3,251	1,710	1,025	412	695						
H1-09	2,403	1,592	792	459	608						
H1-10	2,706	1,742	858	500	630	400	401	302	267	256	293
H1-11	3,139	2,009	999	547	671	428	452	272	284	276	270
H1-12	3,597	2,153	1,137	663	719	466	457	329	306	325	278
H1-13	3,624	2,337	1,193	685	673	542	466	331	311	305	315
H1-14	3,412	2,372	1,163	648	591	566	455	351	311	296	268
H1-15	3,659	2,526	1,232	761	708	677	462	446	326	363	298
H1-16	3,680	2,600	1,261	770	672	634	454	431	313	342	292
Var 1-yr	1%	3%	2%	1%	-5%	-6%	-2%	-3%	-4%	-6%	-2%
Var 5-yrs	3%	5%	5%	7%	0%	8%	0%	10%	2%	4%	2%

Fig.37- Valore Esportazioni di Vino (OIV, SSN-INDV)

hl m	FRA	ITA	SPA	CHI	AUS	USA	GER	NZ	POR	ARG	SAF
H1-06	6.8	8.7									
H1-07	7.3	9.2	8.1								
H1-08	6.7	8.9	9.7	2.8	3.2						1.9
H1-09	5.9	9.0	7.0	3.0	3.7	1.9					1.9
H1-10	6.3	9.7	8.3	3.6	3.9	2.0	1.9		1.2	1.3	1.9
H1-11	6.6	11.3	11.1	2.9	3.3	2.2	1.9		1.4	1.3	1.7
H1-12	7.0	10.3	10.3	3.4	3.4	2.0	1.9		1.6	1.7	1.8
H1-13	7.0	9.8	8.7	4.5	3.2	1.9	1.8		1.5	1.3	1.9
H1-14	6.9	9.9	10.6	4.0	3.3	2.1	1.8	0.8	1.3	1.3	2.1
H1-15	6.8	9.7	12.3	4.1	3.5	2.2	1.8	1.0	1.3	1.4	2.2
H1-16	6.7	9.8	11.6	4.5	3.3	1.9	1.8	1.0	1.3	1.2	2.2
Var 1-yr	-1%	1%	-6%	10%	-5%	-14%	2%	0%	-4%	-16%	2%
Var 5-yrs	0%	-3%	1%	9%	0%	-4%	-1%		-2%	-3%	6%

Fig.38- Volume Esportazioni di Vino (OIV, SSN-INDV)

Valore per ettolitro del vino esportato											fonte: OIV, servizi statistici nazionali, INDV
EUR/hl	FRA	ITA	SPA	AUS	CHI	USA	ARG	NZ	SAF	Altri*	Totale
2005	403	190	109	244	169	138	96	479	138	153	202
2006	426	173	113	217	142	172	104	458	152	152	204
2007	446	184	120	233	150	153	96	494	157	158	207
2008	498	201	119	206	160	140	104	435	114	154	211
2009	443	177	116	171	142	157	150	399	156	149	203
2010	469	179	109	181	160	203	190	398	196	162	218
2011	507	183	100	199	183	225	177	402	144	165	233
2012	523	219	121	205	186	262	190	414	136	176	242

* 30% in meno rispetto alla media dei principali paesi

Fig.39- Dettaglio in valore del vino esportato (OIV)

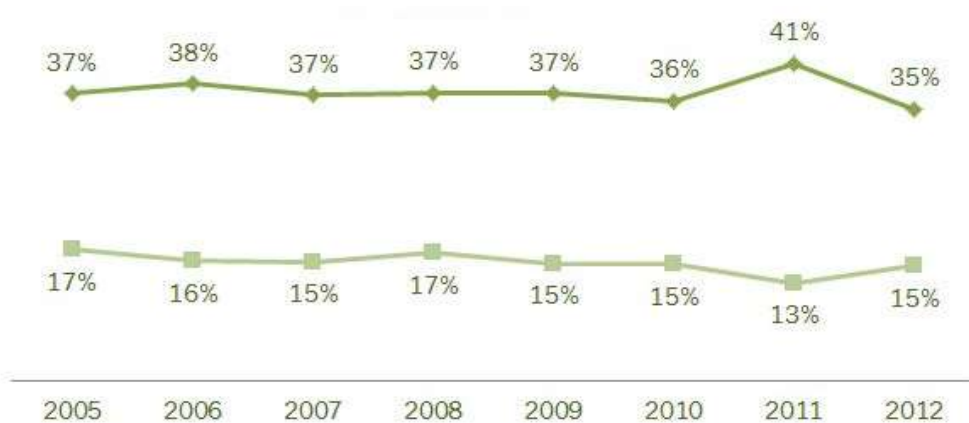


Fig.40- Quota mercato Francia vs Italia (OIV)

La Francia dunque occupa la posizione di leadership con il 32% del mercato dell'export seguita dall'Italia con un consolidato 22% (OIV 2015) grazie alla forte crescita degli spumanti del nord-est d'Italia.

Proseguendo nello sviluppo della comparazione del valore delle diverse produzioni, risulta interessante osservare ciò che succede sul fronte del diretto indotto, ossia sul valore fondiario dei vigneti. Recentemente è stato pubblicato un rapporto dedicato alle tenute vinicole chiamato "Global Vineyard Index" per opera della Knight Frank, un'azienda che redige rapporti sul mondo del lusso dal 2013. In questo report emerge come sussista un incremento medio del valore dei vigneti delle più importanti denominazioni mondiali del 6% annuo. I mercati dove i prezzi hanno dimostrato degli incrementi superiori alla media sono stati quelli extraeuropei, capitananti dall'areale di Mendoza in Argentina, mentre per quelli francesi, già molto sostenuti, si denota una certa stabilità. Qui Borgogna, Bordeaux e Champagne sono in testa con valori ad ettaro ampiamente superiori al milione di euro. In Italia si risolveva il valore fondiario in Toscana e nella

DOC Prosecco, mentre il leader Piemonte (700.000€/ha a Barolo e Barbaresco) rimane stabile seguito da Montalcino (500.000€/ha).

Dalla sintesi di quanto esposto si può asserire quindi come la Francia detenga il primato in valore dei vini, anche bianchi, sia sul mercato interno che in quello straniero.

La nomea dei vini francesi si conferma dunque come quella con il miglior valore percepito e realizzato sul mercato. Tale condizione è sicuramente anche sostenuta dal fatto che di norma i vini francesi, soprattutto quelli prodotti nelle zone più autorevoli, detengono una capacità evolutiva nel tempo che ne fa apprezzare le caratteristiche anche molti anni dopo la vendemmia. A questo si può aggiungere come la comunicazione d'oltralpe sia armonizzata sui vini che palesano una netta maturità organolettica come su vini evoluti e non ossidati.

Sul versante italiano ci si focalizza nettamente su profili più freschi, volumi maggiori, e di conseguenza prezzi più contenuti. Il mercato internazionale su questo sembra dare ragione dimostrando oramai una certa affezione ai vini bianchi del bel Paese.

Di sicuro sarebbe poco intelligente orientare quindi tutta la produzione verso vini con tempi di maturazione lunghi, quindi tendenzialmente più acerbi nella prima fase di vita, a favore di una maggiore piacevolezza a distanza di tempo. Emerge chiara invece la possibilità e forse la necessità di interpolare quelle che sono delle interpretazioni stilistiche enologiche utili ad avere dei vini fruibili da subito e capaci di evolvere positivamente per un arco temporale di medio periodo, in modo di dare da un lato la perpetuazione delle attuali economie e percezioni, e dall'altro la serenità ai ristoratori italiani di fare magazzino, ma soprattutto agli importatori e distributori stranieri di investire in prodotti italiani capaci di esprimersi a buoni o ottimi livelli per un periodo di tempo approssimabile ai 3-5 anni.

Questa caratteristica sarebbe una eccellente possibilità di competere in qualità percepita oltre che in valore, ambito in cui testardamente si continua ad impegnare risorse e strategie con politiche commerciali aggressive di svalutazione e promozione.

Il Friuli ed il Trentino si stanno già comportando molto bene in tale ambito, come alcune denominazioni del Veneto occidentale; rimane l'enorme dubbio sulla tenuta nel tempo della stragrande maggioranza dei vini bianchi a base Pinot Grigio e soprattutto a base Glera atta a Prosecco DOC e DOCG.

L'attuale tendenza di compressione dei margini operativi per allocare nel mercato ingenti quantitativi di bottiglie di vino con tempi di tenuta molto corti, nell'ordine 1-2 anni, esaspera soprattutto i sistemi produttivi che livellano verso il basso tutte le logiche di governo dei costi ambientali e della digeribilità dei vini.

Sicuramente il ciclo finanziario e di consumo di questi vini è molto veloce, e quindi allineato su valori molto accessibili; di fatto però in un ottica di sviluppo futuro del settore, essendo la superficie terrestre limitata ed esauribile, le tendenze quantitative dovranno lasciare spazio ad integrazioni strategiche con politiche quanti-qualitative. In tal senso la comprensione e lo sviluppo di processi virtuosi finalizzati a migliorare le dinamiche evolutive dei vini bianchi del nord-est d'Italia potrebbe aiutare a perseguire questo scopo allineando i distretti produttivi e le diverse denominazioni alle politiche nazionali di sviluppo del comparto vitivinicolo.

4. BIBLIOGRAFIA

- Federdoc (2013) I vini italiani a denominazione d'origine 2013, Roma.*
Università di Padova, Veneto Agricoltura (2013) Valutazione impatti del PSR sul settore vitivinicolo veneto -Rap.1, Analisi di settore - Rap.2, Crisi Economica; Dip. TESAF
ISMEA Istituto di Servizi per il Mercato Agricolo Alimentare, Vini a Denominazione di Origine, Roma, Sito web: www.ismea.it
ISMEA Report tendenze vino, Sito web: www.ismeamercati.it/flex/cm/pages/ServeBLOB.php
Istituto Nazionale di Economia Agraria, Sito web: www.inea.it/progetti/mercato
Statistiche produttive, dati di mercato e di consumo, risultati economici dei principali operatori, Sit web: www.inumeridelvino.it
Venetian Clusters. Sito Web: www.distrettidelveneto.it/
Associazione Enologi Enotecnici Italiani, Organizzazione nazionale di categoria dei tecnici del settore vitivinicolo, Sito web: www.assoenologi.it
Ministero delle politiche agricole alimentari e forestali, Sito web: www.politicheagricole.it
Consorzio di Tutela del Conegliano Valdobbiadene Prosecco Superiore, Sito web: www.prosecco.it
Confederazione Nazionale dei Consorzi volontari per la tutela delle denominazioni dei vini italiani, Sito web: www.federdoc.com
Organizzazione Internazionale della Vigna e del Vino, Sito web: www.oiv.int/it
Le Comité Interprofessionnel du Vin de Champagne (CIVC) , Sito web: www.champagne.fr
Farm Accountancy Data Network of the European Union (FADN), Sito web: www.ec.europa.eu
European Union Research, Sito web: www.councilforeuropeanstudies.org Food Ingredients Producers In Europe, Sito web: www.elc-eu.org/Specialty

PARTE PRIMA

1. CARATTERIZZAZIONE DEI VINI BIANCHI EVOLUTI

1.1 Premessa bibliografica

L'ossigeno ha rappresentato il primo argomento di chimica studiato nell'enologia di qualità. Già nel 1866 Luis Pasteur infatti ne aveva intuiva l'interferenza nella vinificazione e il suo ruolo strategico ("*Études sur le vin: de l'influence de l'oxygène de l'air dans la vinification*"), ma solo nel 1930 Ribéreau-Gayon, anche grazie all'avanzamento tecnologico degli strumenti di misura, iniziò a valutare gli effetti di diversi quantitativi di ossigeno disciolti nel vino nel corso delle vinificazioni e a correlarne anche i risultati organolettici.

L'ossigeno che si ritrova nel vino deriva dalle diverse pratiche di cantina applicate nel corso della filiera produttiva come ad esempio travasi, trattamenti di chiarifica, affinamenti in legno (Ribéreau-Gayon, 2006) e filtrazioni.

L'utilizzo di antiossidanti chimici, seguito dall'impiego di barriere fisiche, dal migliorato know-how e dallo sviluppo di processi con migliorati approcci integrati di filiera, hanno promulgato, nel susseguirsi dei decenni, delle stilistiche produttive orientate al governo ragionato dell'ossigeno. I due estremi sono: l'iperossidazione, tecnica caratterizzata dalla sovrassaturazione di ossigeno nel mosto al fine di esaurire completamente o quasi la reattività dei composti reagenti prevalentemente polifenolici, e l'iperiduzione, tecnica antagonista, in cui viene escluso il contatto con l'aria del mezzo al fine di salvaguardare tutto ciò che può mutare a causa della reattività nei confronti con l'ossigeno. Tale tecnica però ha prodotto una serie di criticità imputabili alla conservazione dell'instabilità del mezzo e non ultimo, al fatto che il vino essendo consumato all'aria concede una mutazione del profilo organolettico proprio all'atto del consumo.

A scapito del riduzionismo e del pensiero semplicistico, oggi si deve necessariamente considerare un approccio tecnico relativista, fondato sulle caratteristiche costituenti del prodotto, dalla reazione del terreno del vigneto, alle specificità del clone e portainnesto, all'andamento climatico puntuale dell'annata, alla tecnica di coltivazione e qualità delle uve, alla maturazione e raccolta.

Tutto ciò dimensionato e tarato sulle caratteristiche tecniche del vino finito desiderabile e destinato ad un determinato mercato.

Concettualmente diviene quindi strategico analizzare, prevedere e conseguentemente programmare la quantità di ossigeno che il vino può

digerire positivamente e la soglia di alterazione o decadimento qualitativo e commerciale.

È importante distinguere tra la dissoluzione, fenomeno che indica l'assorbimento dell'ossigeno ad un dato momento, ed il consumo dell'ossigeno conseguente all'attività ossido riduttiva del vino nel tempo (Dal Cin, 1991). Ovviamente un vino può dissolvere una quantità di ossigeno anche molto maggiore rispetto alla quantità consumabile dalle normali reazioni di produzione e affinamento.

Tutto il processo è temperatura dipendente, seppur in maniera opposta, infatti mentre si descrive un aumento della velocità di combinazione dell'ossigeno con i composti del vino all'aumentare della temperatura, si assiste invece ad un calo della dissoluzione all'aumentare del contenuto d'alcol e di sostanze colloidali. (Lanati et al., 2002).

Una volta portato in soluzione, l'ossigeno non si può eliminare, per cui è condannato ad ossidare i costituenti ossidabili del vino, modificandone quindi la composizione e le caratteristiche organolettiche. In concerto con quanto asserito precedentemente modalità e quantità sono funzione del vino specifico: i vini rossi, più ricchi di composti fenolici, hanno una velocità di consumo dell'ossigeno maggiore rispetto ai bianchi a parità di temperatura, come vini maggiormente dotati di catalizzatori di ossidazione come Fe^{2+} e Cu^{2+} consumano più velocemente l'ossigeno.

Il consumo di ossigeno è riconducibile a tre principali modalità (Dal Cin, 1991) che possono anche coesistere:

- microbiologica, attraverso il metabolismo dei lieviti durante il processo fermentativo per la produzione di acidi grassi insaturi e steroli utili alla funzionalità di membrana e durante il processo di affinamento sulle fecce in post-fermentazione;
- enzimatica, imputabile agli enzimi ossidasici presenti sulle uve di partenza che possono danneggiare le caratteristiche organolettiche del mosto;
- chimica, tramite una via ossidativa non enzimatica che risulta positiva in una certa misura nei vini a lungo affinamento in legno in quanto utile alla maturazione del complesso polifenolico, ma può rivelarsi negativa nello specifico dei vini bianchi giovani.

Di fatto lungo la filiera, come già precedentemente ricordato, si possono individuare diversi ambiti di interesse rilevanti per il governo dello stato di ossidazione del vino finito:

- interazione varietà/sito di coltivazione/tecnica viticola;
- tecnica di vinificazione;
- dotazione in metalli di transizione;
- dotazione in conservanti;
- sistema di chiusura;

- interazione tempo/temperatura/radiazione luminosa tra imbottigliamento e consumo.

Nel processo di caratterizzazione dei vini bianchi evoluti si sono indagate in prima battuta le risultanze di una rappresentanza campionaria di rilievo delle denominazioni storicamente più autorevoli della regione Friuli Venezia Giulia. Comprendere quali siano i descrittori analitici che meglio identificano i vini bianchi maturi può contribuire al miglioramento tecnico del settore vitivinicolo.

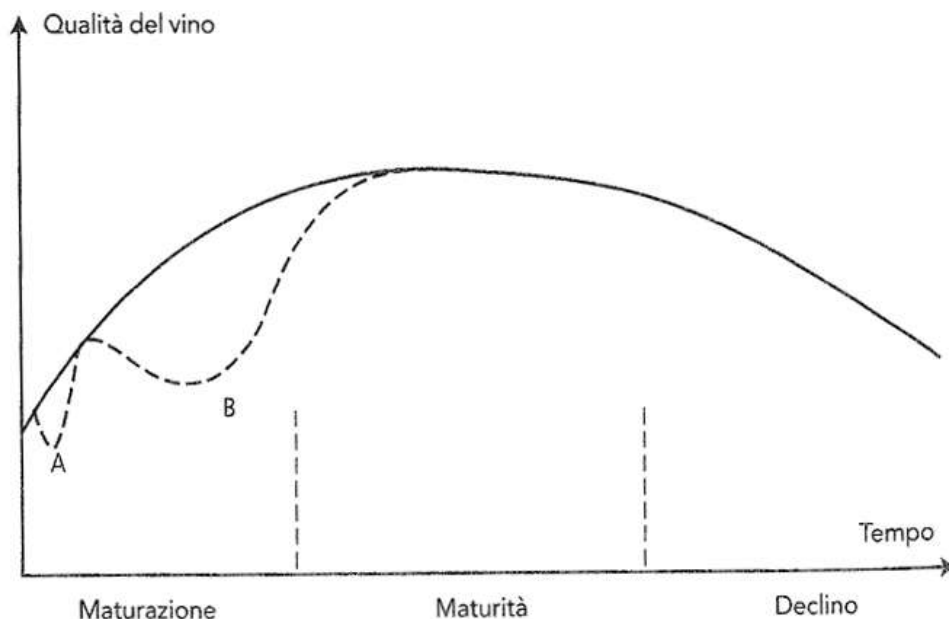


Fig.41- Curva di evoluzione della piacevolezza del vino in bottiglia (Dubourdieu, 1992).

Le numerose sostanze responsabili dei caratteri organolettici dei vini sono dunque in continua evoluzione dinamica e sono responsabili sia dell'adeguamento normativo del prodotto nel caso dei disciplinari di produzione delle Denominazioni di Origine, che della soddisfazione edonistica del prodotto al consumo. Nonostante il giudizio sulle proprietà sensoriali possa sembrare soggettivo, in realtà viene oggettivizzato grazie ad esperienza e tarature dei panel con metodi degustativi certificati con produzione di referti analitici al pari di quelli chimici e microbiologici.

Il colore del vino è una conseguenza dell'interazione tra le radiazioni luminose del visibile (400-700nm) e gli elettroni della materia. La percezione del colore è un'esperienza soggettiva risultante da rilevazioni dell'occhio interpretate dal cervello con l'intervento di fattori fisiologici e psicologici individuali. L'assorbimento selettivo delle radiazioni luminose dipende dalla costituzione chimica delle sostanze. La naturale colorazione dei vini è dovuta esclusivamente ai pigmenti di natura organica dispersi nel mezzo; la

manifestazione del colore è riconducibile alla presenza di particolari gruppi atomici detti cromofori provvisti di doppi o tripli legami di un sistema coniugato in cui gli stessi possono oscillare originando risonanza. In questa condizione, gli elettroni de localizzati e mobili, non più legati strettamente agli atomi di partenza e appartenenti ad orbitali molecolari, e quindi estesi, risultano essere facilmente eccitabili anche da radiazioni elettromagnetiche a bassa energia come quelle luminose. I sistemi coniugati estesi rendono il vino in grado di assorbire e riemettere energia nel visibile. Il colore può venire intensificato da auxocromi, ossia ulteriori gruppi chimici coadiuvanti del colore che accettano o donano elettroni. Elettroni dei doppietti liberi di azoto, zolfo e ossigeno, specie se situati in estremità delle molecole, contribuiscono al fenomeno della risonanza in quanto dotati di elevata mobilità. I pigmenti organici naturali vengono di solito classificati in base alla struttura chimica e quindi al gruppo cromoforo e si dividono in:

- Polieni (carotenoidi, xantofille e al.);
- Chinoni;
- Eterocicli ossigenati (antocianine e antoxantine o flavonoidi);
- Pigmenti pirrolici (clorofille e complessi porfirine-Fe);
- Flavine;
- Derivati indolici (melanine).

Nel corso dell'affinamento del vino i primi tre gruppi, caratterizzanti il prodotto, subiscono una serie di evoluzioni ossidative che possono essere rallentate o governate con una serie di sollecitazioni chimiche e fisiche.

Successivamente al colore il vino si qualifica per l'aroma, ossia per quella complessa sensazione percepita dalla somma delle caratteristiche individuate dai sensi del gusto, dell'olfatto, e dai recettori tattili e dolorifici della cavità orale, così come elaborate dal cervello.

Il vino distingue edonisticamente e tecnicamente olfatto, e quindi odore, e gusto, come somma dei sapori.

La sensazione odorosa, molto rilevante anche nella definizione del gusto, è determinata dalla presenza di molecole volatili nella cavità nasale. La stimolazione della mucosa olfattiva che ne deriva, nella parte superiore della cavità nasale di superficie prossima a $2,5\text{cm}^2$ per narice nell'adulto, produce lo stimolo nervoso che una volta rielaborato dal cervello identifica l'odore. La mucosa olfattiva ricoperta da un leggero strato di muco è costituita da cellule sensoriali, basali e di sostegno. Le sensoriali, di fatto cellule nervose cigliate, possiedono dei recettori proteici con metallo (rame-zinco) che vengono attivate dalla sostanza odorosa e trasmettono l'impulso nervoso, una volta superata la soglia di stimolazione, col nervo olfattivo sino al cervello che riconosce l'odore. Nella teoria stereochimica di Amoore le molecole odorose devono presentare contemporaneamente alta volatilità, liposolubilità e tendenza a legarsi con le proteine.

1.2 Oggettivazione dell'invecchiamento

Il progetto di ricerca è stato focalizzato sulla valutazione delle dinamiche ossidoriduttive che caratterizzano un vino bianco con lo scopo di meglio comprendere l'evoluzione ossidativa.

Tali valutazioni rivestono dunque un aspetto macroscopico e sistemico del sistema vino e possono spiegare solo limitatamente ciò che rappresenta l'invecchiamento.

Scientificamente rendere oggettivo un vino invecchiato ha avuto fin'ora maggiore attendibilità nella analisi puntuali di quelli che sono degli indicatori chimici, già ampiamente presenti in letteratura.

Il principale di questi è il sotolone, composto eterociclico volatile marcatore universale dell'invecchiamento ossidativo precoce dei vini bianchi che si origina dall'acetaldeide e che ricorda il miele, la cera d'api, il curry, la noce e la noce irrancidita con una soglia di percezione nei vini bianchi secchi di 7 $\mu\text{g/L}$ (Dubourdieu et al. 2011). Le diverse proprietà olfattive sono riconducibili al fatto che il sotolone, presentando un carbonio asimmetrico, definisce due enantiomeri, R ed S e quindi una miscela racemica; la forma S è più importante in quanto ha la soglia di percezione 100 volte più bassa della R (Dubourdieu et al. 2011). Il sotolone si forma dalla reazione di condensazione tra l'aldeide acetica, presente proporzionalmente all'ossidazione del vino, e l'acido chetobutirrico. Prevenirne la formazione, intervento strategico nell'enologia di qualità dei vini bianchi moderni rivolti al mercato globale, comporta competenza sulla composizione del vino e sulla tecnica enologica.

Altre molecole discriminanti l'evoluzione ossidativa nei vini bianchi invecchiati precocemente sono il metionolo che odora di patata lessa e origina dalla degradazione ossidativa della metionina; la fenilacetaldeide che odora di rosa appassita e miele e deriva dall'ossidazione della fenilalanina, e il 2-aminoacetofenone, la cui presenza è strettamente correlata all'invecchiamento atipico che può ricordare la naftalina, inizialmente identificato nei vini bianchi tedeschi, la cui origine è la degradazione ossidativa dell'acido indolacetico.

Qui si collega l'aspetto viticolo per il governo e la gestione di tutti quei fattori incidenti la produzione e l'arricchimento nell'uva dell'acido inoacetico e quindi del metabolismo delle auxine e del triptofano, oltre a quelli enologici legati alla limitazione dei processi di idrolisi betaglicosidasi e di attivazione delle catene ossidative.

Di sicuro la matrice polifenolica è il fondamento base su cui costruire un vino longevo, più semplice per quanto riguarda un vino rosso rispetto ad uno bianco. In questi ultimi, scarsamente dotati di composti fenolici, esistono

alcuni peptidi e amminoacidi solforati, in particolar modo il glutatione, che surrogano ai tannini e antociani quota parte delle capacità antiossidanti.

L'invecchiamento dunque risulta essere un concetto dinamico misurato qualitativamente con la presenza di composti caratterizzanti profili ossidati.

L'impiego del potenziale di ossidoriduzione di un vino rappresenta la misura dell'equilibrio interno tra la forma ossidata e ridotta delle varie molecole costituenti il mezzo. Stabilire questo parametro permette di capire a che punto dell'evoluzione, e dunque del processo ossidativo-degenerativo, si trova una determinata matrice organica, di qualsiasi tipo. È infatti ben noto come l'ossidazione causata dalle specie reattive dell'ossigeno (ROS) porti ad un livello di energia minore la materia verso uno stato più elementare, meno reattivo e più semplice.

1.3 Il potenziale di ossidoriduzione

Il potenziale di ossidoriduzione (redox) esprime le condizioni di equilibrio tra specie ossidanti e specie riducenti in soluzione; è misurato in millivolts (mV) come potenziale elettrico.

La riduzione di una molecola consiste nell'acquisizione di elettroni corrispondente ad una diminuzione dello stato di ossidazione di uno dei suoi atomi. In ambito enologico si può estendere tale concetto anche all'aumento del contenuto di idrogeno di una molecola o alla diminuzione del suo contenuto in ossigeno. Esempi in tal senso sono rappresentati dalla riduzione di un acido carbossilico in aldeide o di un aldeide in alcool o di un alcool in alcano (riduzione del contenuto di ossigeno).

L'ossidazione di una molecola invece è decretata dalla cessione di elettroni e dunque con una reazione di aumento dello stato di ossidazione di uno dei suoi atomi. Anche in tal caso si può asserire come questo fenomeno coincida con l'aumento del contenuto di ossigeno o con la diminuzione di quello di idrogeno. Esempi in tal senso sono rappresentati dalla ossidazione di un alcano ad alcool, di un alcool ad aldeide, di un aldeide ad acido carbossilico (aumento del contenuto di ossigeno).

L'arieggiamento del vino aumenta l'ossidazione in quanto la presenza di ossigeno nell'aria eleva il livello redox in quanto forte assuntore di ioni idrogeno e di elettroni.

Di fatto la misura del potenziale redox realmente esistente tra i componenti del soluto deve avvenire in ambiente privo di aria e quindi di ossigeno, pena la continua mutazione dei sistemi redox esistenti.

Parallelamente anche la presenza di anidride solforosa, antiossidante affine ai polifenoli, influenza il redox (Viva set al.,1993).

Sussiste una classificazione dei sistemi di ossidoriduzione:

1- sostanze elettroattive riconducibili a coppie metalliche Fe^{2+}/Fe^{3+} , Cu^+/Cu^{2+} ;

2- sostanze debolmente elettroattive con dienolo coniugato ($RHOC=COHR$) attivabili dalle precedenti;

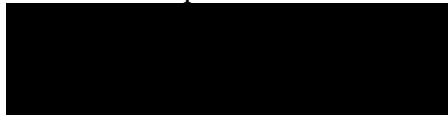
3- sostanze elettroattive in presenza di deidrogenasi (acido lattico/acido piruvico, etanolo/etanale, butandiolo/acetoino)

I sistemi di misura potenziometrici si strutturano su di una cella galvanica, ossia un circuito entro il quale gli elettroni possono essere fatti circolare. La cella galvanica è un dispositivo che produce elettricità utilizzando una reazione chimica spontanea indotta tra due agenti fisicamente separati, uno ossidante e uno ridotto.

L'intensità della corrente elettrica causata dallo spostamento degli elettroni è direttamente proporzionale alla quantità in mg/l di ossigeno disciolto. La saturazione di ossigeno in vino è di 10mg/l a 5°C e di 7mg/l a 25°C.

La reattività dell'ossigeno è temperatura dipendente e si esaurirà tanto più velocemente quanto più elevata è la temperatura del mezzo.

La coppia $2H^+/H_2$ è stata utilizzata come potenziale zero di riferimento. La formula matematica che permette di relazionare un potenziale misurato a quello in condizioni standard è l'equazione di Nernst.



Con:

E° : potenziale normale del sistema;

R: costante dei gas perfetti (8.31j/mole*K)

T: temperatura di misurazione in °K;

n: numero di elettroni;

F: numero di Faraday (96.500coulombs)

Tanto più le coppie redox relative tendono spontaneamente all'ossidazione crescente, quanto più i valori dei potenziali crescono positivamente; contrariamente al crescere delle capacità riducenti i potenziali saranno sempre più negativi.

La misura del potenziale di ossidoriduzione di una soluzione consentirà di acquisire una informazione globale ed aggregata sullo stato di tutti i processi redox esistenti in un dato momento.

Bassi potenziali identificano la prevalenza di sostanze allo stato ridotto, alti potenziali indicano il prevalere di sostanze ossidate.

Nell'approccio sistemico si deve considerare la correlazione esistente tra il redox ed il pH del vino; in questo caso il potenziale di ossidoriduzione può essere espresso come rH, misurato in atmosfere, ossia il logaritmo invertito di segno della pressione reale o fittizia di idrogeno di una soluzione acquosa. La pressione di idrogeno è proporzionale alla concentrazione di idrogeno

disciolto nel mezzo e quindi allo stato ridotto del sistema, ossia inverso al potenziale redox; essendo però l' rH il logaritmo invertito di segno della pressione di idrogeno disciolto, l' rH diviene proporzionale al potenziale di ossidoriduzione e quindi aumenta quando il redox diviene più ossidante e diminuisce quando il redox è più riducente. Per $rH < 27.6$ un vino è ritenuto riducente (Ribereau-Gayon et al., 1975). Nel campo enologico tuttavia, valutata la ristretta variabilità di pH è sufficiente concentrarsi sul potenziale elettrico in mV.

Nei vini i potenziali elettrici variano di norma da 100mV in anaerobiosi, prossimi a rH di 10, sino a 550mV in aerobiosi, corrispondenti a rH di 23. Vini ben conservati al riparo dall'aria presentano valori di potenziale elettrico di ossidoriduzione di 18-20mV.

Nella considerazione delle implicazioni microbiologiche del potenziale ossidoriduttivo di un mosto o di un vino emerge come tutti i sistemi enzimatici siano dei sotto sistemi di ossidoriduzione in quanto rappresentano delle catene organiche di trasporto di elettroni e protoni a composti accettori di idrogeno come l'acetaldeide nella glicolisi e l'ossigeno nella respirazione mitocondriale.

La misura del potenziale di ossidoriduzione rappresenta la misura della capacità del mosto o del vino a consumare l'ossigeno che gli arriva dall'esterno e quindi sulla sua velocità di digestione.

L'ottimizzazione microbiologica delle vinificazioni, dall'avvio delle fermentazioni alle lisi in affinamento, obbliga a considerare il dosaggio di ossigeno in funzione del potenziale redox puntuale in quanto quest'ultimo modifica la cinetica e la termodinamica di reazione chimica e biologica.

Macroscopicamente si può asserire come un potenziale ossido riduttivo basso favorisca la stabilità microbiologica in quanto assicura l'anaerobiosi e favorisce il mantenimento del tenore desiderato di anidride solforosa.

1.4 La voltammetria ciclica

Un nuovo approccio di studio sulle caratteristiche di reattività ossido riduttiva del sistema vino, soprattutto durante gli affinamenti, è la voltammetria ciclica. Questa tecnica analitica si basa sulla misura della variazione di corrente elettrica che fluisce da un elettrodo con superficie molto piccola, detto di lavoro, verso un contro elettrodo, entrambi immersi in una soluzione con sostanze elettroattive. La cella elettrochimica è composta da una camera in vetro contenente tre elettrodi: uno di lavoro, uno di riferimento ed un contro elettrodo tutti collegati ad un rilevatore. La tensione elettrica somministrata, variabile nel tempo, descrive un caratteristico diagramma triangolare in cui si distinguono due tracciati i/E , una prima curva di andata anodica, onda ossidativa, ed una seconda di ritorno, catodica, riducente.

All'aumento lineare del potenziale applicato all'elettrodo di lavoro, da un valore base ad un limite fissato sperimentalmente, si ossidano man mano tutte le sostanze che sono ridotte e che hanno reattività redox. La voltammetria ciclica è una metodica analitica relativamente recente in enologia che associa rapidità, economicità e sensibilità adeguata a determinare la fisiologica concentrazione di sostanze antiossidanti presenti (Piljac et al., 2004). È stata impiegata per monitorare i processi ossidativi nel corso della vinificazione, delle aggiunte di coadiuvanti ed additivi e degli affinamenti dei vini (Petrovic, 2009).

Il voltagramma fornisce sia informazioni quantitative che qualitative, infatti mentre l'intensità di corrente elettrica è funzione della concentrazione delle sostanze elettroattive, il potenziale al quale si osserva la variazione di corrente è caratteristico della specie degli antiossidanti. Di fatto l'applicazione enologica gestita con un approccio multivariato è funzionale alla definizione e alla diagnosi dei fenomeni ossidativi dei vini (Martins et al., 2008).

I potenziali di ossidoriduzione di una matrice liquida come il vino sono generati da coppie redox generalmente in equilibrio dinamico. Il potenziale di ogni coppia è determinato dalla proporzione relativa della specie ossidata e della specie ridotta. Il problema dei vini è riconducibile di fatto ai polifenoli, in quanto comprendendo dei chinoni instabili, associano delle coppie redox in continua evoluzione. Ovviamente tutti gli equilibri sono funzione della quantità di ossigeno presente nel mezzo a partire dai potenziali di ossidoriduzione generati dall'ossidazione dell'etanolo accoppiata alla riduzione di protoni o di ossigeno.

Il potenziale di ossidoriduzione riveste dunque un ruolo complesso per quelle che sono delle tendenze del sistema in quanto determina una misura puntuale su uno stato di fatto.

Ecco che riuscire a rendere dinamica questa misura, attraverso la voltammetria ciclica, rivela una metodologia molto utile per descrivere anche le dinamiche evolutive dei costituenti di un vino, stimando di fatto la concentrazione delle specie ridotte.

Le interazioni termodinamicamente possibili possono dunque essere determinate grazie alla misura in continuo dei potenziali delle coppie redox coinvolte nella riduzione di ossigeno e nell'ossidazione dei polifenoli, etanolo e solfiti.

L'ossidazione dei polifenoli, pH dipendente, è determinata dalla concentrazione di rame e ferro, oltre dalla presenza di altre sostanze che reagiscono con i chinoni, ed è accelerata dai solfiti. I solfiti riducono i chinoni impedendone l'esaurimento, e quindi li rigenerano, ed accelerano la velocità di assorbimento dell'ossigeno esercitando il ruolo antiossidante

intercettando il perossido di idrogeno e prevedendo l'ossidazione dell'etanolo.

La matrice vino dunque risulta essere complessa per la compresenza di numerose coppie importanti negli equilibri ossido riduttivi che possono essere riassunti in una analisi relativamente innovativa per il settore enologico come la voltammetria ciclica.

1.5 La base campionaria e l'indagine qualitativa

Aderendo al piano sperimentale si sono campionati direttamente nelle Aziende di riferimento dei territori maggiormente vocati alla produzione dei vini bianchi del Friuli Orientale le seguenti referenze:

	codice	annata	torridità (°C/mm)	D.o.	varietà	chiusura
1	BTRC03	2003	15,1	collio	Friulano	monopezzo
2	BTRC11	2011	8,7	collio	Friulano	monopezzo
3	BTSB00	2000	7,8	collio	Tocai, Sauvignon, Riesling	monopezzo
4	BTSB07	2007	14,1	collio	Tocai, Sauvignon, Riesling	monopezzo
5	BTSB11	2011	8,7	collio	Tocai, Sauvignon, Riesling	monopezzo
6	BTSB98	1998	3,3	collio	Tocai, Sauvignon, Riesling	monopezzo
7	LFL00	2000	6,8	rosazzo	Sauvignon, Friulano, Pinot bianco	monopezzo
8	LFL06	2006	6,8	rosazzo	Sauvignon, Friulano, Pinot bianco	vite
9	LFL11	2011	6,8	rosazzo	Sauvignon, Friulano, Pinot bianco	vite
10	RGF10	2010	7,8	isonzo	Friulano	microgranulato
11	RGF11A	2011	9,8	isonzo	Friulano	monopezzo
12	RGF11P	2011	8,7	isonzo	Friulano	monopezzo
13	RGF12	2012	4,7	isonzo	Friulano	monopezzo
14	RGPG06	2006	8,7	isonzo	Pinot Grigio	monopezzo
15	RGPG11	2011	8,7	isonzo	Pinot Grigio	monopezzo
16	RGPG12	2012	7,9	isonzo	Pinot Grigio	monopezzo
17	RSPG03	2003	9,8	collio	Pinot grigio	monopezzo
18	RSPG12	2012	8,7	collio	Pinot grigio	monopezzo
19	RSPG90	1990	7,9	collio	Pinot grigio	monopezzo
20	SBR01	2001	15,1	igt	Friulano, Pinot Bianco	monopezzo
21	SBR04	2004	7,9	igt	Friulano, Malvasia, Ribolla, Pinot Grigio, Riesling	monopezzo
22	SBR11	2011	8,7	igt	Friulano, Malvasia, Ribolla,	microgranulato

					Pinot Grigio	
23	VRSB01	2001	6,0	isonzo	Sauvignon	monopezzo
24	VRSB07	2007	6,6	isonzo	Sauvignon	monopezzo
25	VRSB11	2011	8,7	isonzo	Sauvignon	microgranulato
26	VRSB91	1991	6,0	isonzo	Sauvignon	monopezzo
27	C0600	2008	14,1	igt	assemblaggio	vite
28	C0477	2008	8,7	igt	assemblaggio	tecnico
29	C0298	2008	3,1	igt	assemblaggio	tecnico

Tab.2 – Codifica dei campioni dei vini bianchi evoluti del Friuli Venezia Giulia.

Al termine delle prime indagini analitiche si sono rivisitate le Aziende presentando i primi risultati e contemporaneamente si è sottoposto ai Proprietari delle Aziende e agli Enologi il seguente questionario al fine di acquisire le principali azioni tecniche adoperate nei protocolli di vinificazione correlate con lo stato ossido riduttivo del mezzo.

REPORT VINO BIANCO EVOLUTO:					
	1	2	3	4	5
Varietà impiegate					
Percentuale (%)					
uvaggio si/no					
zuccheri (gr/l) mosto post vendemmia					
ac.tot. (gr/l) mosto post vendemmia					
pH mosto post vendemmia					
AREA VITICOLA DI ORIGINE	1	2	3	4	5
Altitudine media					
Esposizione					
Orientamento filari					
Matrice terreno prevalente					
<i>Se possibile copia analisi terreno</i>					
Lavorazioni interfila si/no					
Sovescio si/no					
Irrigazione si/no					
Diserbo sottofila si/no					
Concimazione organica si/no					
Concimazione minerale si/no					
Portainnesto					
Clone					
Sesti di impianto					
Forma di allevamento					
N° gemme/vite in potatura					

Produzione ceppo					
Uso fitofarmaci sistemici si/no					
Kg rame/ha/anno					
N° cimature/anno					
Data invaiatura					
Data vendemmia					
Vendemmia a mano si/no					
DATI CLIMATICI ANNATA					
Piovosità					
Sommatoria termica					
Escursione termica post invaiatura					
Eliofania					
Umidità dell'aria					
Gelate si/no					
Grandine si/no					
Gradimento annata (1 min - 5 max)					
Indice di Torridità					
VINIFICAZIONE	1	2	3	4	5
Refrigerazione uve					
Diraspatura si/no					
Macerazione pellicolare si/no					
Macerazione fermentativa si/no					
uso gas inerti si/no					
Enzimi estrattivi si/no					
Pressione estrazione fiore (bar)					
Frazionamento pressati si/no					
Enzimi di chiarifica si/no					
Debourbage si/no					
Flottazione si/no					
Reintegra fecce sottovuoto si/no					
Correzione zuccheri si/no					
Correzione acidità si/no					
Lieviti selezionati si/no					
Temperatura di fermentazione °C					
Gg di fermentazione					
Nutrizione organica si/no Dose					
Nutrizione minerale si/no Dose					
Numero di travasi post fermentazione					
Batonage si/no					
Malolattica si/no					
Affinamento in legno si/no					
legno nuovo si/no					
barriques si/no					
tostatura					
Coadiuvanti chiarifica vino e Dose					

Stabiliz. tartarica a freddo si/no					
Tipo di filtrazione pre imbottigliam.					
Correzioni pre imbottigliamento					
Epoca imbottigliamento					
Solforosa pre imbottigliamento					
Ac.Ascorbico pre imbottigliamento					
Inertizzazione bott. in riempimento					
Tipo di chiusura vino					
Stoccaggio verticale si/no					
MBK (gr/q.le)					
Ac.Asc.(gr/q.le)					
Tan.Gal.(gr/q.le)					

Tab.3 – Questionario aziendale vini evoluti analizzati del Friuli Venezia Giulia

Tali acquisizioni qualitative caratterizzanti i campioni sono state determinanti al fine di rielaborare statisticamente le evidenze sperimentali.

È stato utilizzato il programma di statistica SIMCA con applicazione OPLS in grado di produrre dei grafici bidimensionali dall'analisi multivariata capaci di discriminare i campioni per diverse caratteristiche.

Imponendo delle classi di ossidoriduzione o di età è stato possibile massimizzare le differenze spiegando l'incidenza parziale di ciascun parametro qualitativo emerso dal questionario.

L'analisi è stata condotta sia per la frazione aromatica che per la parte legata alle capacità ossidoriduttive del vino stesso.

2. INDAGINE SUL PROFILO AROMATICO DEI VINI BIANCHI EVOLUTI

Nella valutazione tecnica ed edonistica dei vini la minore importanza del colore sta lasciando sempre maggiore autorevolezza all'analisi olfattiva e gustativa dei vini. L'indagine sulle sostanze volatili caratterizzanti vini evoluti riconducibili ad una dimensione edonistica di piacevolezza ha stimolato l'indagine chimica di quei composti capaci di eccitare i recettori proteici di membrana della mucosa olfattiva generanti lo stimolo nervoso al cervello e quindi la percezione degli odori. Le molecole generatrici di odore sono state caratterizzate sia in funzione della forma che della dotazione in gruppi funzionali. Molecole odorose a struttura rigida, quali composti con anelli aromatici e ciclici saturi con doppi legami, sono maggiormente correlate allo stimolo nervoso rispetto a quelle con media flessibilità, cicli saturi a 6 atomi, e a quelle flessibili a catena aperta o macrocicli.

I composti volatili dei vini interagiscono anche con le sostanze non volatili secondo interazioni fisico-chimiche e legami di valenza più stabili (Lubbers, 1993). Le interazioni sono deboli e reversibili e sono temperatura dipendenti.

Interazioni Fisico Chimiche	Legami di Valenza
FORZE DI ATTRAZIONE	
1. Forze di Van der Waals - Interazione dipolo-dipolo (effetto d'orientamento o di Keeson) - Interazione dipolo-dipolo indotto (effetto di induzione o di Debye) - Interazione dipolo indotto-dipolo indotto (effetto di dispersione o di London)	1. Legame ionico 2. Legame covalente
2. Legami idrogeno 3. Interazioni idrofobiche	
FORZE DI REPULSIONE	
1. Forze di Van der Waals	

Fig.42- Classificazione delle interazioni tra composti volatili e non volatili (Lubbers, 1993).

Un odore come un sapore è caratterizzato oltre che dalla qualità anche dalla quantità minima di percezione, identificato come valore soglia, e dall'intensità, come forza della percezione ad una data concentrazione. È usuale distinguere due valori soglia, quello appunto di percezione e quello di identificazione, decretato dalla quantità di composto capace di identificare una tipologia di odore.

Gli aromi hanno una composizione chimica molto complessa anche perché risultano di complicata valutazione e correlazione la soppressione e l'amplificazione sinergica sensoriale di differenti composti chimici.

La tecnica gascromatografica è utile ad isolare ed identificare i principali componenti singoli responsabili dell'aroma dei vini.

2.1 Gli aromi del vino

Per quanto concerne l'assetto compositivo di origine delle uve e le caratteristiche chimiche dei suoi diversi tessuti si deve riconoscere come la genetica biologica della *Vitis vinifera* determini un profilo metastabile nel tempo in quanto il fenotipo e l'andamento meteorologico dell'annata producono delle oscillazioni più o meno ampie rispetto alle caratteristiche riconosciute del vitigno. Ovviamente la tecnica viticola decisa dall'uomo orienta l'espressione vegeto riproduttiva della vite facendo convergere le sollecitazioni dei fattori naturali pedoclimatici verso l'obiettivo tecnologico e di mercato desiderato.

La caratterizzazione varietale tuttavia gioca un ruolo molto importante e viene identificata principalmente dall'insieme delle sostanze odorose ed aromatiche proprie di ogni varietà. Tali composti volatili si originano sia dalla fermentazione alcolica ma ancor prima dall'uva dove sono presenti in concentrazioni molto basse soprattutto sotto forma di precursori non odorosi che vengono poi rilasciati nel corso della vinificazione e affinamento con aumento della complessità aromatica (Williams, 1993). Tali aromi varietali sono di notevole interesse enologico e sono riconducibili a terpeni, norisoprenoidi, pirazine e composti solforati.

A causa del pH del vino e a volte della temperatura, nel corso dell'invecchiamento gli esteri fermentativi idrolizzano riducendo notevolmente il contributo aromatico; contemporaneamente però i terpeni ed i norisoprenoidi sotto forma di precursori vengono rilasciati contribuendo alla caratterizzazione aromatica del vino (Etievant, 1991).

Ecco che con il passare del tempo il carattere aromatico del vino muta, progredendo da un profilo fermentativo verso un profilo più complesso caratterizzato dai componenti aromatici varietali propri dell'uva di origine.

Nell'uva fresca e nel mosto appena spremuto sono state identificate diverse aldeidi e alcoli C6 riconducibili principalmente ad esanale ed esanolo, percepibili già a concentrazioni molto basse e che diminuiscono con il procedere della maturazione dei tessuti vegetali. Azioni meccaniche violente di vendemmia o di estrazione da uve non mature aumenta anche notevolmente la dotazione di tali composti nei mosti responsabili delle note erbacee.

Composti aromatici a sei atomi, di cui due di azoto, di cui uno con un gruppo metossilico e l'altro con un radicale alchilico, sono le metossi-pirazine, note come le responsabili della gamma olfattiva riconducibile al peperone verde (Buttery et al., 1968). Tali composti hanno una soglia di percezione estremamente bassa in quanto già a 10 ng/L (Kotseridis et al., 1998) caratterizzano il vino e calano nel corso della maturazione (Katumi e Samuta, 1999).

I terpeni sono dei composti riconducibili all'aroma floreale che caratterizzano i vini bianchi giovani o varietà quali Moscato, Malvasie, Traminer e Tokay. Sono presenti anche i varietà rosse ma la loro rilevanza risulta relativa. Nello specifico dei monoterpeni, gli alcoli quali linalolo e geraniolo hanno soglie di percezione molto basse e possono essere utilizzati come marker varietali. Il primo è distribuito in tutti i tessuti della bacca d'uva, mentre il secondo si condensa maggiormente nella buccia (Park et al., 1991).

La loro concentrazione aumenta con la maturazione per poi ridursi in fase di surmaturazione delle uve o di attacco degli enzimi ossidativi della Botrytis cinerea. Allo stesso modo nel vino presentano dinamiche degenerative durante l'affinamento riconducibili a processi ossidativi che ciclicizzano nerolo e linalolo (Rapp e Marais, 1993).

Altra famiglia di indiscusso interesse sono i norisoprenoidi a 13 atomi di carbonio ottenuti dalla degradazione dei carotenoidi dell'uva. Tali composti originati dal decadimento di sostanze quali beta-carotene, luteina, neoxantina e violaxantina caratterizzano i vini bianchi tipo Chardonnay e Riesling ed i vini rossi come Merlot, Cabernet Sauvignon e Syraz.

Chimicamente i composti volatili come alfa o beta-ionone, in forme megastigmane e non megastigmane, hanno soglie di percezione anche dell'ordine di 0.05ppb come nel caso del beta-damascenone, e quindi estremamente basse (Guth, 1997).

Il beta-damascenone è riconducibile agli aromi floreali esotici, di thè e mele cotte (Moio, 2011). Tale composto, in sincronia con i vitispirani, si forma durante l'affinamento del vino per idrolisi acido catalizzata dei norisoprenoidi e quindi la sua concentrazione aumenta con lo scorrere del tempo (Rapp e Marais, 1993). I vitispirani ed in particolar modo i TDN, riconducibili a percezioni aromatiche di cherosene, canfora ed eucalipto, caratterizzano i Riesling invecchiati ed incrementano la loro concentrazione grazie all'aumentata maturazione dell'uva e all'ossidazione in vinificazione.

Sussistono inoltre tutta una serie di composti chimici non volatili e quindi privi di azione diretta olfattiva ma che rivestono il ruolo strategico di precursori aromatici. Tali composti possono essere suddivisi in due macrofamiglie chimiche: i glicosilati ed i non glicosilati.

Questi ultimi rappresentati dagli acidi ferulici e dall'acido p-cumarico possono essere oggetto di attacco di lieviti *Brettanomyces* con la produzione

di composti fenolici volatili ad elevata attività odorosa come il 4-etilfenolo ed il 4-etilguaiacolo nei vini rossi responsabili degli “off-flavours” fenolico ed animale (Chatonnet et al., 1992).

I precursori glicosilati invece condensano grazie ad un legame beta-glicosidico un aglicone, ossia una molecola con potenziale odoroso, e uno zucchero tipo glucosio. Tale struttura spiega la relativa stabilità dei terpeni e dei norisoprenoidi nell’uva, nei mosti e nei vini.

Nel corso dell’evoluzione del vino infatti tali composti idrolizzano inevitabilmente liberando i due componenti.

Questo tipo di reazione è responsabile inoltre dell’emergere nel profilo sensoriale di componenti volatili non presenti a fine fermentazione alcolica; si rendono volatili infatti sostanze come gli alcoli alifatici quali esanolo e butanolo, gli alcoli ciclici come il feniletilico ed il benzilico, i fenoli volatili quali vinilfenoli, vanillina e benzaldeide, e l’acido benzoico (Sefton, 1998).

L’incidenza di tali composti però è mitigata notevolmente dall’interferenza dei processi metabolici dei lieviti durante la fermentazione alcolica, nello specifico del 2-feniletanolo, degli alcoli a sei atomi di carbonio e del vinifenolo ad esempio, oppure delle tecniche di stoccaggio nel corso dell’affinamento pre imbottigliamento, caso dell’affinamento in legno per la vanillina e l’acetovanillone.

I lieviti dunque oltre a trasformare gli zuccheri in etanolo ed anidride carbonica producono numerosi componenti volatili minori molto importanti nella definizione sensoriale del vino come alcoli superiori, acidi volatili, esteri, composti carbonilici, fenoli volatili e composti solforati (Moio, 2011).

Gli alcoli superiori si distinguono in alifatici ed aromatici; i primi comprendono 1-propanolo, 2-metil-1-propanolo (isobutanolo), 2 e 3-metil-1-butanolo (alcoli isoamilici) mentre i secondi comprendono il 2-feniletanolo e tirosolo. Tutti questi composti se presenti entro una soglia di concentrazione approssimabile a 300 ppm possono contribuire al fruttato del vino, se presenti in quantità superiori ne deprimono molto la percezione qualitativa (Swiegers e Pretorius 2005). La via metabolica del lievito prevede in serie una deaminazione, una decarbossilazione e una riduzione degli amminoacidi presenti nel mosto quali valina, leucina, isoleucina, tirosina e fenilalanina.

Di fatto però l’elevata torbidità del mosto associata a alte temperature, forte aereazione e forte presenza di amminoacidi favorisce la produzione di alcoli superiori (Flanzy, 1998).

L’Alcol 2-metil-1-propanolo e gli alcoli isoamilici identificano un aroma sgradevole di cimice e formaggio, mentre il 2-feniletanolo ricorda la rosa (Moio et al., 2002a; Ferriera et al., 2002a).

Nel corso della fermentazione i lieviti possono produrre inoltre acidi grassi a media catena ossidando delle aldeidi o idrolizzando l’Acil-S-CoA di origine lipidica formando principalmente acido butanoico, esanoico ed ottanoico.

Anche in questo caso si constata la duplice valenza di tali composti in quanto possono ricondursi ad un profilo organolettico sgradevole rancido se mantenuti liberi, oppure ad un profilo qualitativo fruttato se esterificati con alcol etilico nello specifico del butanoato, esanoato, ottanoato, decanoato di etile (Etievant, 1991). La medesima reazione di esterificazione condotta però tra gli alcoli isoamilici e l'acetil-CoA produce il classico odore di banana fermentativo ricercato con lieviti selezionati dedicati in vini bianchi di modesta qualità.

Il protocollo di vinificazione messo a punto nelle variabili tecnologiche di nutrizione azotata minerale ed organica, di temperatura ed anaerobiosi, di scelta del ceppo di lievito e delle condizioni del mosto in pH, dotazioni minerali, vitaminiche e complessive di partenza, decreterà l'espressione o meno di tali esteri fermentativi.

I composti solforati sono distinguibili in cinque categorie: solfidi, polisolfidi, composti eterociclici, tioesteri e tioli. Possono aiutare a sostenere la qualità percettiva dei vini ma al contempo possono comprometterne totalmente la fruibilità. (Darriet et al., 1995; Tominaga et al., 1998a; Lopez et al., 2003). A sostegno di ciò il fatto che il 4-mercapto-4-metilpentanolo e il 3-mercaptoesanoato riconducano alla nota di limone, pompelmo e frutto della passione come il 4-mercapto-4-metilpentan-2-one ricordi quella di ribes nero, a basse concentrazioni, e la pipì di gatto ad alte. Altresì sempre sostanze sulfuree conducono al porro cotto, all'aglio e al cavolo, notoriamente deprimenti il profilo sensoriale di un vino bianco.

I composti solforati sono molto evidenti in Sauvignon Blanc, Gewurztraminer, Riesling, Colombard, Petit Manseng, Semillon, Cabernet Sauvignon e Merlot (Aznar et al., 2001) con concentrazioni comprese tra 0 e 30 ng/L (Mestres et al., 2000). Tale presenza è però sotto forma legata a precursori amminoacidici base cisteina nell'uva che viene liberata solo grazie al metabolismo enzimatico del lievito in fermentazione (Tominaga et al., 1998b; Murat et al., 2001b; Howell et al., 2004).

I solfidi ed i polisolfidi originano anch'essi dal metabolismo dei lieviti o dall'ossidazione dei mercaptani ma la loro formazione rimane legata al metabolismo della cisteina e del glutatione o più in generale dell'assetto amminoacidico del mosto (Rauhut, 1993). Infatti dal metabolismo della metionina, nello specifico della via di Ehrlich, ha origine il 3-metiltio-1-propanolo responsabile dell'odore di cavolfiore (Mestres et al., 2000) che se esterificato porta a note di aglio e funghi.

La fermentazione in legno porta alla trasformazione del forfurale ad opera dei lieviti con produzione di furfuriltiole caratterizzato da sentori di caffè già a soglie bassissime di 0.4ng/L (Tominaga et al., 2000b). Tale via è inibita da dosaggi di ammonio solfato o dalla presenza di asparagina, che inibiscono la produzione degli anioni HS- (Moio, 2011).

Nel corso dell'evoluzione i vini bianchi possono caratterizzarsi per la comparsa di fenilacetaldeide, dal profumo di rosa appassita, e di metionale. Il sotolone (4,5-dimetil-3-idrossi-2(5) H-furanone), è la molecola responsabile dell'aroma di invecchiamento difettoso dei vini bianchi secchi e risulta percepibile già a 7 µg/L con la nota di curry e noce. La presenza di tale composto presuppone l'ingresso dell'ossigeno nel mezzo.

Il 2-aminoacetofenone, altro descrittore di invecchiamento dei vini bianchi, ha derivazione viticola auxinica dall'acido indolacetico (IAA) nella parte legata e dal triptofano nella parte libera la cui ossidazione produce il 2-aminoacetofenone. Ecco dunque come il controllo dell'invecchiamento dei vini bianchi inizi dalle pratiche viticole. Da comprendere le attitudini genetiche ad avere triptofano alto e le caratteristiche enologiche dei lieviti a catabolizzarlo.

Di fatto il profilo aromatico di un vino è in continua evoluzione in quanto articolato su ampie capacità di reazione endogena dei composti volatili nel mezzo che interagiscono con frazioni anche non volatili in processi di idrolisi, catalisi e degradazione ossidativa sollecitati dalle condizioni esterne di stoccaggio.

2.2 Gli aromi dei vini bianchi fermi evoluti del Friuli Venezia Giulia

Il Friuli Venezia Giulia, come parte del Trentino Alto Adige e una piccola porzione del Veneto, è sempre stato riconosciuto per una autorevole produzione di vini bianchi capaci di evolvere positivamente nel tempo anche per periodi relativamente lunghi rispetto alle dinamiche di mercato normali di cicli annuali o biennali. Nonostante dunque il relativo peso commerciale in volume dei vini bianchi del Friuli orientale emerso dall'approfondimento iniziale di questo lavoro di tesi, il focus della seguente indagine è esclusivamente qualitativa, ossia orientata unicamente a definire quali composti volatili appartengano e costituiscano il profilo di un vino bianco evoluto ritenuto di qualità per percezione organolettica ed edonistica oltre che per il posizionamento in valore sopra la media di mercato.

2.2.1 Scopo del lavoro

Lo scopo di questo studio è orientato all'acquisizione, all'analisi e al confronto di una serie di profili gascromatografici di vini bianchi evoluti ritenuti esempi qualificanti dell'offerta enologica a maggiore valore aggiunto della regione Friuli Venezia Giulia producendo dei modelli statistici descrittivi e predittivi legati a specifiche variabili tecniche e tecnologiche.

La migliore comprensione di quali composti volatili esistano e caratterizzino i profili di questi vini a distanza anche di molti anni dalla vendemmia e

dall'imbottigliamento risulta di estremo interesse al fine di meglio definire quali procedure viticolo enologiche siano più aderenti al futuro del mercato, teso a gradire dei vini piacevoli nel breve periodo e capaci di evolvere positivamente nel medio periodo per il consumo in mercati esteri.

Questa correlazione è stata anche possibile grazie alla messa a punto di un questionario qualitativo sottoposto ad ogni proprietario e/o enologo delle aziende produttrici i vini ritenuti utili al piano sperimentale.

Solo l'integrazione tra le azioni tecniche e tecnologiche svolte e le puntuali risultanze analitiche dei singoli prodotti, con la relativa rielaborazione statistica strutturata, rivela le tendenze evolutive delle singole azioni risultando di grande interesse strategico nella pianificazione di prodotto e di processo.

2.2.2 Materiali e metodi

Sono state raccolte 29 bottiglie da 0,75l confezionate ed in condizioni commerciali di legge; 26 di questi campioni richiesti e prelevati direttamente dagli archivi di cantina di 6 delle più rinomate aziende friulane. I 3 rimanenti di altra provenienza e senza alcuna ambizione di durare nel tempo sono stati inseriti al fine di disporre di un confronto ossidato. La variabilità campionaria investe un arco temporale di 22 anni, nello specifico dall'annata 1990 alla 2012. Tutti i campioni sono stati codificati e, sotto battente di azoto, ripartiti in 7 contenitori da 100ml ciascuno sigillato con tappo a corona per disporre del medesimo vino per ulteriori analisi. Tutti i vini sono stati profilati aromaticamente attraverso il dosaggio di 10 mL di ciascun campione in altrettanti contenitori in vetro (vial) con 3 g di sodio cloruro e 0,1 mL di uno standard interno costituito da 0,0832 g/L di dodecanolo. La definizione della frazione aromatica volatile è stata possibile grazie all'estrazione con SPME-GC-MS con fibra trifasica Supelco di 2 cm e temperatura di 40° C per un tempo totale di 15 minuti. Il sistema gas cromatografico di Agilent Technologies Italia S.p.A. (Cernusco sul Naviglio, MI, Italia) composto da un autocampionatore (AS Agilent PAL RSI 85) con 45 postazioni, un gascromatografo (GC Agilent 7890B) con nel forno due colonne (DB-5MS e VF-WAX, da 30 m per 0,25 mm di diametro interno e spessore del film di 0.5 µm) e uno spettrometro di massa (MS Agilent 5977A) con sorgente a impatto elettronico e analizzatore a quadrupolo, ha permesso la produzione di 29 spettri. Le condizioni gas cromatografiche applicate ai 29 campioni di vini bianchi evoluti del Friuli Venezia Giulia sono state le seguenti:

- isoterma di 5 minuti a 40° C;
- da 40° a 240° C a 4° C/min, isoterma finale di 10 minuti;
- iniettore a 250° C, elio gas carrier con flusso di 1 ml/min;
- iniezione splitless senza purge;
- iniezione in colonna VF-WAX;

- temperatura di 280° C della transfer line;
- sorgente e quadrupolo rispettivamente a 175° e 150° C.

Lo spettrometro di massa è stato impostato in modalità SCAN con intervallo di scansione di m/z 30-350. L'identificazione dei composti volatili è stata effettuata sia attraverso l'ausilio della libreria in dotazione al programma di elaborazione dei dati (NIST 08) che dal confronto sostenuto con la bibliografia (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>).

La valutazione delle quantità relative puntuali di ogni composto si è basata sull'integrazione manuale delle aree dei picchi cromatografici; per i composti volatili è stata considerata l'area della corrente ionica totale e nel caso di co-eluzione di più sostanze sono state considerate anche le aree relative a singoli ioni utilizzate per la correzione delle aree in TIC. Le aree dei picchi dei composti di interesse sono state rapportate a quelle dello standard interno. Il software usato per l'acquisizione e l'elaborazione di questi dati è stato Agilent MassHunter Qualitative Analysis B.06.00.

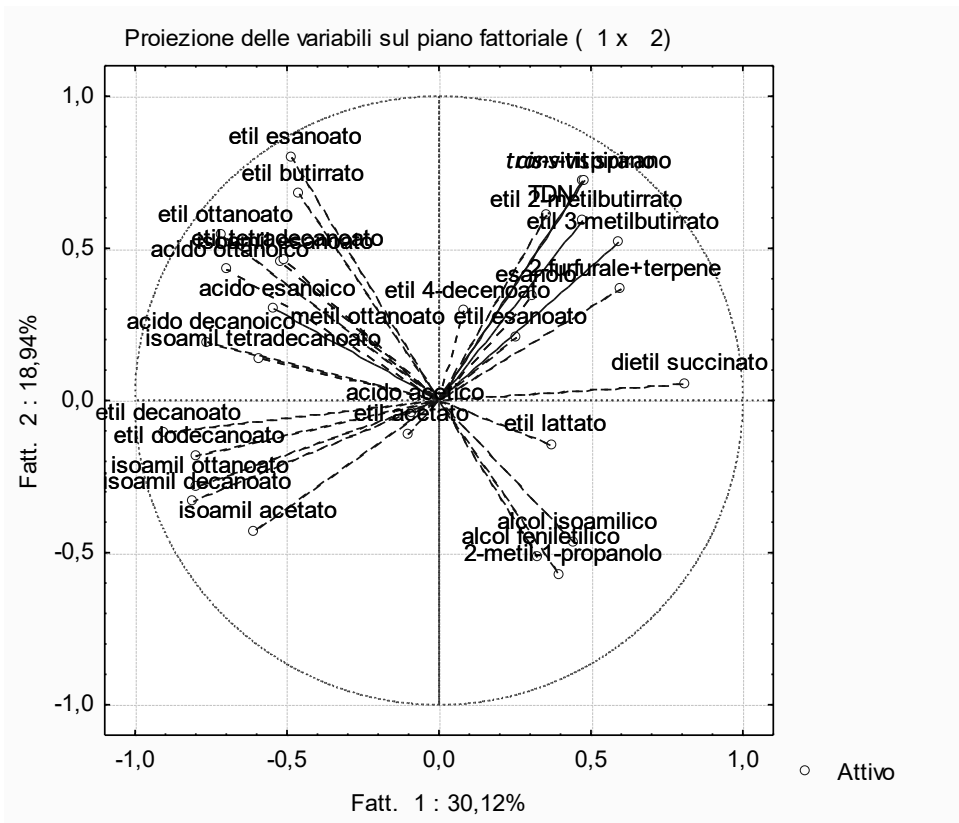
E' stato sottoposto alle sei Aziende partecipanti il seguente questionario di indagine qualitativa al fine di disporre del dettaglio dei protocolli di vinificazione e delle condizioni di partenza del prodotto e del processo di vinificazione ai fini della rielaborazione statistica degli output analitici.

2.2.3 Risultati e discussione

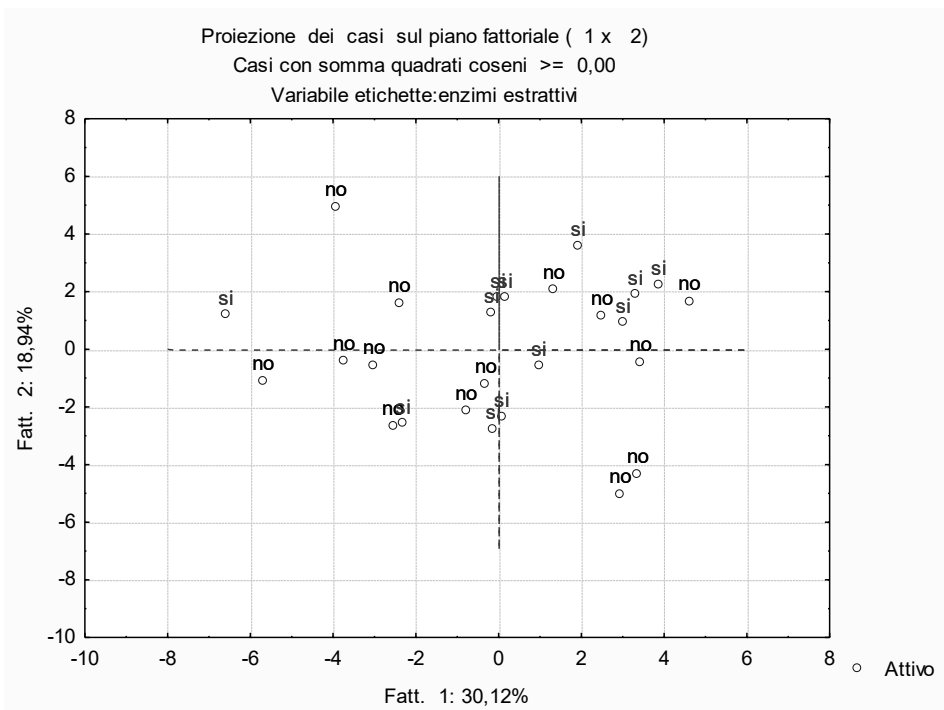
La PCA mostra la distribuzione degli aromi dei campioni indagati; nello specifico si evince come a sinistra del grafico siano riportati tutti gli aromi fermentativi (esteri etilici, acidi grassi, esteri isoamilici) mentre a destra siano riportati gli alcoli a catena lunga, gli esteri da invecchiamento (dietil succinato) e alcuni norisoprenoidi da vini evoluti. La proiezione delle variabili sul piano fattoriale riporta come si possano tendenzialmente distinguere vini giovani da vini più evoluti.

Il dettaglio delle distribuzioni dei campioni caratterizzati dagli aromi di cui sopra in cui si evince una collocazione nella parte sinistra del grafico dei vini più freschi e a destra dei vini più evoluti, permette di cogliere le seguenti tendenze. Emerge come l'impiego di tecniche enologiche estrattive, quindi con utilizzo di enzimi pectolitici sulle uve pompate o diraspate e/o pigiate, e la macerazione pellicolare riportino a profili maggiormente evoluti. Allo stesso modo anche le tecniche ossidative e l'impiego di acido ascorbico, nel medio-lungo periodo conducono a vini più evoluti.

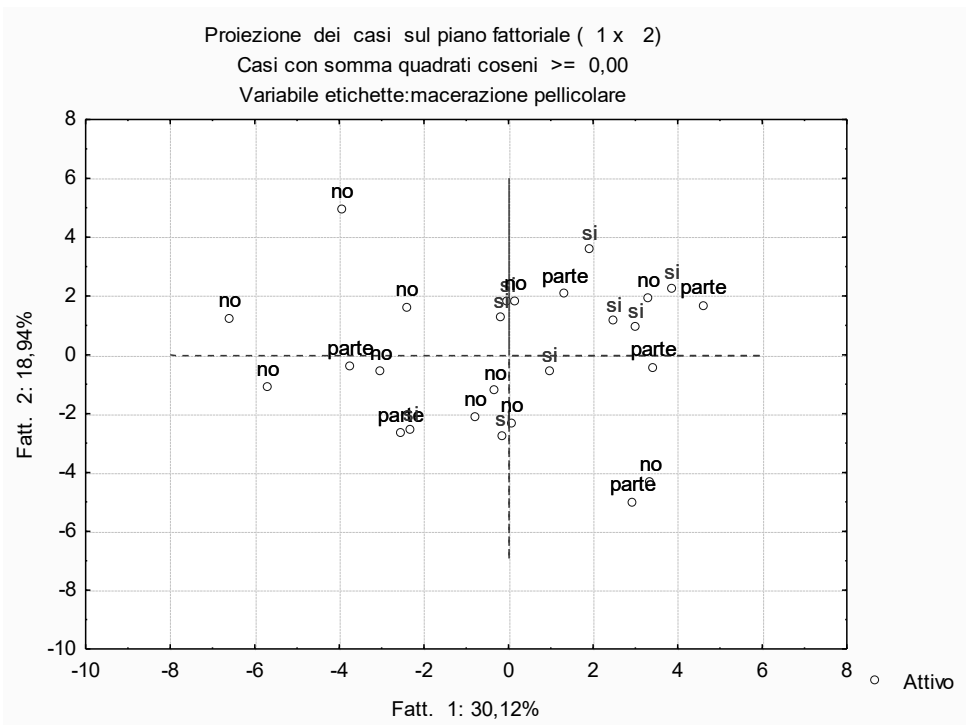
Non sussiste una separazione invece per le variabili di annata, di Azienda e pressione di separazione dei mosti.



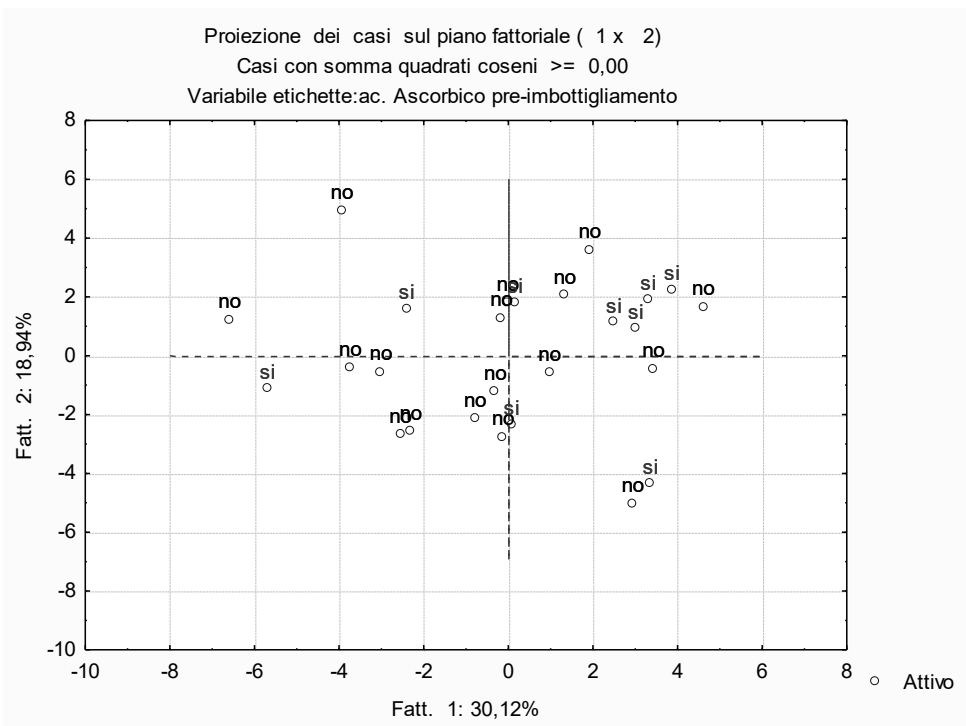
Graf.1 – PCA dei composti volatili dei vini binachi evoluti del Friuli VG.



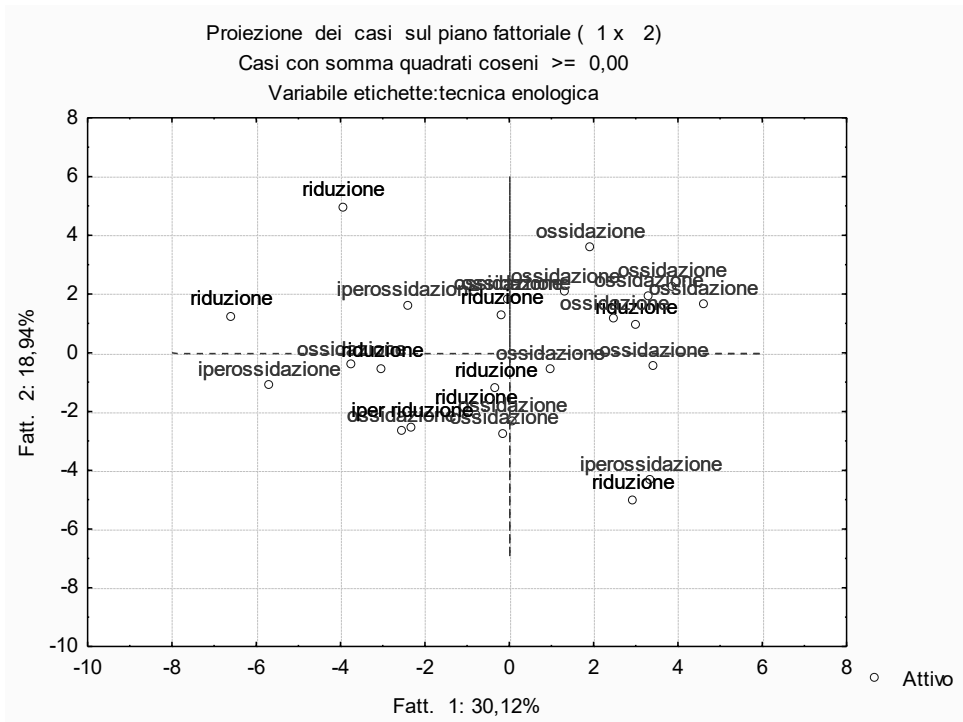
Graf. 2 – PCA enzimaggio estrattivo in pressa dei vini binachi evoluti del Friuli VG.



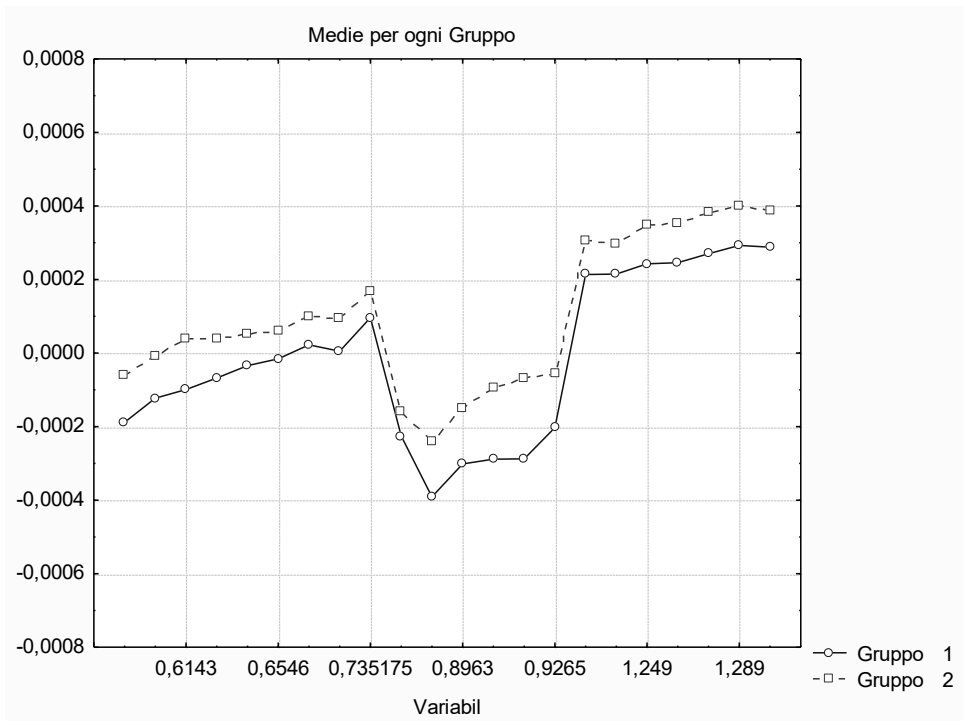
Graf. 3 – PCA macerazione pellicolare dei vini binachi evoluti del Friuli VG.



Graf. 4 – PCA ac. ascorbico pre-imbottigliamento dei vini binachi evoluti del Friuli VG.



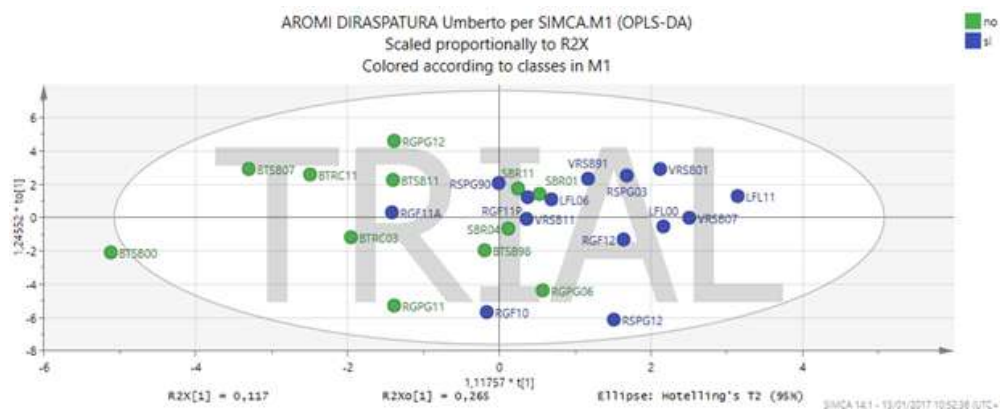
Graf. 5 – PCA tecnica vinificazione red-ox dei vini binachi evoluti del Friuli VG.



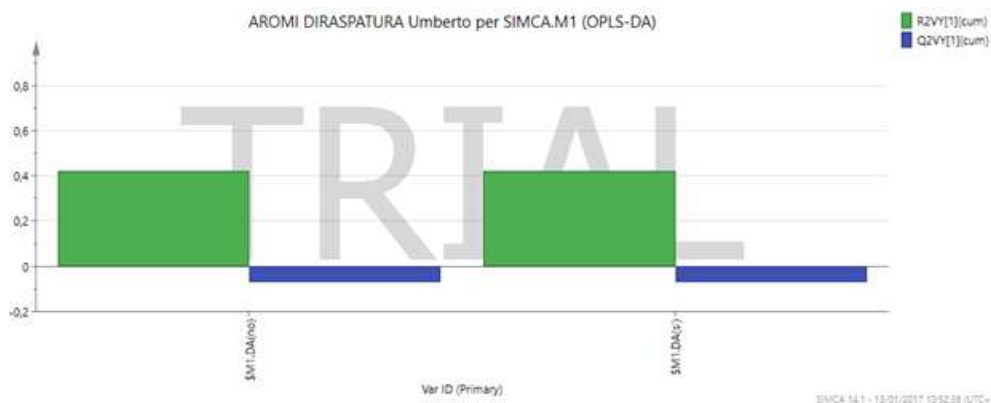
Graf. 6 – Analisi dei gruppi in derivata seconda per macerazione pellicolare.

Al fine di migliorare l'elaborazione statistica dei dati è stata applicata l'analisi multivariata ottenendo per le diverse tecniche e pratiche enologiche delle risultanze descrittive e predittive.

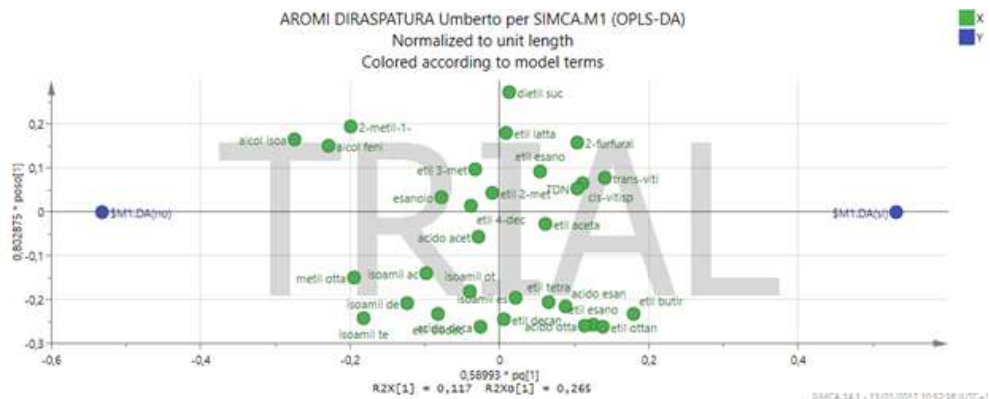
A) DIRASPATURA: tecnica enologica conseguente alla raccolta manuale di sgranatura dei grappoli d'uva in ambiente ossidativo che produce una parziale lacerazione dei tessuti delle bacche con conseguente perdita di umori e innesco delle catene ossidative legate ai polifenoli ed ai pool enzimatici dei tessuti vegetali. Gli output dell'analisi multivariata non hanno prodotto correlazioni significative.



Graf. 7 – Distribuzione dei potenziali dei vini in funzione della diraspatura (blu) o non diraspatura (verde).



Graf. 8 – Istogramma descrittivo (verde) e predittivo (blu) sulla correlazione tra diraspatura e dotazione aromatica (modello valido per $Y > 0,5$).

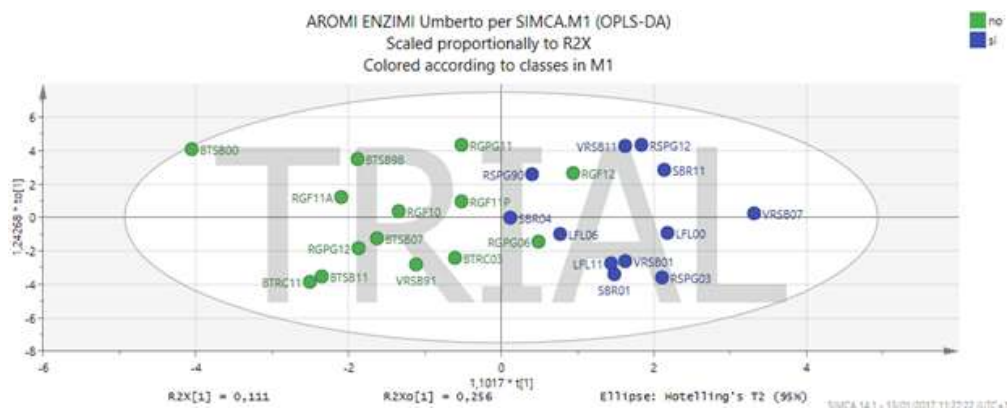


Graf. 9 – Distribuzione degli aromi in funzione del potenziale e della diraspatura.

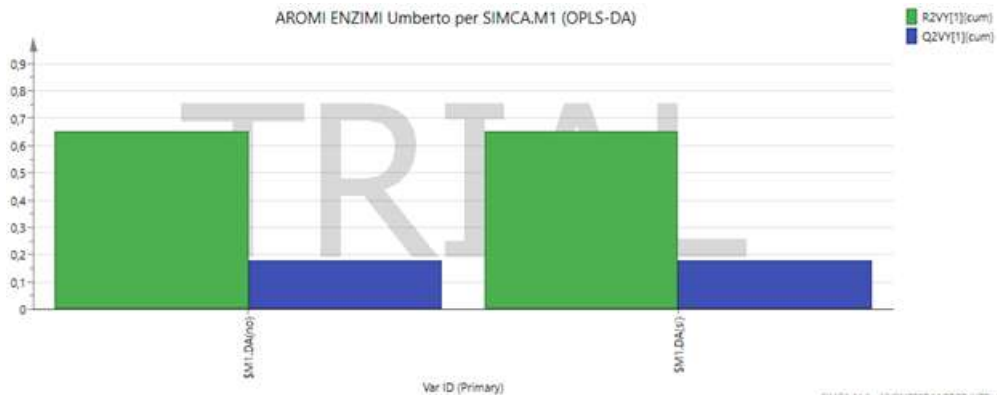
B) ENZIMAGGIO ESTRATTIVO IN DIRASPATO: dosaggio di 2gr/q.le di una preparazione enzimatica pectolitica purificata sciolta in acqua e dosata in continuo al carico della pressa. Sussiste una correlazione solida tra la pratica dell'enzimaggio e le classi aromatiche; nello specifico, i vini enzimati si caratterizzano per una maggiore dotazione in acidi grassi ed esteri relativi. Al contempo i vini non enzimati presentano una maggiore dotazione di alcoli di derivazione aminoacidica. TDN e vitispirani di origine varietale non si separano.

Di fatto si apre una riflessione sull'opportunità di correlare i diversi ceppi di lievito e la dotazione aminoacidica dei mosti e degli attivanti di fermentazione dosati prima o durante della fermentazione alcolica.

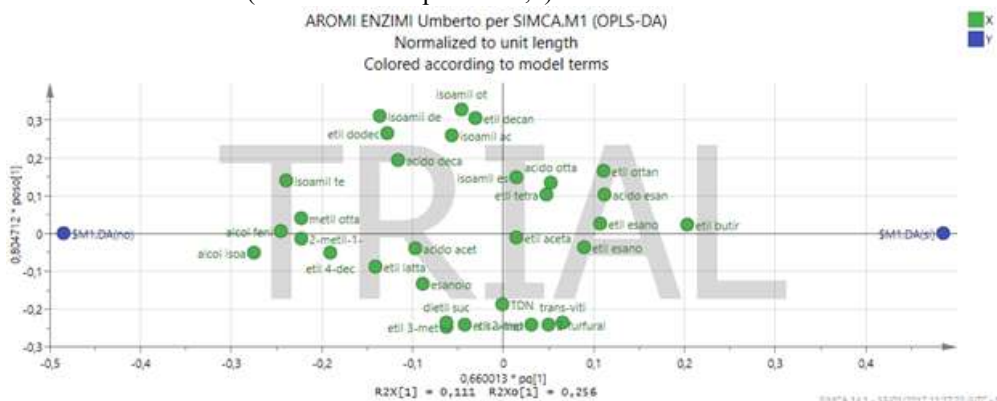
Aggregare in modo così macroscopico può alterare la realtà dei fatti, tuttavia si può affermare come l'enzimaggio eseguito in continuo sul mosto-uva in ingresso pressa interferisca sulle dotazioni aromatiche dei vini.



Graf. 10 – Distribuzione dei potenziali dei vini in funzione dell'enzimaggio (blu) o senza enzimaggio (verde).

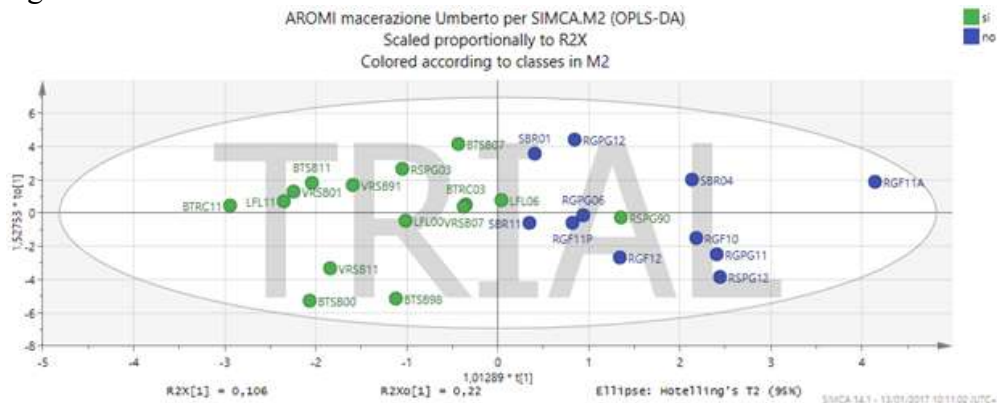


Graf. 11 – Istogramma descrittivo (verde) e predittivo (blu) sulla correlazione tra enzimaggio e dotazione aromatica (modello valido per $Y > 0,5$).

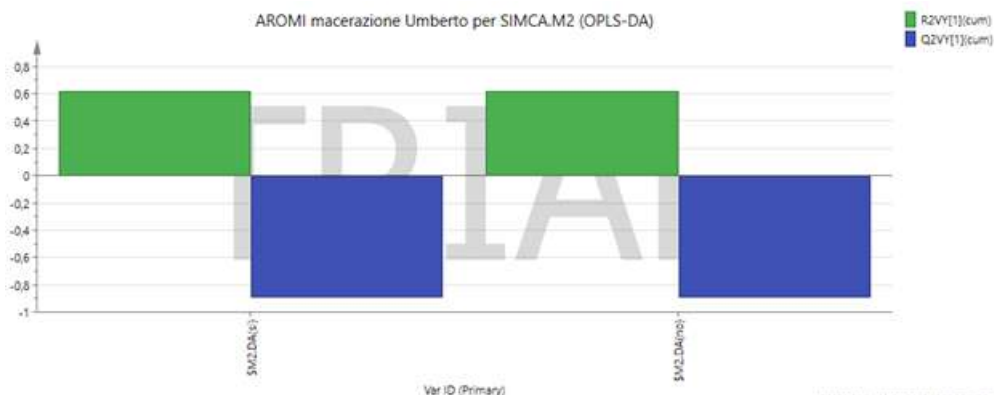


Graf. 12 – Distribuzione degli aromi in funzione del potenziale e dell'enzimaggio.

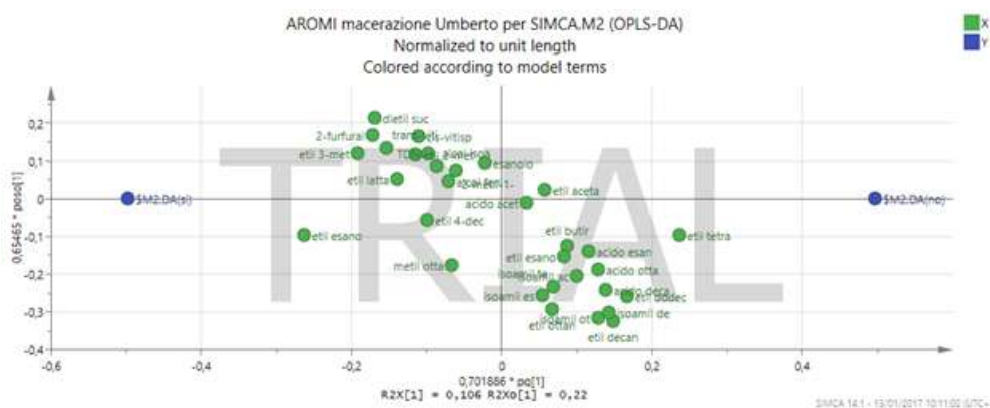
C) MACERAZIONE PELLICOLARE A FREDDO: sosta 6/12h post diraspatura delle frazioni solide e liquide ottenute dalla disgregazione di grappoli e acini a temperature comprese 8/16°C. Sussiste correlazione significativa.



Graf. 13 – Distribuzione dei potenziali dei vini in funzione della macerazione (blu) o vinificazione in bianco (verde).

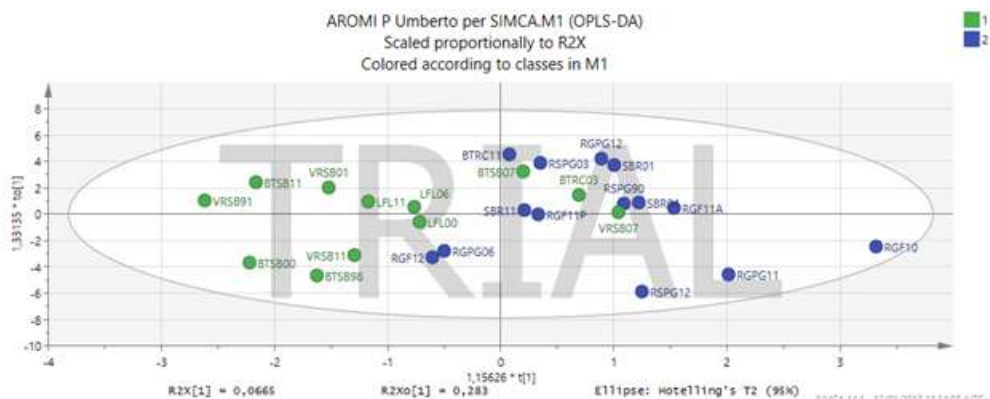


Graf. 14 – Istogramma descrittivo (verde) e predittivo (blu) sulla correlazione tra macerazione e dotazione aromatica. (modello valido per $Y > 0,5$).

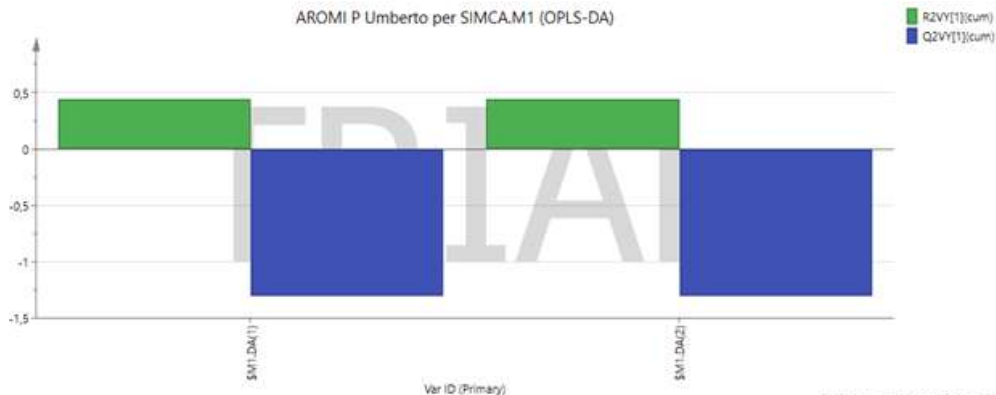


Graf. 15 – Distribuzione degli aromi in funzione del potenziale e della macerazione.

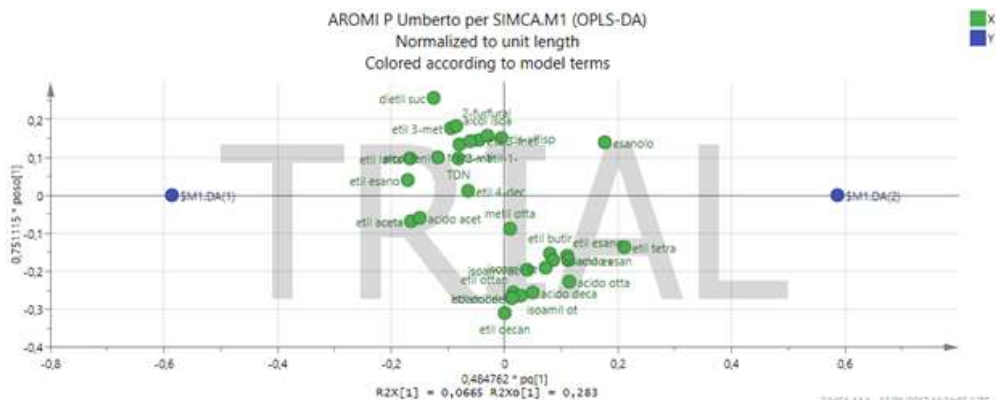
D) **PRESSIONE DI ESTRAZIONE:** suddivisione dei vini in funzione delle pressioni di estrazione e frazionamenti dei mosti; 0,8bar vs 1,6bar. Non sussistono correlazioni solide.



Graf. 16 – Distribuzione dei potenziali dei vini in funzione della pressatura 0,8bar (blu) e 1,6bar (verde).

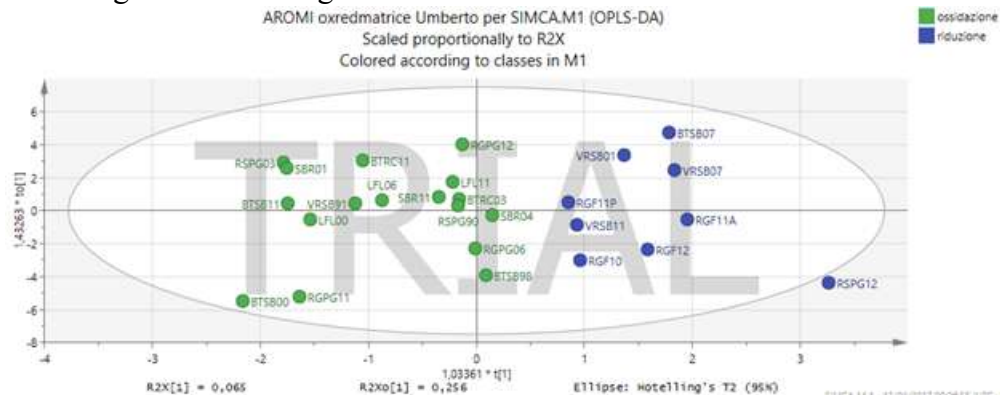


Graf. 17 – Istogramma descrittivo (verde) e predittivo (blu) sulla correlazione tra i livelli di pressatura e dotazione aromatica (modello valido per $Y > 0,5$).

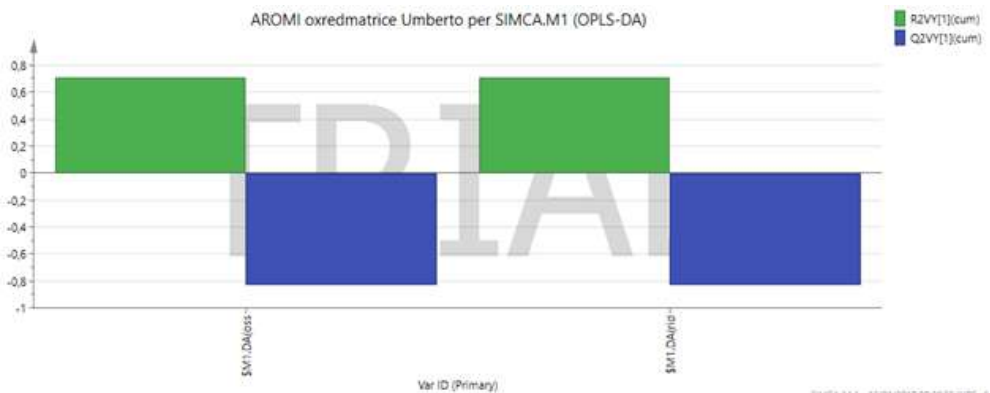


Graf. 18 – Distribuzione degli aromi in funzione del potenziale e della macerazione.

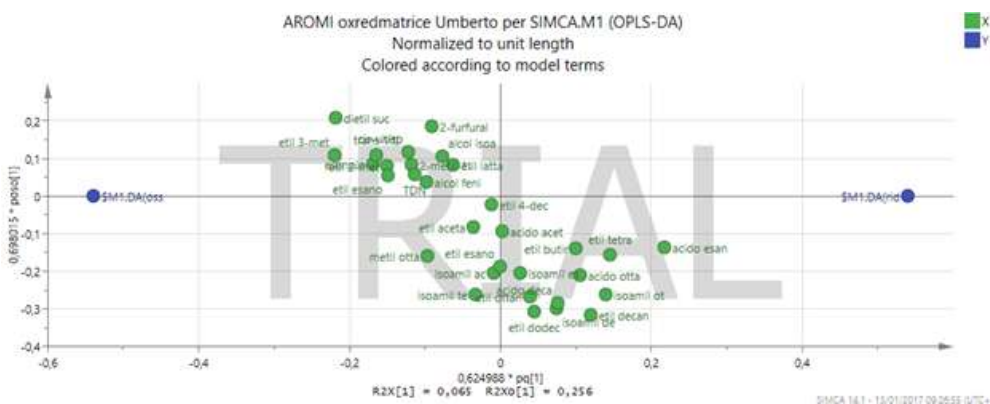
E) TECNICA DI VINIFICAZIONE: suddivisione dei vini in funzione della tecnica di vinificazione in ossidazione o in riduzione con protezione dall'ossigeno attraverso gas inerti. Il modello è validato e solido.



Graf. 19 – Distribuzione dei potenziali dei vini in funzione della tecnica enologica applicata: riduzione (blu) e ossidazione (verde).



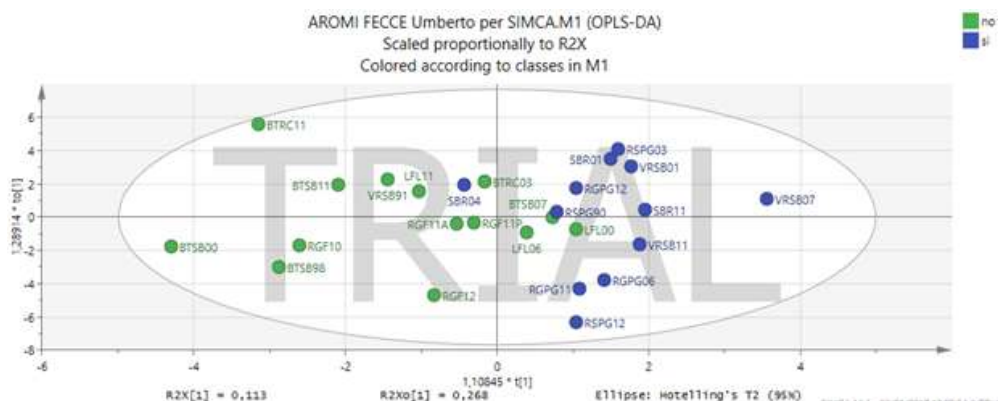
Graf. 20 – Istogramma descrittivo (verde) e predittivo (blu) sulla correlazione tra la tecnica di vinificazione e dotazione aromatica (modello valido per $Y > 0,5$).



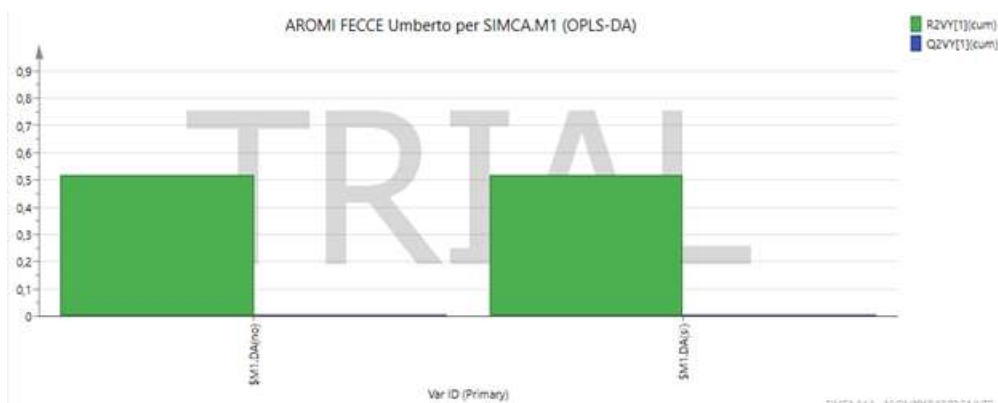
Graf. 21 – Distribuzione degli aromi in funzione della tecnica enologica.

F) REINTEGRO DEL FILTRATO FECCIA DA DECANTAZIONE STATICA A FREDDO DEI MOSTI : la separazione del surnatante limpido mosto bianco post pressatura dal precipitato grossolano prevede l'inoculo del piede per l'avviamento della fermentazione alcolica. Il precipitato, normalmente il 5-25% in volume con solidi sospesi dal 10 al 35% in peso nella rappresentanza campionaria, è stato esaurito tramite filtro rotativo sottovuoto nella rappresentanza campionaria. Alcune aziende hanno reintrodotta il filtrato nella massa del surnatante limpido mentre altre lo hanno tenuto separato perché destinato ad altra referenza. Il modello si è rivelato interessante in quanto si osserva una buona separazione tra i vini reintegrati e non reintegrati. Nello specifico i vini non reintegrati delle fecce di decantazione statica a freddo si caratterizzano per maggiori aromi fermentativi.

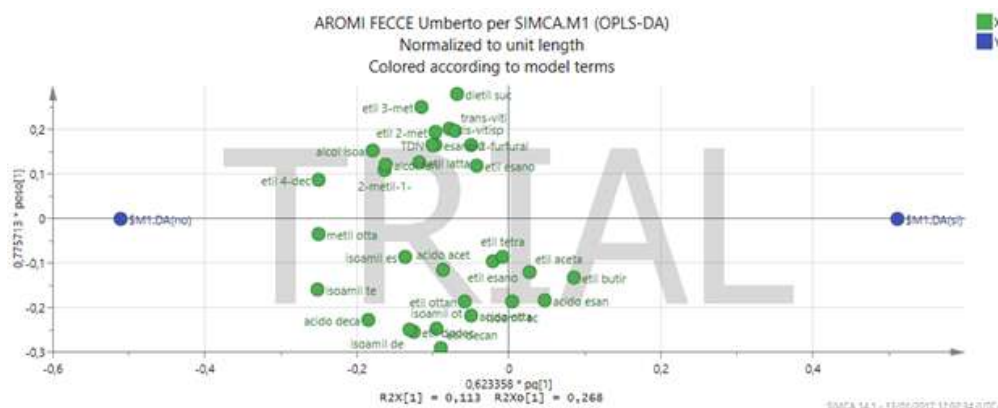
Tale ambito rimane un interessante campo di indagine.



Graf. 22 – Distribuzione dei potenziali dei vini in funzione della tecnica enologica applicata: reintegrazione filtrato feccia (blu) e separazione (verde).



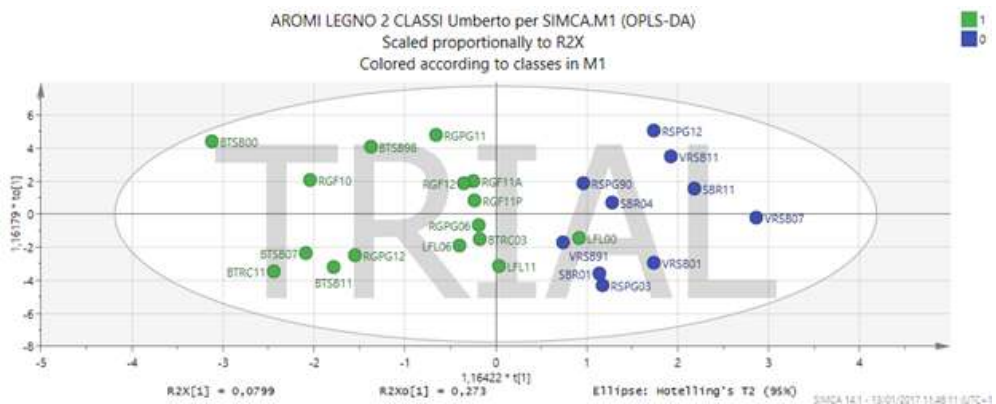
Graf. 23 – Istogramma descrittivo (verde) e predittivo (blu) sulla correlazione tra la reintegra del filtrato feccia e la componente aromatica (modello valido per $Y > 0,5$).



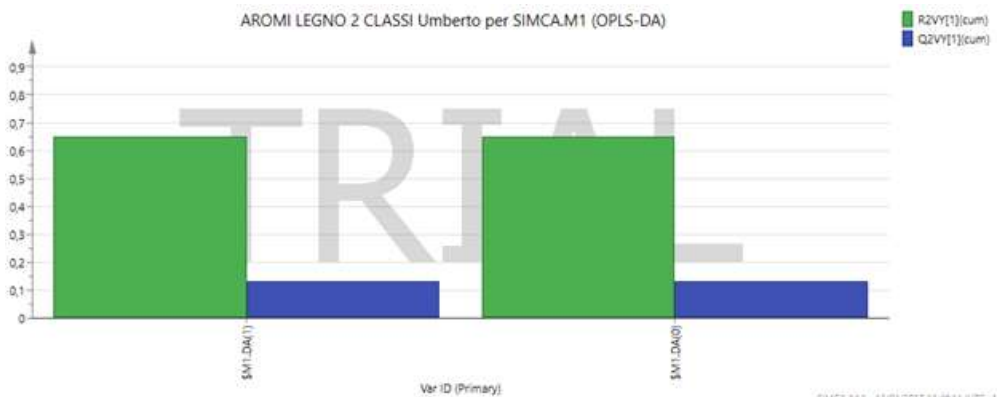
Graf. 24 – Distribuzione degli aromi in funzione della tecnica enologica di reintegra o meno dei filtrati feccia.

G) AFFINAMENTO IN LEGNO: si è elaborato un modello per discriminare la componente aromatica in funzione del tipo di affinamento nei diversi vini evoluti oggetto dell'indagine. Come da attese si nota una buona separazione tra i vini affinati in legno ed i vini affinati in contenitori di altro materiale. Si nota una prevalenza della frazione volatile riconducibile agli esteri etilici se non viene impiegato il legno. Parallelamente emerge come vi sia una riduzione degli esteri ed una prevalenza di alcoli nel caso di affinamenti in legno.

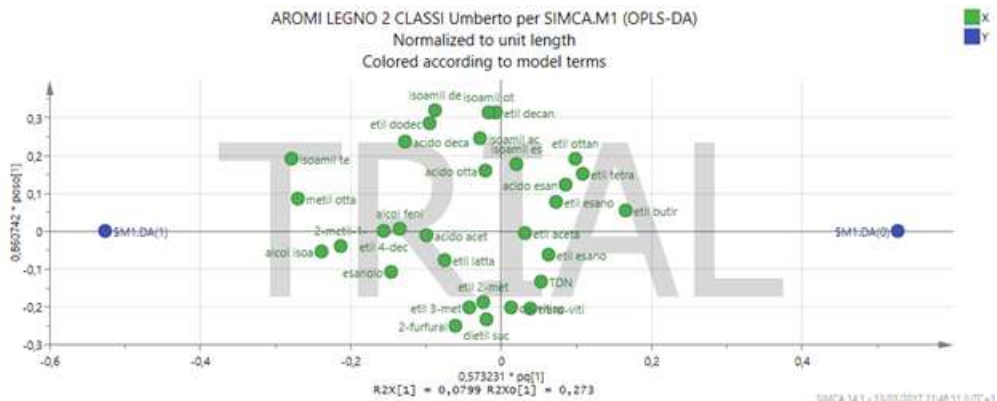
Si osserva come potrebbe rappresentare un percorso di indagine ulteriore quello legato alle interazioni di polarità delle molecole aromatiche con il legno di affinamento.



Graf. 25 – Distribuzione dei potenziali dei vini in funzione del tipo di affinamento; senza legno (blu) e con legno (verde).

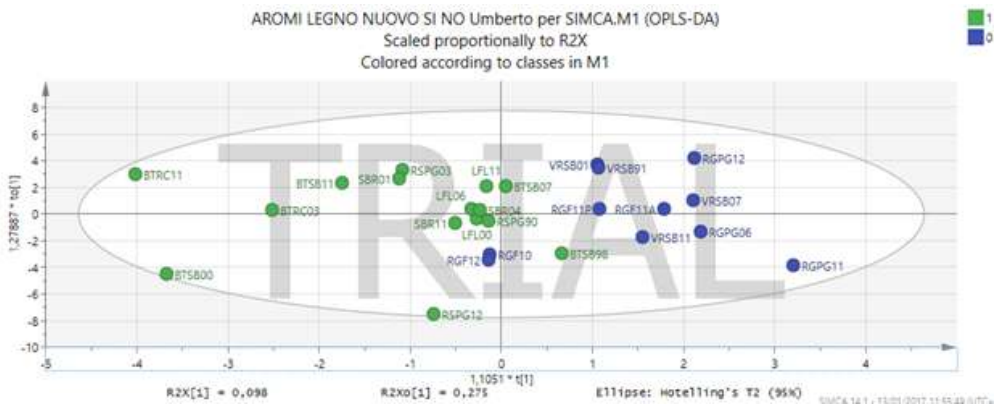


Graf. 26 – Istogramma descrittivo (verde) e predittivo (blu) sulla correlazione tra l'affinamento in legno e la componente aromatica (modello valido per $Y > 0,5$).

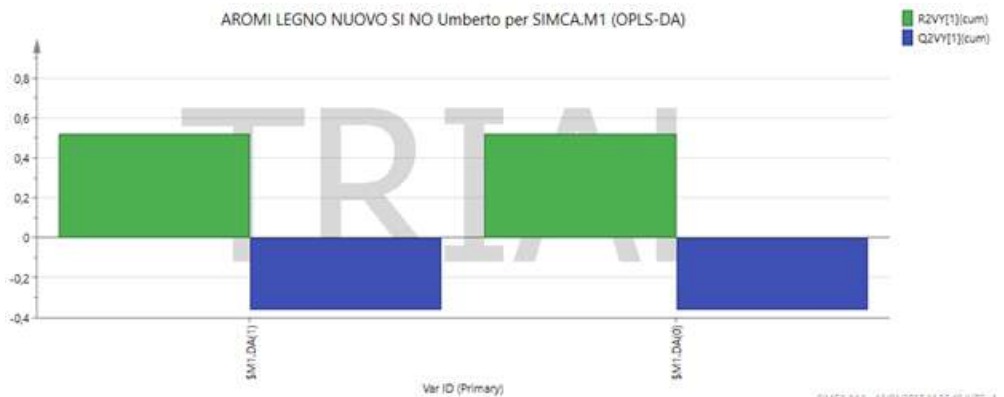


Graf. 27 – Distribuzione degli aromi in funzione dell'affinamento in legno.

Al fine di perfezionare ulteriormente l'indagine si è elaborato un modello per discriminare anche il legno nuovo dal legno usato e come da attese il modello risulta validato.

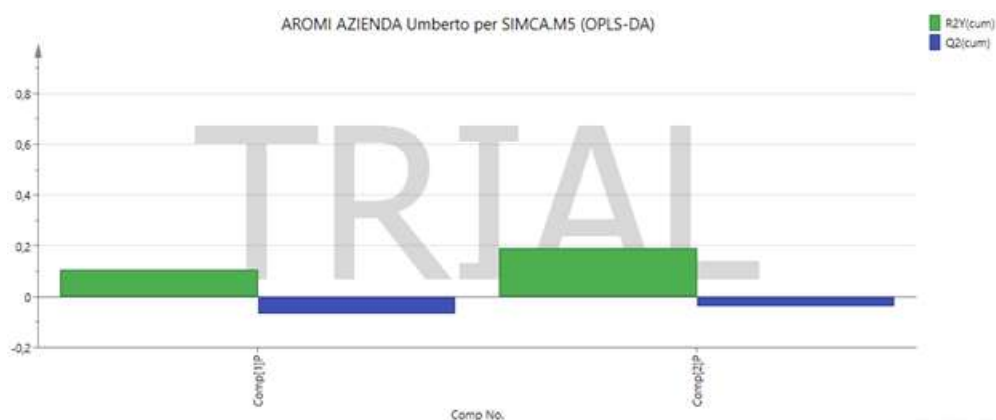


Graf. 28 – Distribuzione dei potenziali dei vini in funzione del tipo di affinamento; legno usato (blu) e legno nuovo (verde).



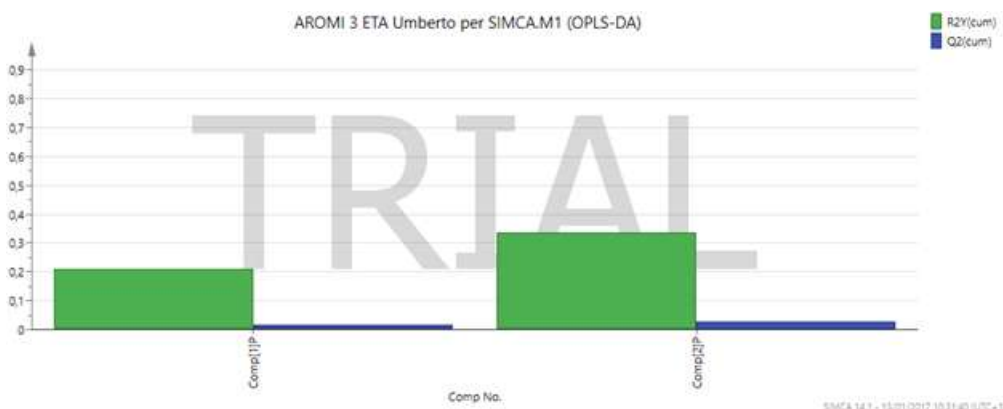
Graf. 29 – Istogramma descrittivo (verde) e predittivo (blu) sulla correlazione tra l'affinamento in legno nuovo e la componente aromatica (modello valido per $Y > 0,5$).

H) VARIETA' E AZIENDA: queste variabili non producono un modello attendibile.



Graf. 30 – Istogramma descrittivo (verde) e predittivo (blu) sulla correlazione tra la varietà e l’Azienda e la componente aromatica (modello valido per $Y > 0,5$).

I) ETA' DEL VINO: la rappresentanza campionaria copre un arco temporale di 22 anni. La variabile età è stata correlata con la componente aromatica ma non sono emerse significatività.



Graf. 31 – Istogramma descrittivo (verde) e predittivo (blu) sulla correlazione tra l’età dei vini e la componente aromatica (modello valido per $Y > 0,5$).

2.2.4 Conclusioni

Lo studio condotto ha permesso di produrre delle correlazioni tra le variabili tecniche e tecnologiche applicate nel corso delle vinificazioni e le componenti aromatiche dei vini bianchi indagati anche a distanza di molti anni dall'imbottigliamento.

Premettendo come sicuramente il lievito sia l'attore protagonista della rivelazione aromatica del vino, si può asserire come dalle analisi ed elaborazioni condotte sussista una interessante caratterizzazione della frazione volatile con le tecniche di enzimaggio estrattivo, di macerazione, di tecnica vinificatoria se in ossidazione o riduzione, di reintegra delle fecce di decantazione statica dei mosti filtrate sottovuoto e dall'affinamento in legno. Anche la variabile di utilizzo del legno nuovo sostiene un modello che descrive una buona attendibilità.

In termini previsionali nessun modello tuttavia si è dimostrato affidabile.

Le variabili diraspatura, pressione di estrazione, età, varietà e Azienda non hanno rivelato una modellizzazione solida.

2.3 Analisi del profilo aromatico di vino bianco effervescente rifermentato in bottiglia del Conegliano-Valdobbiadene evoluto

Una nuova frontiera commerciale e scientifica è quella dei vini bianchi rifermentati in bottiglia e conservati sui lieviti. Storicamente la Denominazione veneta Conegliano Valdobbiadene, dal 2008 DOCG, nell'alta provincia di Treviso, si è distinta per la produzione di vini effervescenti. La genesi di tale stilistica enologica, oggi consacrata dal successo globale del Prosecco Superiore DOCG, in valore ed in volume come dettagliato nella prima parte di questo lavoro di tesi, può essere ricondotta alla coincidenza di fattori ambientali e produttivi. La coltivazione di varietà di *Vitis vinifera* tendenzialmente vigorose e produttive a maturazione medio-tardiva, di terza epoca, come Glera lunga e tonda, Perera, Bianchetta e Verdiso, in areali caratterizzati da clima temperato fresco con buona piovosità (1.250 mm/anno con picchi a giugno e novembre e minimi a gennaio ed agosto); radiazione solare dell'alto mediterraneo (da aprile a settembre 95.000cal/cm² e 1.550°C di sommatoria termica); scarsa umidità relativa; ventilazione con importanti escursioni termiche nei cambi stagione, ha sempre portato alla produzione di vini freschi, acidi, e poco alcolici, adatti alla spumantizzazione. Solo in epoca recente con il global warming si sta assistendo ad una compressione del ciclo vegeto-riproduttivo e a una tendenziale crescita del tenore alcolico medio.

Da rammentare come nel corso dello scorso secolo e di quello antecedente, la difesa fitosanitaria imperniata sull'esclusivo impiego di rame solfato tamponato nella sua reazione acida in acqua con calce idrata, corrispondeva ad un blocco fisiologico per fitotossicità ad ogni intervento anticrittogamico; fattore che oggi anche in biologico comunque prevede formulati, dosaggi e sistemi di distribuzione a migliorata efficienza e dunque a ridotto Cu²⁺.

Le fermentazioni alcoliche in epoca passata erano esclusiva di popolazioni di lieviti indigeni di vigneto e di cantina in cui ceppi di *Saccharomyces* si mescolavano a ceppi non *Saccharomyces*.

Era usuale dunque osservare lunghe fermentazioni e zuccheri residui.

L'imbottigliamento primaverile di vini microbiologicamente instabili in condizioni chimico-fisiche non sterili permetteva la rifermentazione in bottiglia della quota parte di zuccheri residui e quindi la produzione di effervescenza.

Medesima storia documentata da Don Pérignon nello Champagne.

Attualmente l'enorme successo commerciale del fenomeno Prosecco, che ha sdoganato l'esclusività dello spumante e destagionalizzato la ritualità del consumo grazie allo sviluppo del metodo Martinotti implementato da

Carpenè, e quindi con rifermentazione in autoclave a tenuta di pressione ed imbottigliamento isobarico, ha acceso i riflettori anche su questa tipologia di prodotto a rifermentazione in bottiglia che è sempre stata prodotta artigianalmente e che oggi sta aumentando sempre più la quota di mercato in volume ed in valore anno dopo anno.

Il distinguo tra la spumantizzazione in recipiente grande a pressione con stabilizzazione tartarica, filtrazione e imbottigliamento isobarico e la rifermentazione in bottiglia è essenzialmente basato sul periodo di sosta sui lieviti e sui profili aromatici. Il primo è molto veloce in quanto il periodo di tempo che intercorre tra la rifermentazione e l'imbottigliamento è 30gg per autoclavi dotate di agitatore. Il vino è limpido, microfiltrato e solfitato, con dosaggio zuccherino e caratterizzato da aromi prevalentemente di esteri fermentativi condannati ad idrolisi acida e quindi con shelf life ridotta.

Il secondo è un vino il cui medesimo processo rifermentativo in autoclave avviene in bottiglia e a cui segue un affinamento sui lieviti sino all'atto del consumo. Durante tale periodo è usuale il verificarsi di fermentazioni malolattiche che deviano prima temporaneamente il profilo aromatico in maniera evidente (diacetile) e poi nel medio lungo periodo via via in maniera meno importante (esteri dell'acido lattico). Il vino è opalescente, integrale, asciutto e senza solfiti liberi, caratterizzato da composti odorosi riconducibili ad un profilo varietale, e quindi dipendente dalla genetica e metabolomica viticola, ed evolutivo, proprio delle reazioni chimiche di idrolisi di esteri e acetali ed esterificazioni tra alcoli, prevalentemente etanolo, e acidi mono o dicarbossilici.

2.3.1 Scopo del lavoro

L'approfondimento scientifico della tipologia di prodotto più digeribile della categoria di vino bianco caratterizzata dalle migliori performance di crescita sul mercato ha stimolato questa analisi. La rifermentazione in bottiglia di vini bianchi base con zuccheri residui, necessariamente non prevede dosaggi di solfiti in imbottigliamento. La rifermentazione con sviluppo di microflora che ad esaurimento zuccheri si deposita sul fondo della bottiglia iniziando il processo di lisi garantisce lo stato di riduzione del mezzo e quindi di conservazione.

Il vino è dunque in grado di auto conservarsi grazie ai lieviti in lisi e presenta al consumo, degli zuccheri e dei solfiti liberi prossimi allo zero.

Tali caratteristiche riconducono i rifermentati in bottiglia ad una tipologia commerciale particolarmente apprezzata negli ultimi anni e ancora priva di letteratura scientifica.

Di particolare interesse risulta essere l'ambiente redox sbilanciato verso la riduzione per la presenza del lievito in lisi in bottiglia.

Tutte le reazioni di idrolisi ed esterificazione avvengono dunque in ambiente riducente e il pool di sostanze volatili caratteristiche del prodotto hanno genesi in tale condizione.

2.3.2 Materiali e metodi

È stato prelevato un raro campione di vino effervescente denominato “Colfondo” di Farra di Soligo, comune centrale della DOCG Conegliano Valdobbiadene, direttamente dalla cantina del Produttore, con 16 anni di affinamento. Il vigneto di produzione era disetaneo e composto dalla caratteristica piattaforma ampelografica della denominazione (85% Glera Tonda, 15% Glera lunga, Perera, Bianchetta, Verdiso). La vinificazione era condotta, dopo vendemmia manuale alla rinfusa, con diraspa pigiatura e fermentazione indigena in vasca di cemento del mosto-uva. Alla levata di cappello si è proceduto con la svinatura; la fine fermentazione alcolica è stata decretata da un travaso al rallentamento del vigore e ha permesso il mantenimento di una quantità di zuccheri prossima a 10gr/l (utili al raggiungimento di ca 2,4bar a fine rifermentazione). L’imbottigliamento nella primavera dell’anno successivo ha previsto la tappatura con monopezzo di sughero raso e successivo tappo corona metallico superiore atto ad escludere il rischio di espulsione del monopezzo a causa dell’aumento pressione interna. La rifermentazione è stata condotta con bottiglia in verticale e solo successivamente l’affinamento sui lieviti è stato condotto in orizzontale in cantina e quindi a temperatura tendenzialmente costante anche se con limitato e graduale innalzamento termico estivo e abbassamento invernale.

Il vino all’analisi presentava un affinamento in bottiglia di 16 anni.

Una volta rimesso in verticale e lasciati depositare sul fondo la parte risospesa di lieviti, è stato stappato e prelevato un campione di 10ml aggiunti di 3 g di sodio cloruro e 0,1 mL dello standard interno costituito da n-eptanolo.

L’analisi dei composti aromatici è stata realizzata in GC-MSMS con un Varian 450GC con rilevatore triplo quadrupolo Varian 300TQMS dopo fissazione ed eluizione su fase solida con cartuccia ENV+.

La frazione terpenica glicosilata non è stata idrolizzata per l’età del vino.

Il programma di lavoro è stato il seguente:

- isoterma di 5 minuti a 40° C;
- da 40° a 240° C a 4° C/min, isoterma finale di 10 minuti;
- iniettore a 250° C, elio gas carrier con flusso di 1 ml/min;
- iniezione splitless senza purge;
- iniezione in colonna SOLGEL-WAX (30m x 0.25mm IDx0.25µm);
- temperatura di 280° C della transfer line;

- sorgente e quadrupolo rispettivamente a 175° e 150° C.

L'identificazione e la quantificazione dei composti è avvenuta attraverso lo spettrometro di massa. è stato impostato in modalità SCAN con intervallo di scansione di m/z 30-350. L'identificazione dei composti volatili è stata effettuata sia attraverso l'ausilio della libreria in dotazione al programma di elaborazione dei dati.

2.3.3 Risultati e discussione

Le analisi enologiche hanno definito un vino con una sovrappressione a 20°C di 2,4bar, un tenore alcolico di 11,05%vol., assenza di zuccheri residui, pH 3,27, un'acidità totale di 4,30gr/lit di acido tartarico, privo di acido malico e 1,8gr/l di acido lattico, e acidità volatile di 0,18gr/l; assenza di anidride solforosa libera, 18,1gr/l di estratto netto.

Sensorialmente il panel di degustazione composto da nr.5 enologi ha caratterizzato qualitativamente il vino, in condizioni di degustazione standard, con un colore giallo dorato carico, perlage presente, profilo olfattivo maturo con sentori di pera, orzo tostato e zafferano. Palato armonico, sapido e persistente.

Si riporta di seguito il dettaglio dei composti volatili indagati:

Composto	valore	unità di misura	DL
acetato di isobutile	n.r.	mg/L	0,01
acetato di isoamile	0,05	mg/L	0,01
acetato di n-esile	0,54	mg/L	0,01
acetato di β -feniletile	0,04	mg/L	0,01
acetato di 1,3-propandiolo	0,01	mg/L	0,01
acetato di 1,4-butandiolo	n.r.	mg/L	0,01
lattato di etile	99,84	mg/L	0,01
butirrato di etile	0,15	mg/L	0,01
capronato di etile	0,40	mg/L	0,01
caprilato di etile	0,66	mg/L	0,01
caprato di etile	0,11	mg/L	0,01
dietilmalato	1,57	mg/L	0,01
dietilsuccinato	5,75	mg/L	0,01
succinato acido di etile	59,01	mg/L	0,01
2-idrossiglutarato	1,05	mg/L	0,01
4-idrossibutirrato ti etile	1,13	mg/L	0,01
acido isobutirrico	1,02	mg/L	0,01
acido butirrico	0,84	mg/L	0,01
acidi isovalerianici	0,38	mg/L	0,01
acido capronico	3,19	mg/L	0,01
acido caprilico	4,39	mg/L	0,01
acido caprico	0,36	mg/L	0,01
1-esanolo	1,23	mg/L	0,01

trans 3-esenolo	0,05	mg/L	0,01
cis 3-esenolo	0,07	mg/L	0,01
3-etossipropanolo	0,06	mg/L	0,01
3-metiltiopropano	1,15	mg/L	0,01
alcol benzilico	0,79	mg/L	0,01
alcol β -feniletilico	44,14	mg/L	0,01
n-(3metilbutil)acetamide	3,57	mg/L	0,01
gamma-butilrolattone	1,26	mg/L	0,01
4-carboetossi-gamma-butilrolattone	1,00	mg/L	0,01
4-etilfenolo	n.r.	mg/L	0,01
4-etilguaiacolo	n.r.	mg/L	0,01
ossido di linalolo furanico trans	44,00	μ g/L	0,5
ossido di linalolo furanico cis	21,00	μ g/L	0,5
ossido di linalolo piranico trans	n.r.	μ g/L	0,5
ossido di linalolo piranico cis	n.r.	μ g/L	0,5
linalolo	n.r.	μ g/L	0,5
alfa-terpineolo	7,00	μ g/L	0,5
4-terpinenolo	n.r.	μ g/L	0,5
citronello	n.r.	μ g/L	0,5
nerolo	n.r.	μ g/L	0,5
geraniolo	1,00	μ g/L	0,5
acido trans geranico	n.r.	μ g/L	1
HO-diolo (I)	n.r.	μ g/L	0,5
HO-diolo (II)	n.r.	μ g/L	0,5
HO-trienolo	n.r.	μ g/L	0,5
OH-citronello	31,00	μ g/L	1
OH-nerolo	n.r.	μ g/L	1
8-OH-linalolo trans	n.r.	μ g/L	1
8 OH-linalolo cis	n.r.	μ g/L	1
7-OH-geraniolo	n.r.	μ g/L	1
fenolo	20,00	μ g/L	0,5
benzaldeide	41,00	μ g/L	0,5
salicilato di metile	10,00	μ g/L	0,5

Tab.4- Composti volatili indagati in vino bianco effervescente del Valdobbiadene DOCG rifermentato in bottiglia dopo 16 anni di affinamento sui lieviti.

La necessaria azione di allontanamento dell'anidride carbonica nel mezzo può aver impoverito il mezzo di composti volatili.

L'assenza di solfitazione all'imbottigliamento e l'instaurarsi di uno strato di lieviti con pH maggiore al pH del vino permette la propagazione di batteri lattici e l'avvio della fermentazione malolattica. La produzione di acido lattico origina conseguentemente nel tempo i relativi esteri.

La netta prevalenza degli esteri etilici è imputabile alla prevalenza dell'etanolo come alcol.

Lo specifico dei composti volatili maggiormente caratterizzanti il vino determina come rilevanti i composti secondari di fermentazione, quali lattato di etile con soglia di percezione di 1,4mg/l, succinato acido di etile, caprilato

di etile ed i relativi acidi organici contribuenti alla definizione della nota fruttata dei vini bianchi.

L'alcol β -feniletilico, alcol superiore con soglia olfattiva di 125ppm, seppur presente non determina chiaramente il profilo aromatico del vino con intenso aroma di rosa, dolciastro e medicinale.

L'alcol 1-esanolo, prefermentativo, riconducibile alla nota di erbaceo con soglia di 4ppm, è presente ma non determinante, come la benzaldeide, marcatore delle mandorla, con soglia a 2ppm. Gli alcoli a C6 comunque sono riconducibili più alla tecnica e quindi agli stress meccanici e alle ossidazioni delle uve (Nicolini et al., 1996) piuttosto che ad altre genesi.

I monoterpenoli quali linalolo e geraniolo, che contribuiscono al floreale e al varietale, con soglia olfattiva di 50-80ppb, non sono presenti nella forma libera bensì ossidata. La prevalenza degli ossidi di linalolo rispetto al geraniolo è probabilmente imputabile anche al fatto che quest'ultimo può essere metabolizzato dai lieviti in fermentazione (Versini, 1990).

Gli ossidi dei monoterpeni hanno determinato la comparsa anche dell'alfa-terpineolo. Questa sostanza probabilmente deriva dalla interconversione degli isomeri strutturali e geometrici dei terpeni riscontrati e da una successiva ciclizzazione acido-catalizzata. L'alfa-terpineolo e gli ossidi monoterpenici hanno un valore soglia più alto e la loro formazione è correlata ad una diminuzione del profilo fruttato floreale dei vini freschi.

2.3.4 Conclusioni

L'impiego della fermentazione come processo conservativo del vino esclude l'impiego di additivi chimici; tale fattore oggi giorno risulta essere strategico sia per nuove stilistiche di consumo che per la percezione qualitativa di maggiore digeribilità del prodotto e quindi maggiore bevibilità e consumi.

La presenza ampia di esteri secondari di fermentazione caratterizza il profilo aromatico del vino.

Al fine di meglio comprendere le dinamiche evolutive delle sostanze volatili in vini effervescenti rifermentati in bottiglia e conservati sui lieviti si ritiene utile ampliare la ricerca distinguendo in 3 gruppi i composti:

- 1- sostanze volatili che originano sostanze volatili;
- 2- sostanze volatili che originano da precursori non volatili;
- 3- sostanze volatili dovute alla presenza di lievito.

Tali ambiti potrebbero rappresentare la naturale continuazione di questa preliminare indagine esplorativa.

3. INDAGINE SULLE DINAMICHE OSSIDORIDUTTIVE NEI VINI BIANCHI

3.1 L'influenza dei fattori interni ed esterni al vino

La composizione del vino determina direttamente il suo comportamento ossidoriduttivo, il quale è però influenzato dai fattori ambientali.

L'etanolo determina l'aumento della velocità istantanea di ossidazione, pur riducendo modestamente il valore assoluto del potenziale.

Gli acidi organici propri del vino risultano avere relativa influenza sul potenziale; di fatto maggiore interferenza è imputabile al pH anche se alle condizioni standard dei vini la variabilità è limitata.

I composti fenolici risultano essere dei forti interferenti delle variazioni del potenziale; gli antociani infatti consumando velocemente l'ossigeno determinano un rapido decremento del potenziale. Le catechine e le proantocianidine oligomere sono molto più attive delle polimere. I tannini condensati infatti consumano meno ossigeno rispetto ai flavonoli e tannini poco condensati.

Half-Reaction	Redox Potential (Volts) @ pH 3.5
$\frac{1}{2}O_2 + H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	1.02
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0.77
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0.48
Dehydroascorbate + $2H^+ + 2e^- \rightarrow$ Ascorbate	0.27
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	0.16
Oxaloacetate + $2H^+ + 2e^- \rightarrow$ malate	0.10
Acetaldehyde + $2H^+ + 2e^- \rightarrow$ ethanol	0.04
(Glutathione-S) ₂ + $2H^+ + 2e^- \rightarrow$ 2Glutathione-SH	- 0.023
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_2 + 2H_2O$	- 0.24

Tab.5- Composti ed elementi ad attività redox in vino e loro potenziale (Zoecklein et al., 1995)

La dotazione in anioni e cationi minerali è fondamentale negli equilibri ossidoriduttivi assumendo un ruolo da protagonista nel corso degli affinamenti e della vita in bottiglia.

La temperatura produce forti variazioni del potenziale di ossidoriduzione del vino, infatti da 0°C a 30°C si produce un delta di 100mV.

Le caratteristiche dei contenitori di affinamento risultano determinanti nel processo ossidativo dei vini (legno, acciaio, cemento, vetro).

Le pratiche vinificatorie e gli interventi di travaso, filtrazione, aggiunta di tannini e batonage provocano anche delle sensibili alterazioni dei potenziali redox dei vini.

Nella vinificazione in bianco il minimo di potenziale redox coincide con la piena fermentazione alcolica, mentre nella vinificazione in rosso coincide con la fase di macerazione prefermentativa.

Nel primo caso il consumo microbiologico e chimico dell'ossigeno e la saturazione del mezzo ad opera dell'anidride carbonica esclude i processi ossidativi mentre nel secondo caso la reattività soprattutto degli antociani nei confronti dell'ossigeno riduce fortemente il mezzo.

3.1.1 La dotazione in metalli

È noto il ruolo ossidativo dei metalli nel vino. I più importanti nei processi di ossidoriduzione sono il rame e il ferro (Dal Cin, 1991). La concentrazione di rame in mosto d'uva varia da 0 a 5 mg/L; l'origine è imputabile alla residualità dei trattamenti antifungini per il controllo principale di *Peronospora* (*Plasmopara viticola*), Escoriosi (*Phomopsis viticola*), Black rot (*Guignardia bidelli*) e Botrite (*Botrytis cinerea*) soprattutto in regime di viticoltura biologica. La concentrazione del rame nel vino è variabile tra 0,1 e 0,7 mg/L. Concentrazioni superiori sono imputabili ad inquinamenti esogeni e sono responsabili dei rischi di casse rameica, soprattutto nei vini bianchi in condizioni di potenziale di ossidoriduzione molto basso, come il lungo affinamento ermetico sui lieviti con alta solforosa libera. In tal caso il rame viene ridotto da Cu^{2+} a Cu^+ , provocando intorbidamenti nel vino con concentrazione del metallo prossima a 1 mg/L.

Il ferro riscontrabile sull'uva (2-5 mg/L) è imputabile alle particelle di terreno depositate sui grappoli, dai fertilizzanti utilizzati in vigneto (Jurado et al., 2012) e dalla vinificazione (Ribéreau-Gayon et al., 2010). In soluzione può essere in forma ridotta Fe^{2+} , oppure ossidata Fe^{3+} . Il rapporto tra queste due forme dipende essenzialmente dal contenuto di SO_2 libera e dalla quantità di ossigeno presente. La casse ferrica si manifesta in ossidazione.

Rame, ferro e manganese risultano essere fondamentali nei processi di imbrunimento dei vini per l'ossidazione dei composti fenolici.

I metalli catalizzano la reazione redox di trasformazione dell'acido ascorbico in acido L-deidroascorbico con liberazione di perossido di idrogeno H_2O_2 .

Il sistema redox più importante nei vini è rappresentato dalle sostanze fenoliche; in presenza di Fe^{2+} e Cu^{2+} viene ridotto l'ossigeno molecolare originando la prima forma dei ROS (*Reactive oxygen species*), definita anione superossido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), che in ambiente acido diventa radicale idroperossilico (HOO^{\bullet}) (1). È proprio questo radicale ad aggredire il fenolo ossidandolo a chinone (3), producendo perossido di idrogeno (H_2O_2) (2) che,

in presenza di Fe^{2+} , può dare origine alla reazione di Fenton (4), e quindi ad un radicale idrossile ($\text{HO}\bullet$) in grado di estrarre un atomo di idrogeno da qualsiasi composto organico così da produrre acqua (Waterhouse *et* Laurie 2006).

L'aggressione radicalica a etanolo produce acetaldeide (5) e quella all'acido malico produce acido piruvico.

Importante ruolo nei processi di imbrunimento dei vini bianchi è imputabile all'interazione ferro-manganese. È stato dimostrato infatti come in un vino bianco con bassa concentrazione di ferro, la compresenza di 1mg/l di manganese, produca un'evoluzione importante dell'imbrunimento. A concentrazioni inferiori a 0,4mg/l non c'è alcuna rilevanza statisticamente significativa che possa indicare il manganese come fonte di imbrunimento (Benitez *et al.*, 2002).

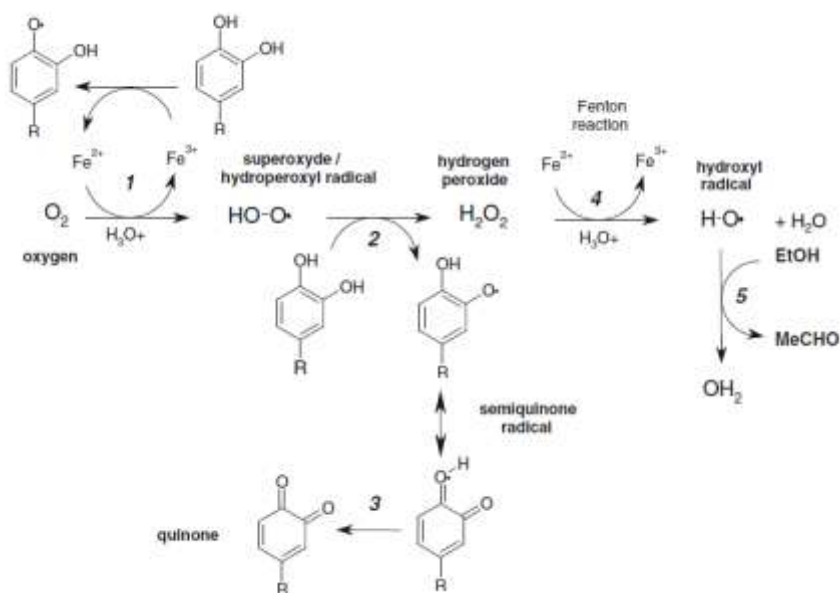


Fig. 43 – Sistema redox delle sostanze fenoliche.

La dotazione in anioni e cationi minerali ha concentrato parte del lavoro di ricerca che però non ha prodotto dei risultati apprezzabili e solidi scientificamente. Si riportano tuttavia le evidenze sperimentali riscontrate.

Nello specifico l'analisi dei metalli condotta è stata orientata a qualificare e quantificare la dotazione nei 29 vini oggetto dell'indagine.

La prima ha previsto la preparazione dei campioni, eseguita mediante digestione in ambiente acido. Una volta pronti i campioni, sono stati bloccati nel supporto apposito grazie all'utilizzo di una chiave dinamometrica e inseriti all'interno di un microonde con un programma a Watt crescenti: 250W per 60'', 0W per 60'', 250W per 480'', 400W per 300'', 750W per

300''. Il principio dello spettrometro è basato sul fatto che ionizzando una molecola che espelle un elettrone, il catione radicalico che si forma, chiamato ione molecolare, in parte si frammenta dando origine a: molecole e/o radicali neutri che lo strumento non rileva; cationi e/o radicali cationici, denominati ioni frammento. Lo ione molecolare e quelli cationici che si originano per frammentazione, vengono discriminati sulla base del loro rapporto massa/carica e rivelati da un detector.

Effettuando un'analisi PCA con l'obiettivo di suddividere i vini in base all'annata non è stata riscontrata alcuna connessione temporale.

Evidenza interessante è stata quella relativa alla correlazione tra contenuto dei metalli nei vari campioni e luogo di produzione, quindi l'Azienda.

I campioni della parte destra del grafico presentano una maggior concentrazione di ferro, manganese, alluminio, zinco, calcio e rame, anche se comunque sempre con valori molto bassi prossimi allo zero.

Tutti i metalli che notoriamente sono legati ai fe-nomeni ossidoriduttivi (Cu, Fe) si trovano insieme sulla destra assieme al calcio.

3.1.2 L'attività antiossidante del vino

Il vino è un prodotto noto anche per il contenuto naturale in antiossidanti, benefici per la propria evoluzione nel tempo e per i risvolti salutistici nel consumo umano.

Gli antiossidanti sono delle molecole in grado di inibire l'avvio e la propagazione di reazioni ossidative a catena. È nota l'associazione tra un moderato consumo di vino (150-300ml/dì), in particolare modo di quello rosso, e la riduzione delle malattie neurodegenerative umane come i disturbi cardiovascolari, le infiammazioni, i tumori e le disfunzioni cerebrali.

I polifenoli agiscono come antiossidanti, antinfiammatori, antibatterici, antimutageni e vasodilatatori. Questi composti sono presenti nei vini nell'ordine dei grammi per litro, maggiore nei vini rossi, minore nei vini bianchi, e vengono estratti in maniera più efficace con macerazione pellicolare e fermentativa. Hanno capacità chelante nei confronti dei metalli che catalizzano la formazione di radicali; ferro, rame e manganese infatti promuovono la decomposizione di H_2O_2 in radicali ossidrilici scatenanti reazioni radicali che a catena con estrazione di un idrogeno da qualsiasi molecola.

Esiste una correlazione lineare solida tra il contenuto di polifenoli di un vino e le proprietà antiossidanti e antiradicaliche dello stesso. L'esercizio antiossidante viene manifestato dai polifenoli con la donazione a un radicale dell'idrogeno del proprio gruppo fenolico grazie alla delocalizzazione dell'elettrone spaiato nel sistema aromatico. La reattività è decretata dal

carattere acido della funzione fenolica e dalla nucleofilia dell'anello benzenico.

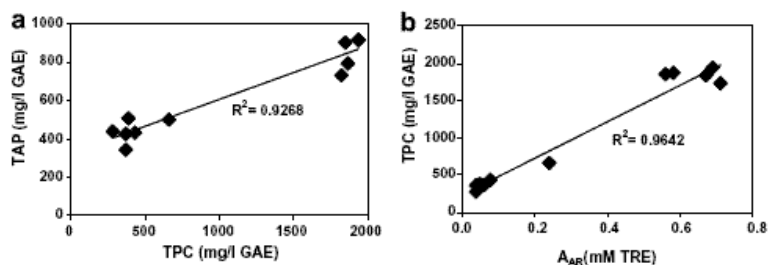


Fig. 44 – Correlazione tra il contenuto totale di polifenoli (TPC) e (a) il potenziale antiossidante totale (TAP) e (b) l'attività antiradicalica (AAR) (Nervi et al., 2005)

La diminuzione delle specie ossidanti nel mezzo permette di proteggere le molecole bersaglio, quali lipidi, proteine, acidi nucleici, alcol, etc.; le azioni indirette di controllo a via barriere multiple (temperatura, gas inerti, additivi chimici) sono funzione dei costituenti del vino e in particolar modo della dotazione dei flavonoli.

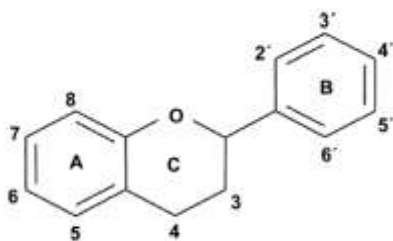


Fig. 45 – Struttura chimica dei flavonoli.

Le caratteristiche strutturali che corrispondono alla maggiore capacità antiossidante e antiradicalica dei flavonoidi sono riconducibili a:

1. Presenza di due ossidrili in posizione 3' e 4' dell'anello B;
2. Presenza del doppio legame tra le posizioni 2 e 3 dell'anello C, che coniuga con gli altri legami doppi e con la funzione ossigenata della posizione 4;
3. Presenza di due gruppi ossidrilici nelle posizioni 3 e 5, che coniugano con la funzione ossigenata in 4.

Il flavonolo maggiormente performante è la quercitina, tetraossiflavonolo che condensa queste caratteristiche contemporaneamente. Risultati migliori si riscontrano solo nella sinergia tra acido gallico e trans-resveratrolo.

I vini bianchi imbottigliati, con cinetiche diverse, virano il proprio colore verso tonalità più tenui e stabili. L'evoluzione di tale parametro è correlata alla varietà, alle sostanze coloranti e ovviamente alle pratiche e tecniche

enologiche impiegate a valenza ossidoriduttiva, dalla vinificazione all'imbottigliamento.

Al fine di determinare il potenziale antiossidante dei vini bianchi oggetto di indagine è stato impiegato il metodo dei radicali liberi e conseguente analisi dello spettro Uv-Visibile (Brand-Williams, et al., 1994).

La tecnica della generazione di un catione radicale cromoforo stabile come il DPPH (difenilpicrilidrazile) valuta la capacità antiossidante in base alla diminuzione dell'assorbanza che si osserva con la cattura del radicale. La reazione è una donazione di idrogeno dall'antiossidante al DPPH. È un'analisi rapida e semplice che garantisce risultati affidabili pur patendo cinetiche diverse per diversi composti presenti nel mezzo.

Il procedimento analitico ha previsto la misura espressa in percentuale dell'assorbanza a 515nm della differenza tra il DPPH puro e il DPPH con vino a 10 secondi al fine di quantificare la decolorazione. Essendo il reagente DPPH fotolabile, è stata controllata l'assorbanza di partenza al fine di annullare le possibili alterazioni dovute da sollecitazioni luminose e termiche. Lo spettrofotometro *Shimadzu UV2501PC* è stato impiegato per l'analisi in UV-Visibile delle lunghezze d'onda a 280nm per l'ultravioletto e a 420nm, 520nm e 620nm per il visibile. L'acquisizione dei dati è avvenuta attraverso il software *UVProbe2.31 (Shimadzu Corp. 1997-2007)*. Al fine di mantenere le letture nel range di linearità dello strumento si sono operate delle diluizioni 1:10 e 1:20 di alcuni campioni. I 29 vini sono stati raggruppati in 3 categorie: la prima contenente i campioni dal 1990 al 2003, la seconda dal 2004 al 2007 e la terza dal 2008 al 2012.

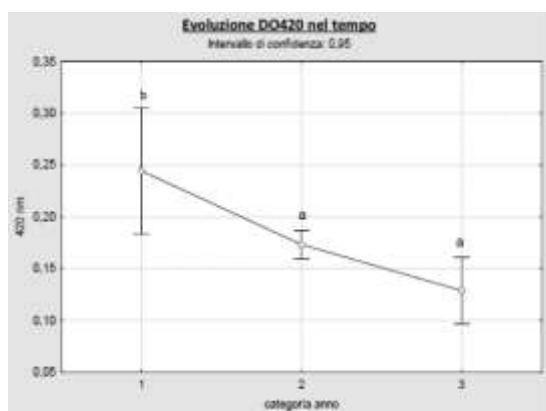


Fig. 46– Intervalli di confidenza relativi a DO420 per le tre classi di età.

Dall'analisi dell'attività degli antiossidanti col metodo del DPPH, è emerso come la prima e la terza categoria fossero statisticamente differenti ($p < 0.05$) e decrescenti per la lunghezza d'onda 420nm. L'ANOVA effettuata sulle stesse categorie ha evidenziato come i vini della seconda categoria non

fossero allineati agli estremi e questo pone delle domande riguardanti quali tecniche e quindi correzioni preimbottigliamento siano state adottate negli anni 2004-2007.

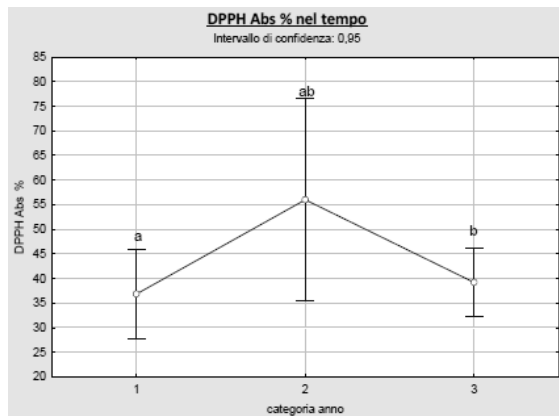


Fig. 47– Intervalli di confidenza relativi a DPPH nel tempo per le tre classi di età.

3.1.3 I solfati

Lo zolfo è sempre stato l'alleato più forte per il governo dei processi ossidativi nella storia dell'enologia.

Effettuando l'analisi statistica di correlazione tra i dati spettrofotometrici e le analisi di chimica enologica è emerso come sussista una relazione diretta tra DO 420nm e contenuto dei solfati; nello specifico i vini giovani hanno bassa densità ottica e basso contenuto in solfati, i vini maturi hanno alta densità ottica e alto contenuto in solfati.

In relazione alle cantine di provenienza è emerso come l'approccio tecnico sia stabile e ripetitivo negli anni per l'azienda RG su un arco temporale di 6 anni e per l'azienda BT su un arco di 14 anni anche con varietà diverse.

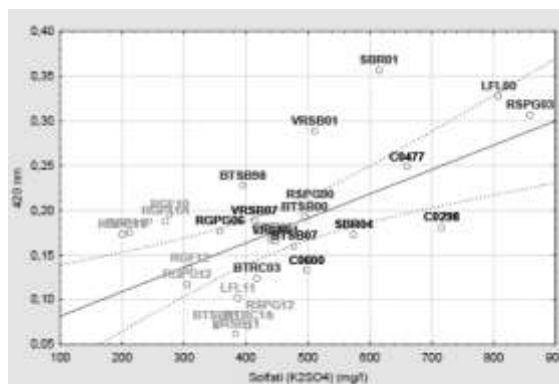


Fig. 48 – Correlazione tra DO420 e concentrazione dei solfati nei campioni; intervallo di confidenza del 95% tra le bande.

3.2 Caratterizzazione dei vini bianchi evoluti del Friuli Venezia Giulia

3.2.1 Scopo del lavoro

Lo scopo del lavoro è stato quello di valutare il comportamento ossidoriduttivo dei composti ad azione redox dei diversi vini campionati e quindi valutare il potenziale evolutivo di alcuni dei più rappresentativi vini bianchi friulani. Le analisi sono state condotte solo su vini imbottigliati e confezionati in condizioni commerciali, di annate comprese tra il 1990 e il 2012, di modo da disporre di una rappresentanza campionaria importante per territori, e dunque denominazioni, che per varietà e stilistica produttiva. Al fine di sostenere e meglio interpretare le evidenze sperimentali, gli stessi vini sono stati analizzati in altri parametri che interessano l'evoluzione del vino in bottiglia tra cui l'analisi dei composti antiossidanti, la matrice colloidale, l'evoluzione del colore e la concentrazione dei metalli.

3.2.2 Materiali e metodi

La dotazione strumentale era articolata su di un potenziostato *Autolab BAS100A* con cella elettrochimica in vetro dotata di tre alloggiamenti per gli elettrodi: l'elettrodo di lavoro da 3mm; l'elettrodo di riferimento Ag/AgCl e il contro elettrodo di platino. Si è impiegato il tampone di acido tartarico a pH 3.2 e alcol a 10% vol. come campione di riferimento con un volume di 20ml. Ogni campione di vino, anch'esso di 20ml, è stato analizzato in triplo e intervallato dal bianco per migliorare l'affidabilità della misurazione (Lizee, 2013; Martins, et al., 2008). Al termine di ogni serie analitica si è effettuato un lavaggio con allumina. La voltammetria ciclica si fonda sulla somministrazione prima di un potenziale crescente da zero sino ad un valore limite predeterminato, chiamato punto di inversione, e poi di un potenziale decrescente sino a completare il ciclo.

La corsa di andata è chiamata anodica e quella di ritorno è chiamata catodica. Le due corse, la prima ossidativa e la seconda riducente, non risultano sovrapponibili pur con dei potenziali uguali e inversi in quanto le specie chimiche che subiscono una ossidazione in andata non producono fenomeni reversibili bensì degenerativi. Per ogni campione sono state prodotte due corse a 50mV/s; la prima lunga con punto di inversione di potenziale a 1,3V e la seconda corta con inversione a 0,75V.

Sono state condotte le analisi di acquisizione dei tracciati voltammetrici di 29 vini bianchi confezionati in condizioni commerciali del Friuli nord orientale di annate comprese tra il 1992 ed il 2012.

Di seguito il dettaglio della codifica dei campioni:

	codice	annata	denominazione	varietà	tappo
1	BTRC03	2003	Collio	Friulano	monopezzo
2	BTRC11	2011	Collio	Friulano	monopezzo
3	BTSB00	2000	Collio	Tocai, Sauvignon, Riesling	monopezzo
4	BTSB07	2007	Collio	Tocai, Sauvignon, Riesling	monopezzo
5	BTSB11	2011	Collio	Tocai, Sauvignon, Riesling	monopezzo
6	BTSB98	1998	Collio	Tocai, Sauvignon, Riesling	monopezzo
7	LFL00	2000	Rosazzo	Sauvignon, Friulano, Pinot bianco	monopezzo
8	LFL06	2006	Rosazzo	Sauvignon, Friulano, Pinot bianco	vite
9	LFL11	2011	Rosazzo	Sauvignon, Friulano, Pinot bianco	vite
10	RGF10	2010	Isonzo	Friulano	microgranulato
11	RGF11A	2011	Isonzo	Friulano	monopezzo
12	RGF11P	2011	Isonzo	Friulano	monopezzo
13	RGF12	2012	Isonzo	Friulano	monopezzo
14	RGPG06	2006	Isonzo	Pinot Grigio	monopezzo
15	RGPG11	2011	Isonzo	Pinot Grigio	monopezzo
16	RGPG12	2012	Isonzo	Pinot Grigio	monopezzo
17	RSPG03	2003	Collio	Pinot grigio	monopezzo
18	RSPG12	2012	Collio	Pinot grigio	monopezzo
19	RSPG90	1990	Collio	Pinot grigio	monopezzo
20	SBR01	2001	Igt	Friulano, Pinot Bianco	monopezzo
21	SBR04	2004	Igt	Friulano, Malvasia, Ribolla, Pinot Grigio, Riesling	monopezzo
22	SBR11	2011	Igt	Friulano, Malvasia, Ribolla, Pinot Grigio	microgranulato
23	VRSB01	2001	Isonzo	Sauvignon	monopezzo
24	VRSB07	2007	Isonzo	Sauvignon	monopezzo
25	VRSB11	2011	Isonzo	Sauvignon	microgranulato
26	VRSB91	1991	Isonzo	Sauvignon	monopezzo
27	C0600	2008	Igt	assemblaggio	vite
28	C0477	2008	Igt	assemblaggio	tecnico
29	C0298	2008	Igt	assemblaggio	tecnico

Tab.6 – Catalogazione dei campioni di vini bianchi evoluti del Friuli Venezia Giulia.

Si è fatto riferimento alla rielaborazione del questionario qualitativo riportato ad inizio capitolo per fondare l'analisi statistica riportata in calce.

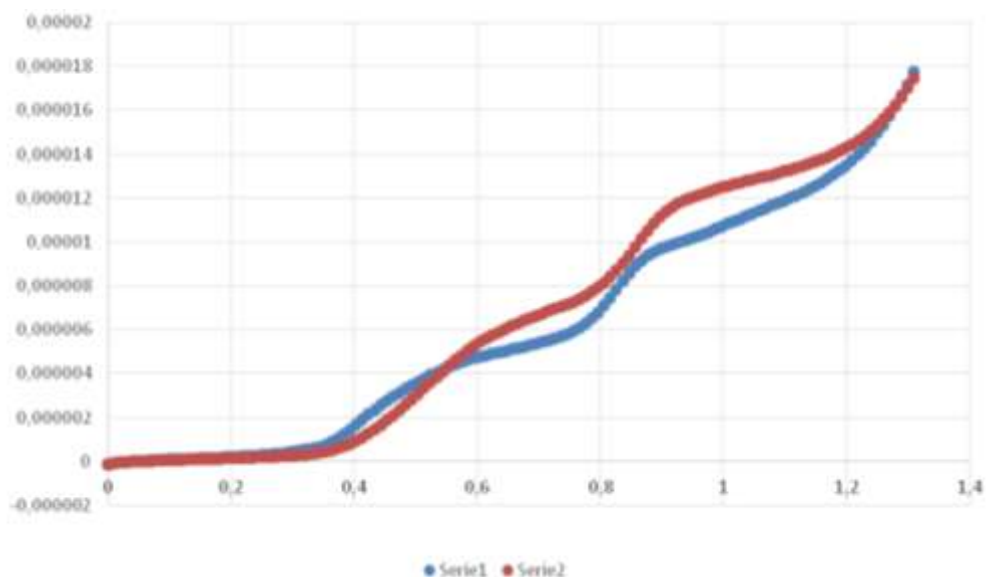
3.2.3 Risultati e discussione

Si sono prodotti dei tracciati voltammetrici propri di ogni vino, risultanti dalla media delle tre letture, caratterizzati da due picchi in andata, il primo rappresentativo degli anelli B della matrice polifenolica, il secondo rappresentativo degli ossidrili in posizione meta.

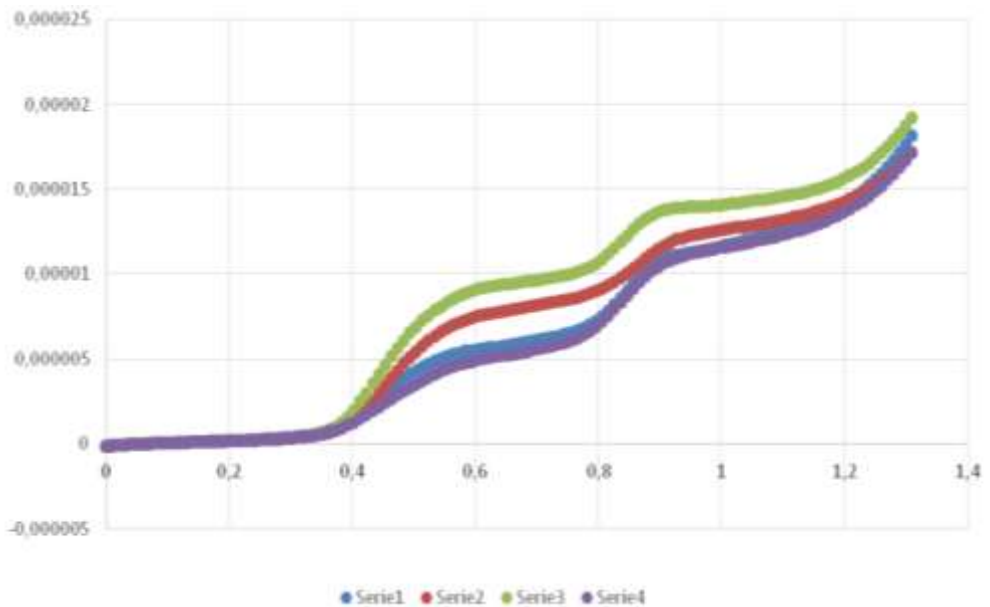
Il secondo picco risulta essere meno rappresentativo rispetto al primo in quanto il limite strumentale di pulizia della superficie di scambio dell'elettrodo che subisce passivazione dalla polimerizzazione dei composti fenolici va con tutta probabilità ad inficiare la rappresentatività della correlazione tra potenziale e composti ad azione redox contenuti nei vini.

La rielaborazione statistica dei valori di potenziale importati in matrice ha evidenziato come il punto di flesso in derivata seconda del cambio di pendenza ad inizio curva corrisponda all'avvio dei processi ossidativi. Lo studio degli accadimenti in questo range di potenziale si è rivelato utile alla migliore comprensione dei fenomeni ossido riduttivi in funzione alle diverse tecniche enologiche adottate e alle dotazioni in composti antiossidanti dei vini.

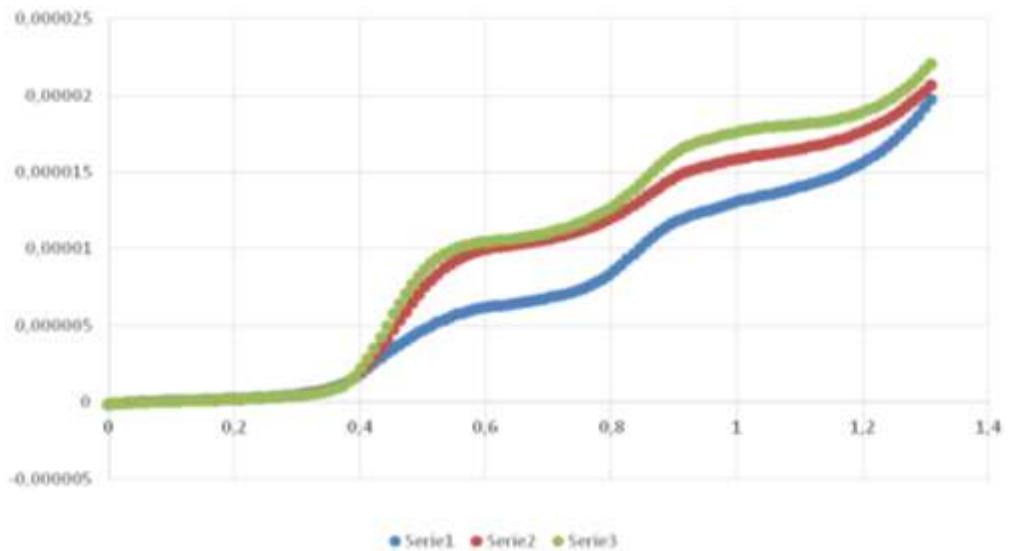
Si riportano a titolo riassuntivo i dettagli delle sole corse anodiche dei tracciati voltammetrici dei vini aggregati per Azienda; in ascissa il potenziale (E) in Volt, in ordinata l'intensità (i) in Ampère; le serie rappresentano la progressione tabulare dei campioni.



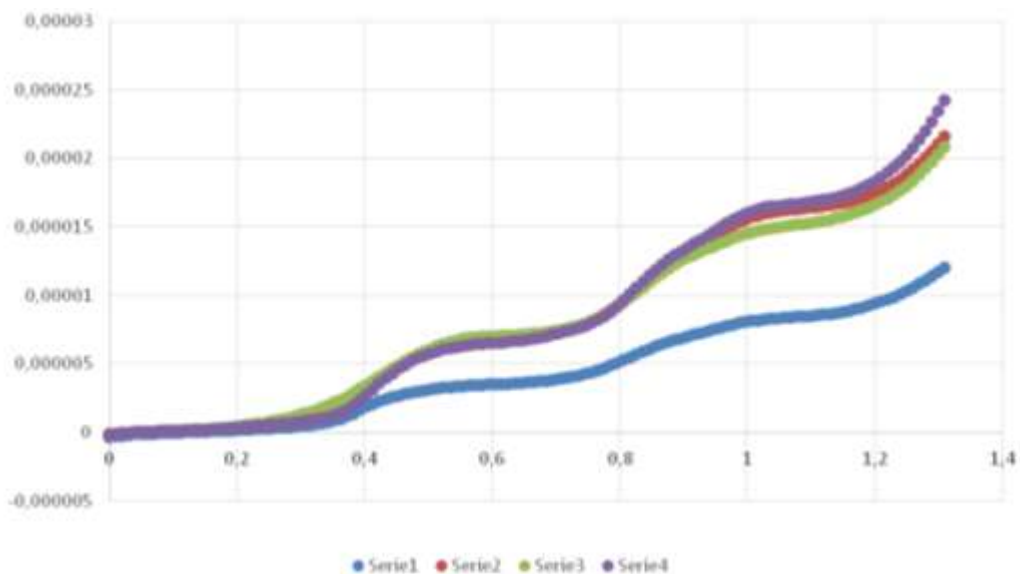
Voltammogramma 1- BTRC: il vino con età maggiore (serie 1-2003) inizia prima il processo ossidativo anticipando entrambi i picchi.



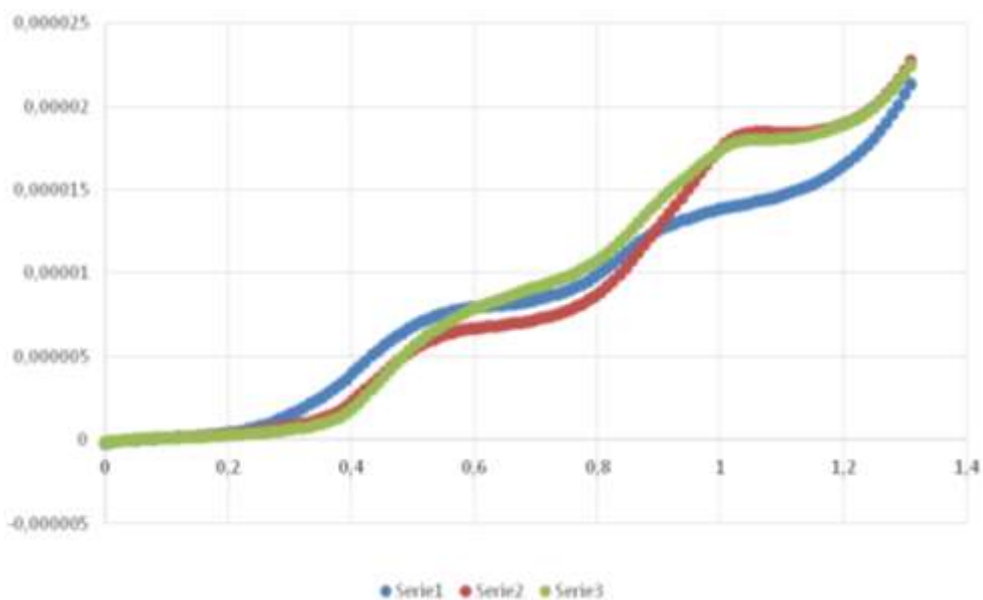
Voltamogramma 2- BTSB: il vino più recente (serie 3-2011) si ossida prima e si dimostra molto reattivo (inclinazione curva) mentre il più vecchio (serie 4- 1998) si ossida per ultimo.



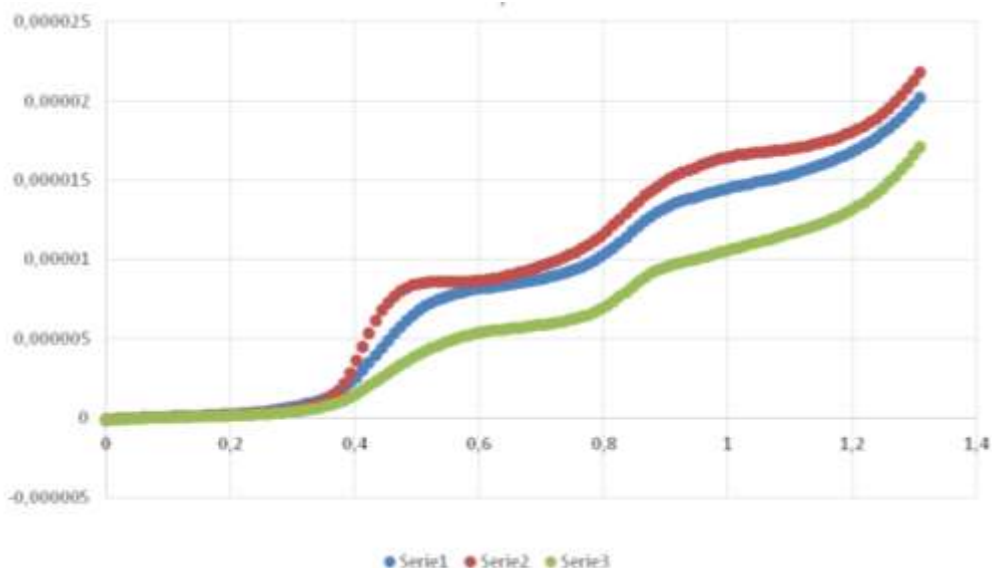
Voltamogramma 3- LFL: i vini più recenti (serie 2-2006 e serie 3-2011) caratterizzati dalla chiusura a vite si ossidano molto (intensità picco) e molto rapidamente (inclinazione) e con andamenti molto simili.



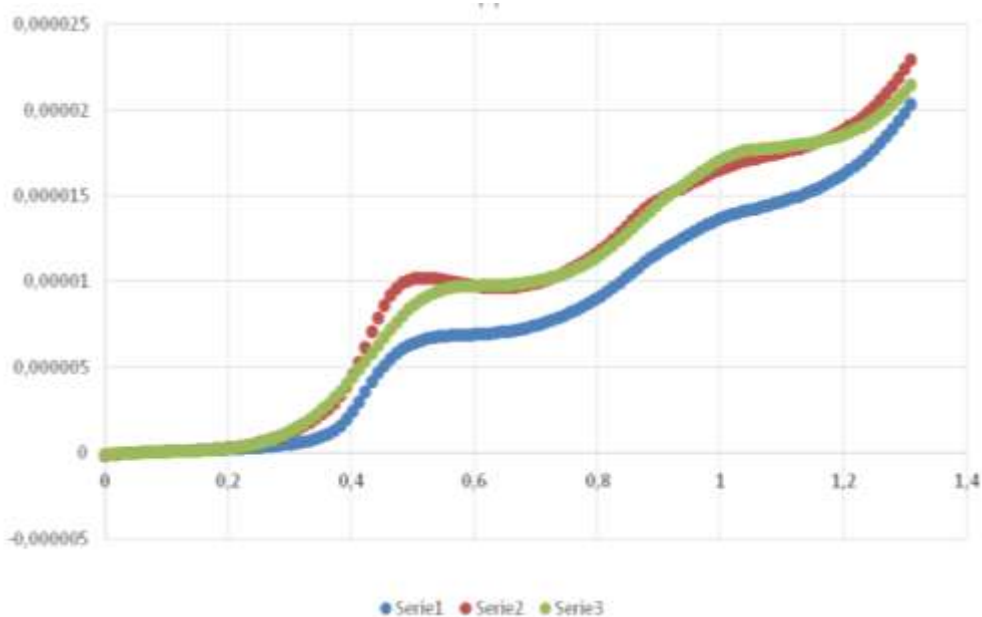
Voltammogramma 4- RGF: il vino con età maggiore (serie 1-2010) inizia per ultimo a ossidarsi; i vini più recenti 2011A , 2011P e 2012 descrivono tendenze ossidative sovrapponibili e poco reattive. Tale batteria rappresenta quella caratterizzata da minore reattività all'ossidazione.



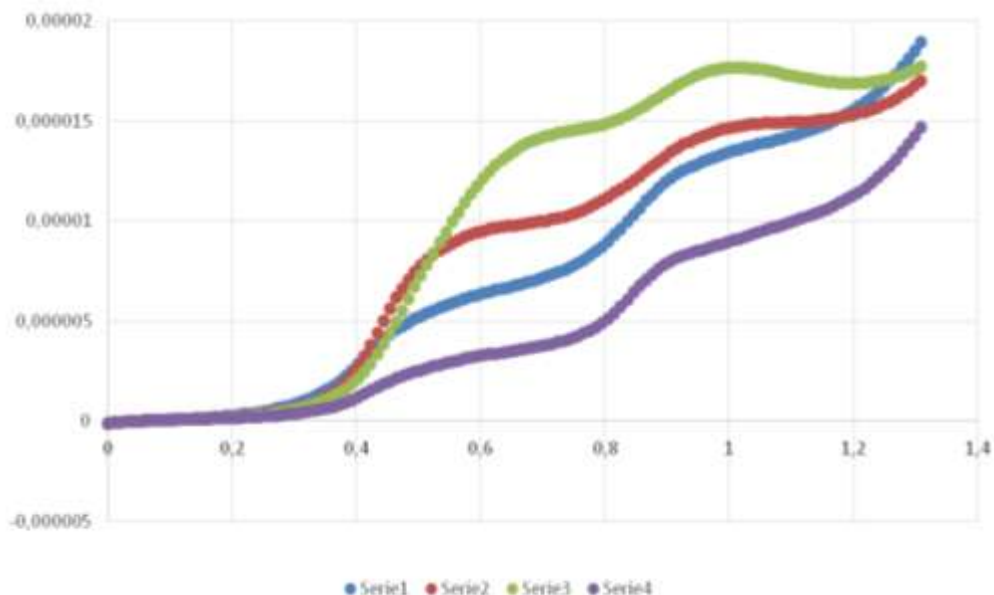
Voltammogramma 5- RGF: il vino più evoluto (serie 1-2006) si ossida prima rispetto al 2011 e al 2012. Le intensità dei picchi sono simili.



Voltammogramma 6- RSPG: il vino più recente (serie 2-2012) si ossida molto (intensità picco) e molto rapidamente (inclinazione), anticipando rispetto ai più evoluti. Il vino in blu (serie 1-2003) si caratterizza comunque per una reattività consistente.



Voltammogramma 7- SBR: il vino più vecchio si ossida meno (serie1-2001) in quanto già ossidato. Il vino 2004 (serie 2) dimostra una forte tendenza all'ossidazione rispetto agli altri in quanto il picco è più alto. La serie 3 (2011) raggiunge il picco dopo rispetto agli altri vini.



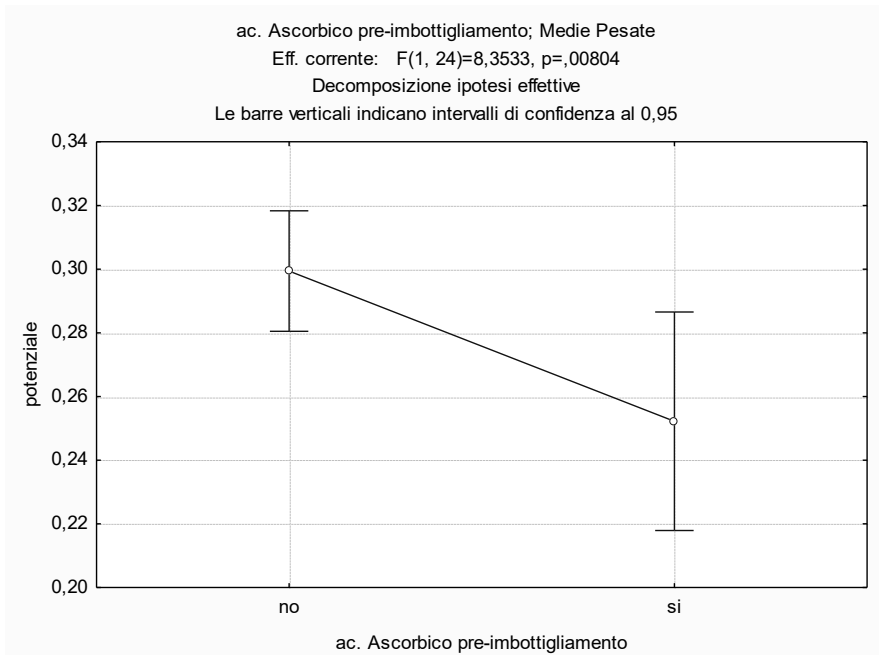
Voltammogramma 8- VRSB: il vino meno ossidabile è il più vecchio (serie 4-1991). Il vino che descrive una corsa anodica diversa è quello prodotto con tecnica di vinificazione iper-riduttiva e quindi dimostra una grande reattività all'ossidazione (serie 3-2011). I due picchi sono i più vicini di tutta la rappresentaza campionaria.

Le curve meno inclinate rappresentano i vini che a parità di potenziale, rispetto alle curve maggiormente inclinate, permettono il passaggio ad un numero minore di elettroni in quanto più ossidate.

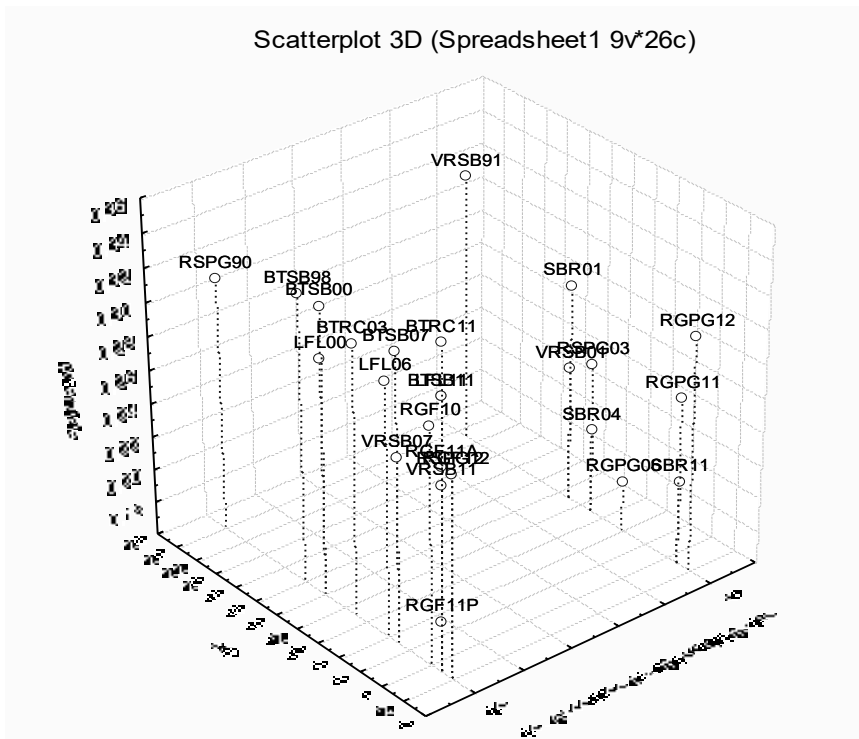
Al contrario i vini che descrivono impennate di potenziale sono caratterizzati da fenomeni ossidativi molto importanti.

Una ulteriore evidenza sperimentale sostanziale è stata la correlazione tra il valore del potenziale di ossidoriduzione e il dosaggio di acido ascorbico in preimbottigliamento. Tale iniziativa enologica da sola risulta significativa per decretare una limitazione della evoluzione positiva dei vini bianchi nel medio-lungo periodo.

Dalle evidenze sperimentali è stato osservato come in corrispondenza del valore di $5 \times 10^{-6} \text{A}$ inizino i processi ossidativi sostanziali dei vini bianchi. L'intersezione di questo valore di potenziale delle corse anodiche delle diverse serie di vini ha discriminato il comportamento ossidoriduttivo dei composti ad azione redox di cui era dotato ogni vino. A puro scopo esplorativo è stata indagata l'interpolazione in 3D tra il valore del potenziale, il dosaggio di acido ascorbico in preimbottigliamento e l'età del vino producendo una evidenza significativa.



Graf. 32 – Intervalli di confidenza tra comportamento redox e dosaggio di acido ascorbico in pre imbottigliamento.



Graf. 33 – Suddivisione dei campioni in base a potenziale, età e dosaggio di acido ascorbico in preimbottigliamento.

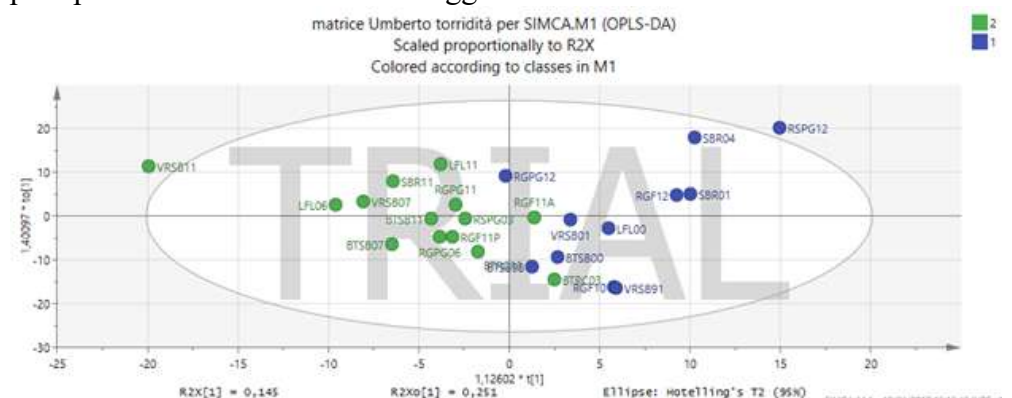
Al fine di migliorare l'elaborazione statistica dei dati è stata applicata un'analisi multivariata più potente ottenendo per le diverse tecniche e pratiche enologiche dei voltamogrammi medi per categoria ottenuti dall'aggregazione di dati ritenuti simili dal software e delle risultanze descrittive e predittive.

L'impiego del software SIMCA (Soft independent modelling of class analogies) ha permesso una classificazione dei dati in classi superando la semplice PCA in quanto sono state mantenute solo le componenti maggiormente significative. La distanza media ortogonale dei campioni sull'asse delle x (calcolata come deviazione standard residua) viene utilizzata per determinarne la classificazione. Questa distanza critica è basata sulla distribuzione F e considera un intervallo di confidenza del 95%. Nell'approccio SIMCA le estremità dell'iper-piano multidimensionale di ogni classe sono riassunte nei limiti di controllo statistico lungo gli assi principali dei componenti non distribuiti. La classificazione in OPLS viene eseguita allo scopo di individuare modelli locali per possibili gruppi considerati omogenei e prevedere una probabile appartenenza di classe per le nuove osservazioni. Il valore di 0,5 negli istogrammi decreta una deviazione standard e dunque una stima della variabilità che separa significativamente due classi.

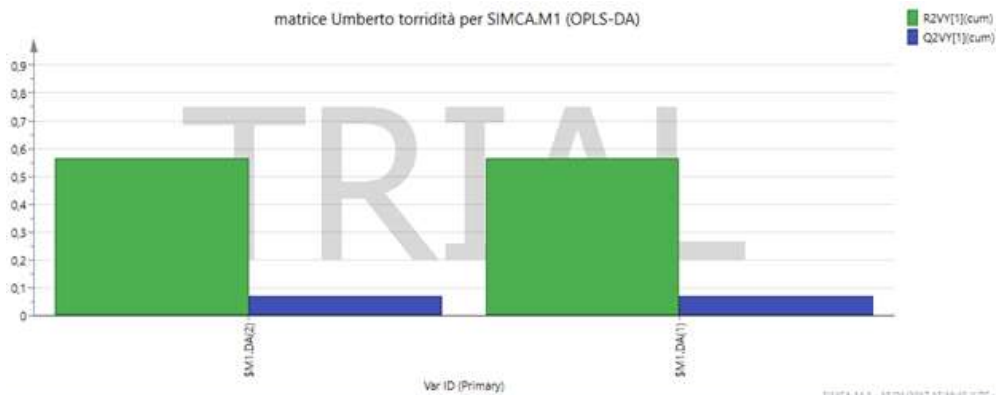
Le rielaborazioni delle risultanze voltammetriche sono state correlate anche con le medie delle letture DO280 (polifenoli totali), DO420 (pigmenti gialli) e DPPH (potere antiossidante a mezzo saggio spettrofotometrico).

Si dettagliano di seguito le risultanze ottenute.

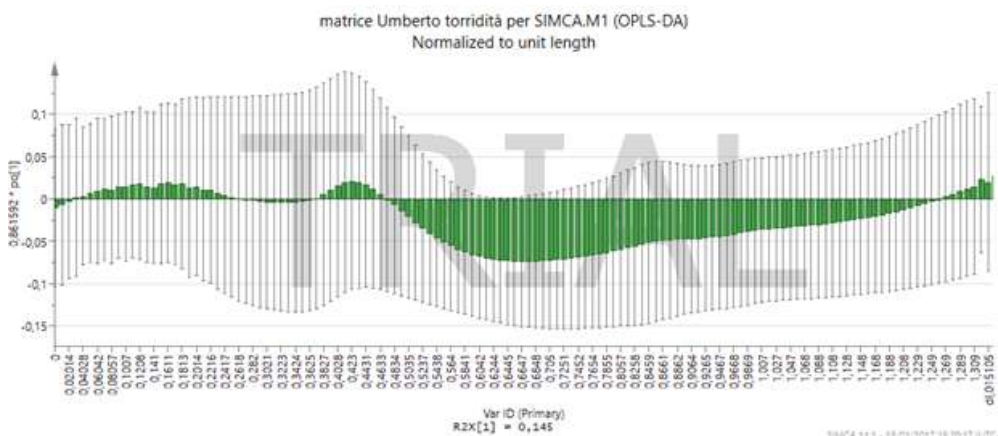
A) INDICE DI TORRIDITA': rappresenta una relazione tra l'andamento termico e la quantità di precipitazioni. L'indice tende ad essere inferiore quando la somma termica è più bassa o quando le precipitazioni sono abbondanti. Stagioni caratterizzate da temperature elevate e poche precipitazioni danno un indice maggiore.



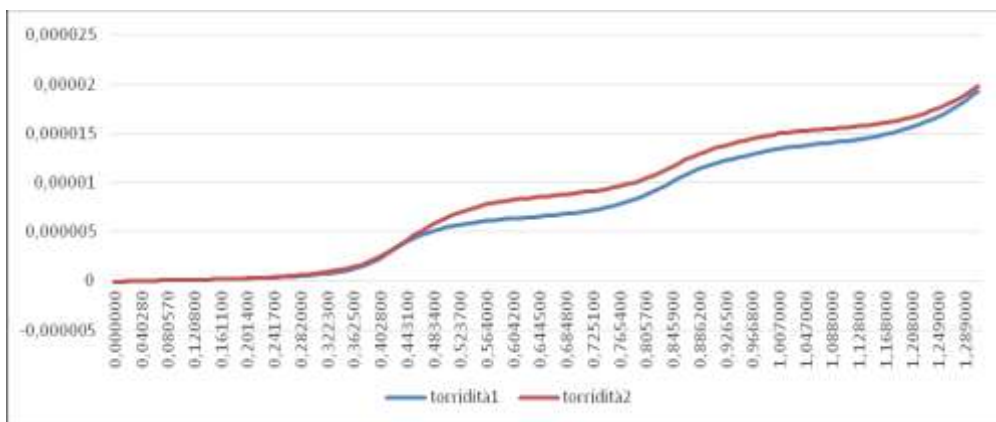
Graf. 34 – Distribuzione dei potenziali dei vini in funzione dell'indice di torridità delle annate; annate fresche (blu) e annate calde (verde).



Graf. 35 – Istogramma descrittivo (verde) e predittivo (blu) sulla bontà del modello di correlazione tra la torridità dell’annata e gli andamenti voltametrici (modello valido per $Y > 0,5$).

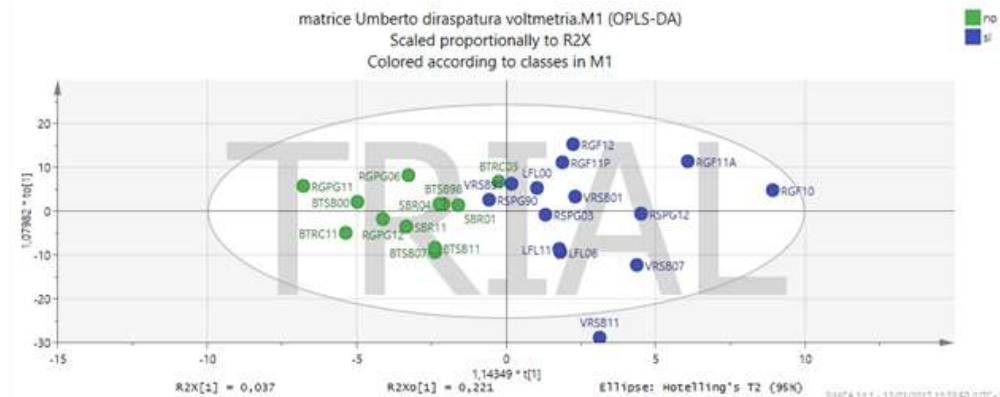


Graf. 36 – Intervalli di confidenza (grigio) dei potenziali (verde) nelle corse anodiche voltammetriche.

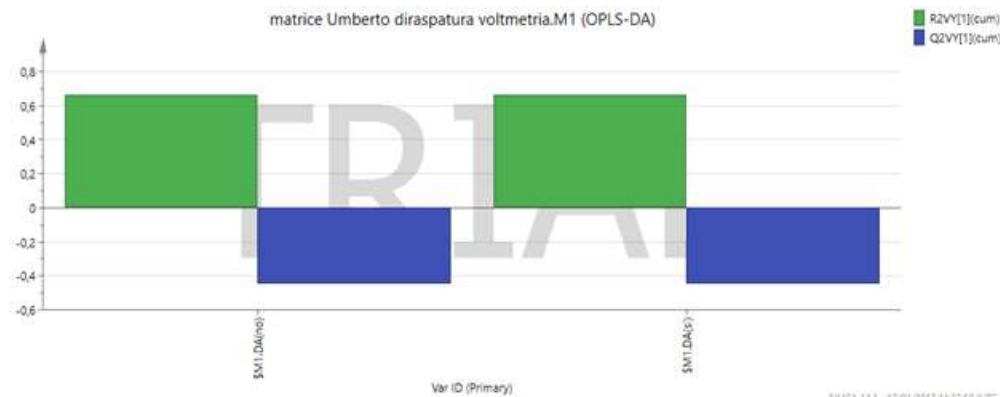


Graf. 37 – Voltammogramma medio dei vini ottenuti da annate non torride (torridità1 blu) e da annate torride (torridità2 rosso). Le annate calde caratterizzano dei vini più ossidabili.

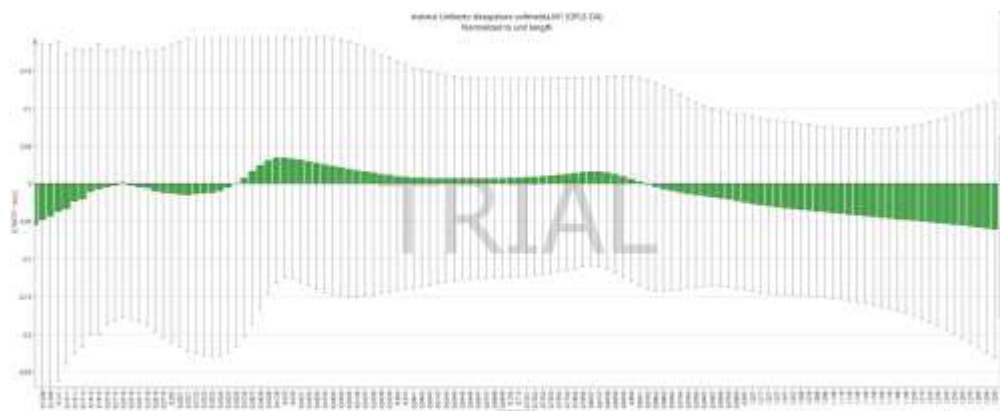
B) DIRASPATURA:



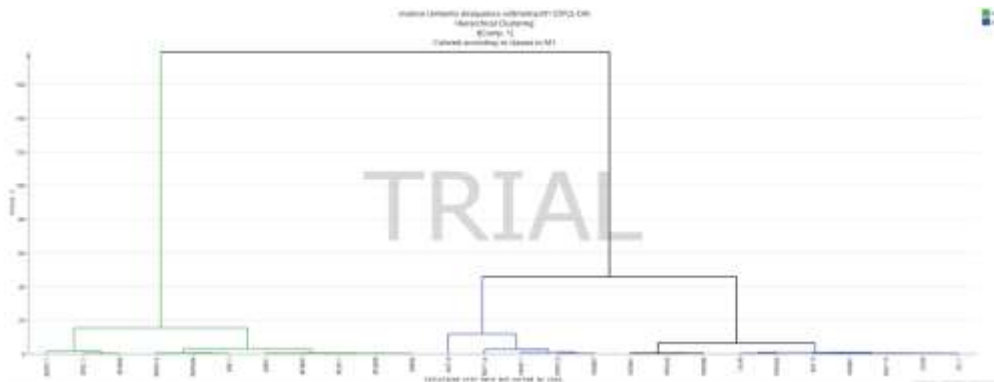
Graf. 38 – Distribuzione dei potenziali dei vini in funzione della diraspatura (blu) o della pressatura di uve intere (verde).



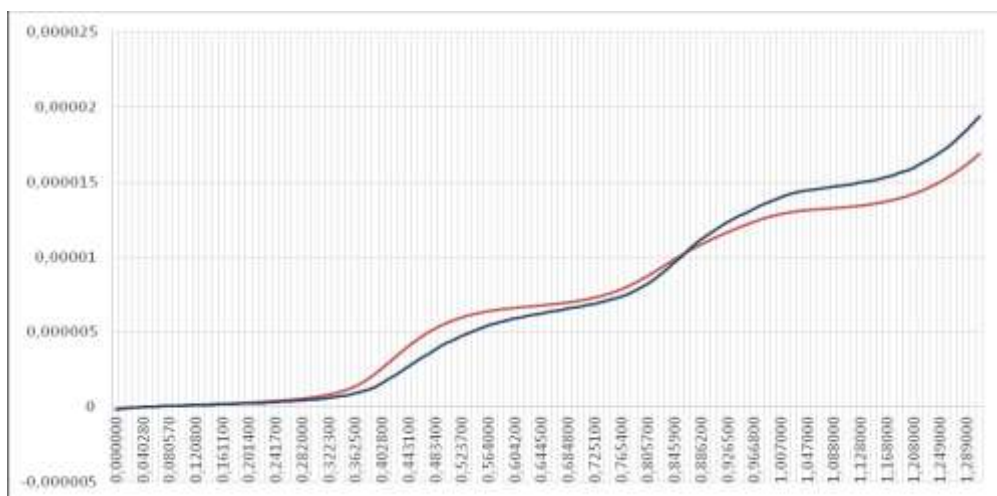
Graf. 39 – Istogramma descrittivo (verde) e predittivo (blu) sulla correlazione tra la diraspatura e gli andamenti voltametrici (modello valido per $Y > 0,5$).



Graf. 40 – Intervalli di confidenza (grigio) dei potenziali (verde) nelle corse anodiche voltammetriche. La parte centrale sembrerebbe qualificare una maggiore ossidazione dei vini diraspati in ossidazione seppure in maniera non solida.

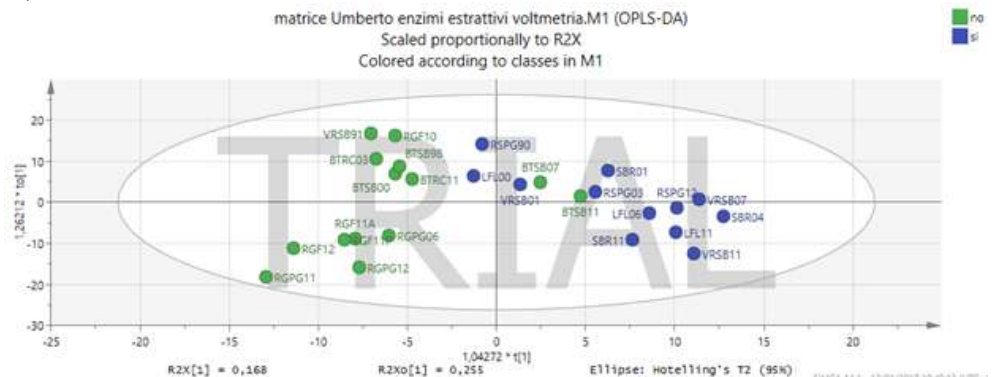


Graf. 41 – Cluster dei profili dei vini bianchi evoluti campionati in funzione della pratica enologica della diraspatura meccanica.

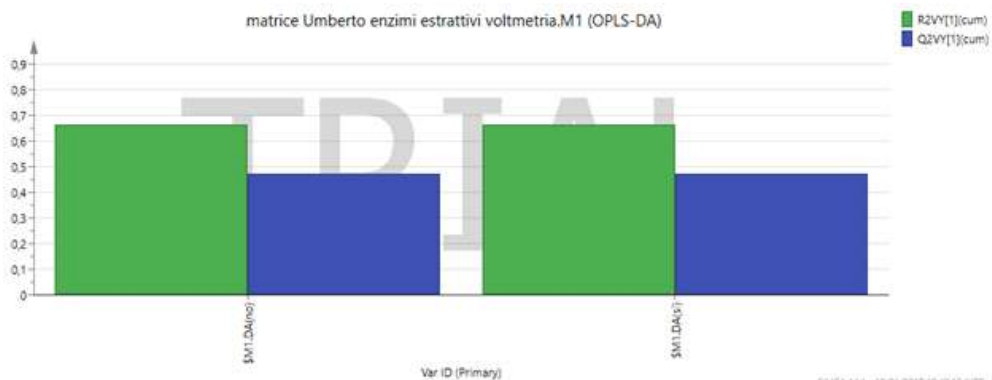


Graf. 42– Voltammogramma medio dei vini ottenuti da uve intere (blu) e da uve diraspate (rosso). I vini da uve diraspate si caratterizzano nel primo picco per essere più ossidabili in quanto contenenti probabilmente maggiore quantità di polifenoli.

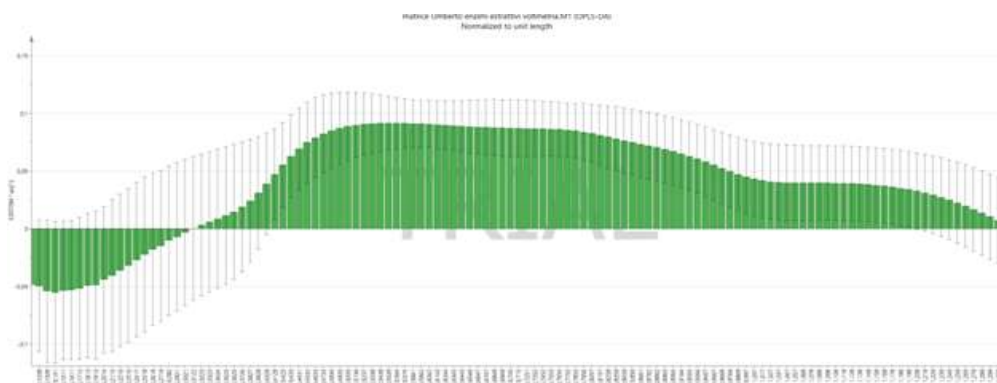
C) ENZIMAGGIO ESTRATTIVO IN DIRASPATO



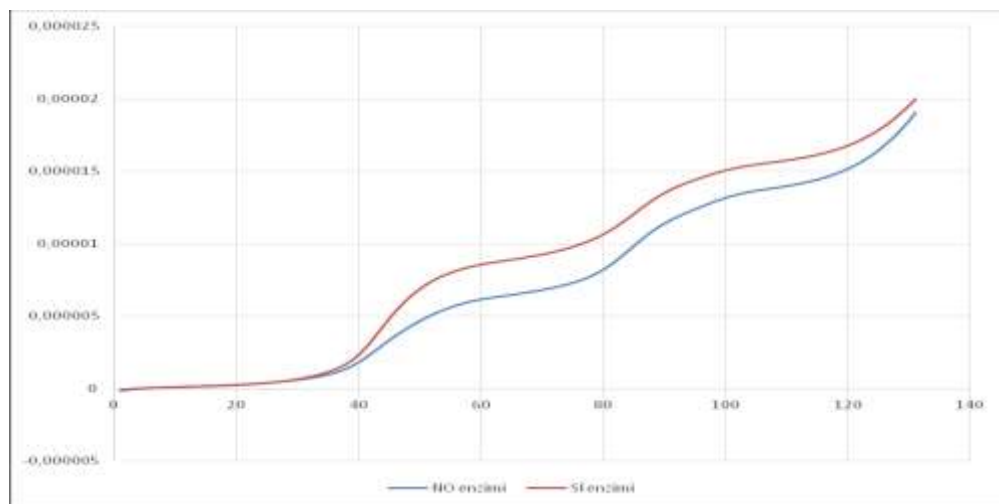
Graf. 43 – Distribuzione dei potenziali dei vini in funzione dell'enzimaggio estrattivo (blu) e del non enzimaggio estrattivo (verde).



Graf. 44 – Istogramma descrittivo (verde) e predittivo (blu) sulla correlazione tra l'enzimaggio estrattivo e gli andamenti voltametrici (modello valido per $Y > 0,5$).

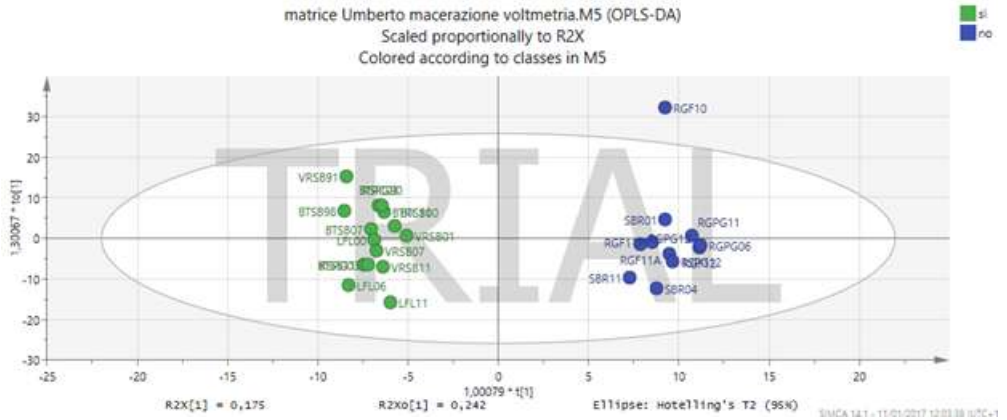


Graf. 45 – Intervalli di confidenza (grigio) dei potenziali (verde) nella prima parte delle corse anodiche voltammetriche. Forte ossidazione centrale.

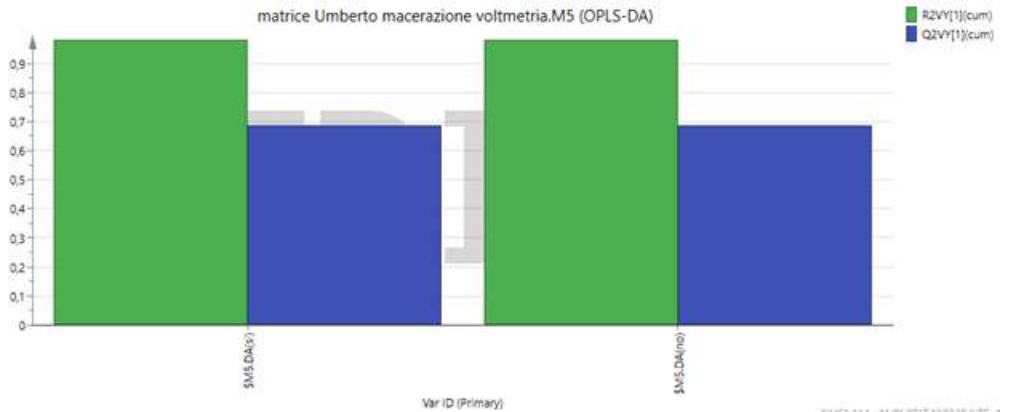


Graf. 46– Voltamogramma medio dei vini ottenuti da diraspato non enzimato (blu) e da diraspato enzimato (rosso). I vini da uve diraspate enzimato si caratterizzano per essere più ossidabili.

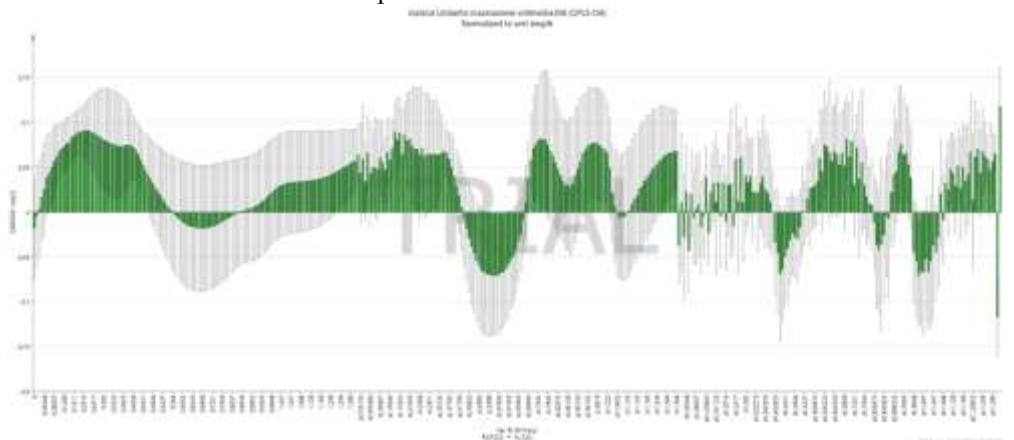
D) MACERAZIONE PELLICOLARE A FREDDO



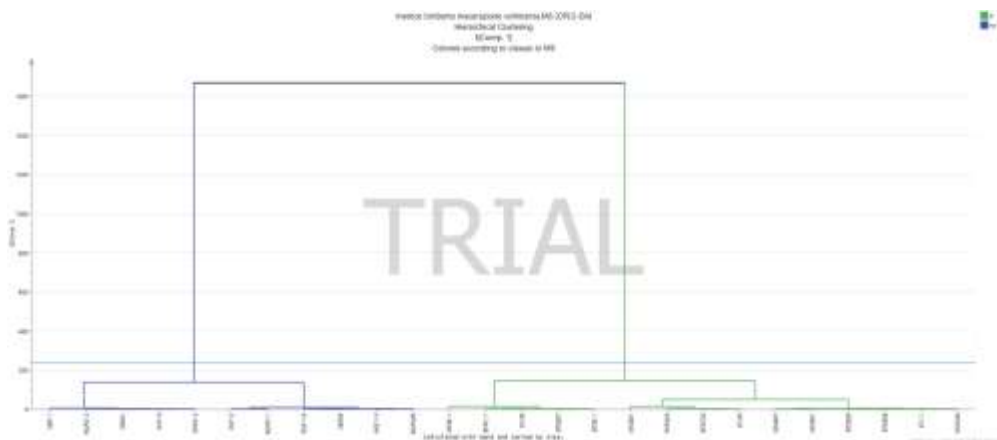
Graf. 47 – Distribuzione dei potenziali dei vini in funzione della separazione immediata solido-liquido nella vinificazione in bianco (blu) e della macerazione pellicolare (verde).



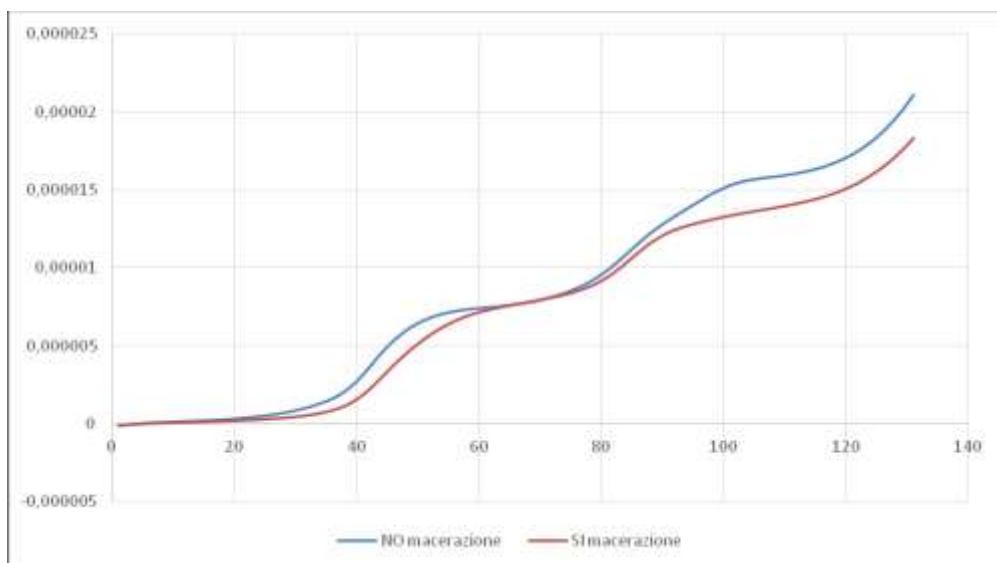
Graf. 48 – Istogramma descrittivo (verde) e predittivo (blu) sulla correlazione tra la macerazione pellicolare e gli andamenti voltammetrici (modello valido per $Y > 0,5$). Questo modello risulta solido anche a fini previsionali.



Graf. 49 – Intervalli di confidenza (grigio) dei potenziali (verde) nelle corse anodiche voltammetriche. Forte ossidazione iniziale.

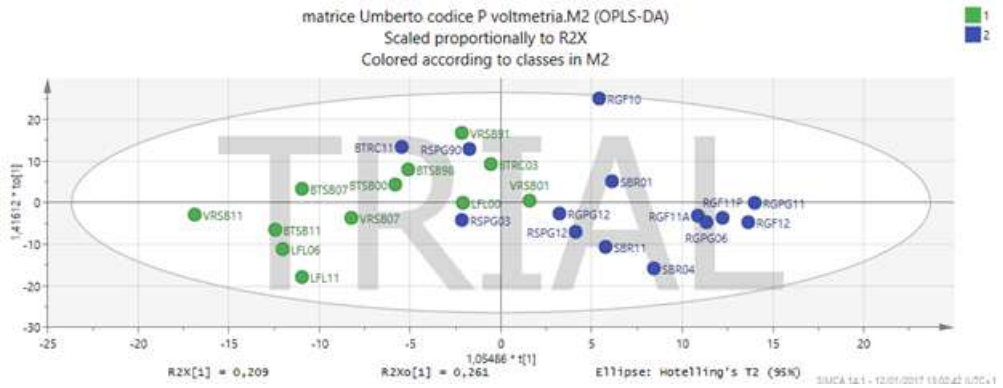


Graf. 50 – Cluster dei profili dei vini bianchi evoluti in funzione della pratica enologica della macerazione pellicolare.

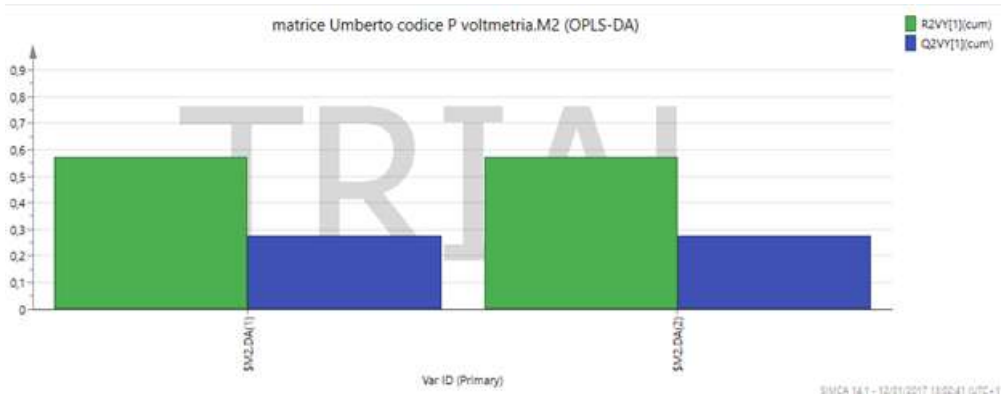


Graf. 51– Voltammogramma medio dei vini ottenuti da vinificazione in bianco (blu) e da macerazione pellicolare (rosso). I vini macerati si caratterizzano per essere meno ossidabili contrariamente alle attese. I vini non macerati dimostrano maggiore potere antiossidante.

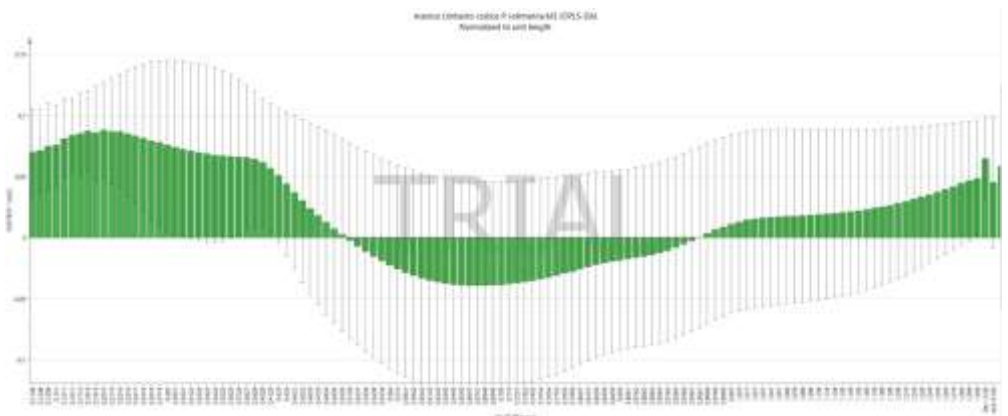
E) PRESSIONE DI ESTRAZIONE



Graf. 52 – Distribuzione dei potenziali dei vini in funzione della pressione esercitata nella estrazione dei mosti; 0,8bar (blu) e 1,6bar (verde).



Graf. 53 – Istogramma descrittivo (verde) e predittivo (blu) sulla correlazione tra la pressione di estrazione e gli andamenti voltametrici (modello valido per $Y > 0,5$).

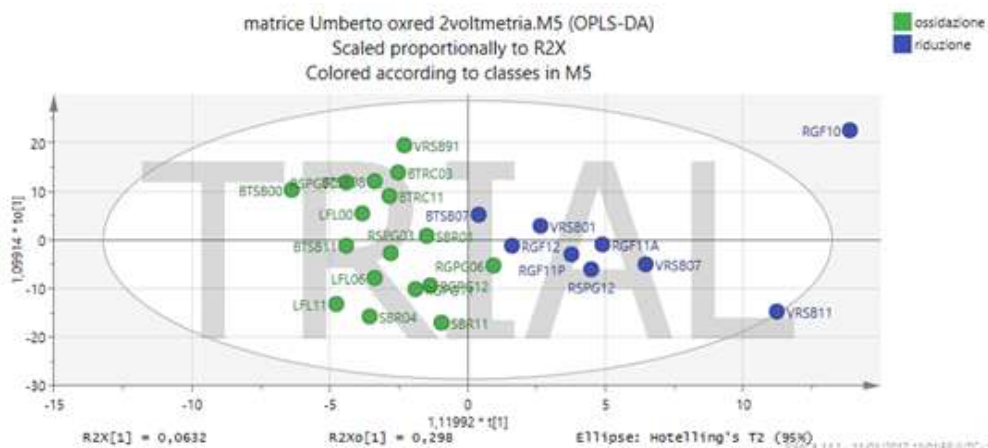


Graf. 54 – Intervalli di confidenza (grigio) dei potenziali (verde) nella prima parte delle corse anodiche voltammetriche. Forte ossidazione iniziale.

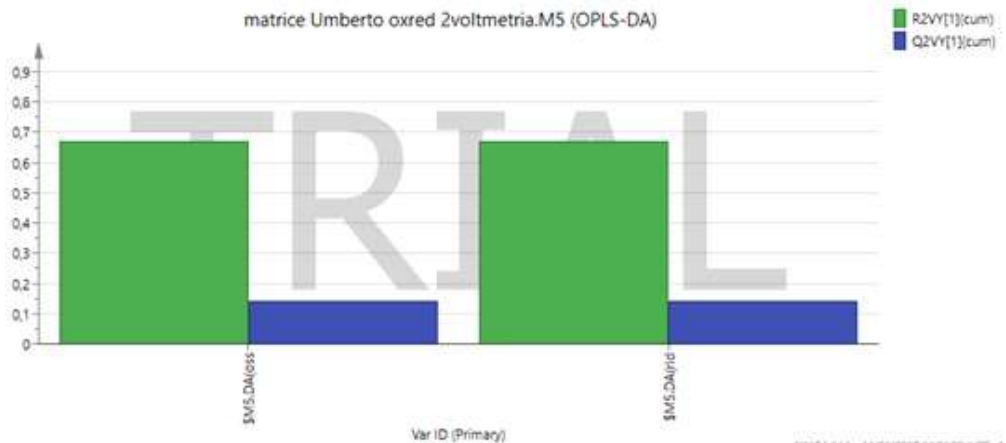
Dall'elaborazione dei voltamogrammi medi non si evince così chiaramente la distinzione tra le due corse anodiche.

A pressioni più basse sussistono maggiori composti ossidabili e dunque le spremiture troppo soffici di fatto producono materie più instabili.

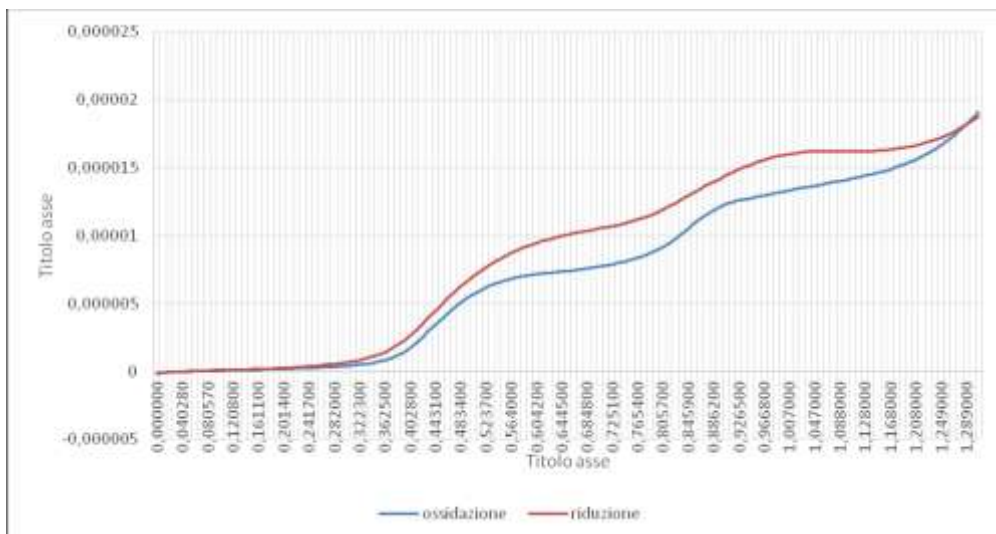
F) TECNICA DI VINIFICAZIONE, RIDUZIONE VS OSSIDAZIONE



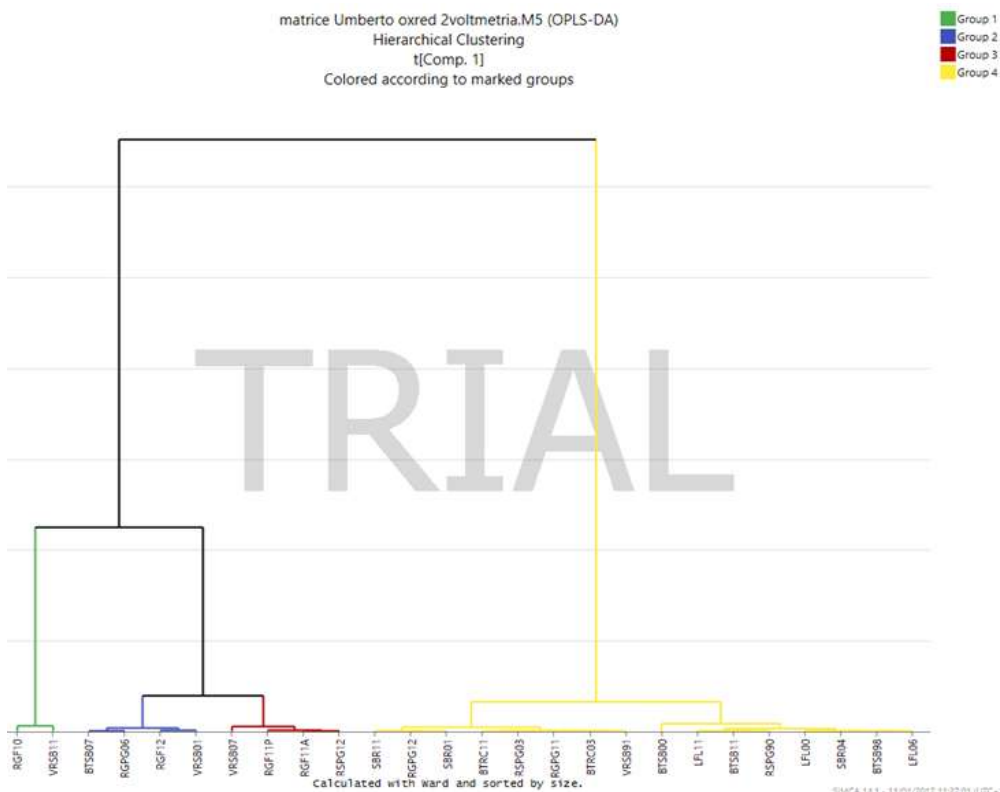
Graf. 55 – Distribuzione dei potenziali dei vini in funzione della tecnica di vinificazione in bianco: riduzione (blu) e ossidazione (verde).



Graf. 56 – Istogramma descrittivo (verde) e predittivo (blu) sulla correlazione tra la tecnica di vinificazione e gli andamenti voltametrici (modello valido per $Y > 0,5$).

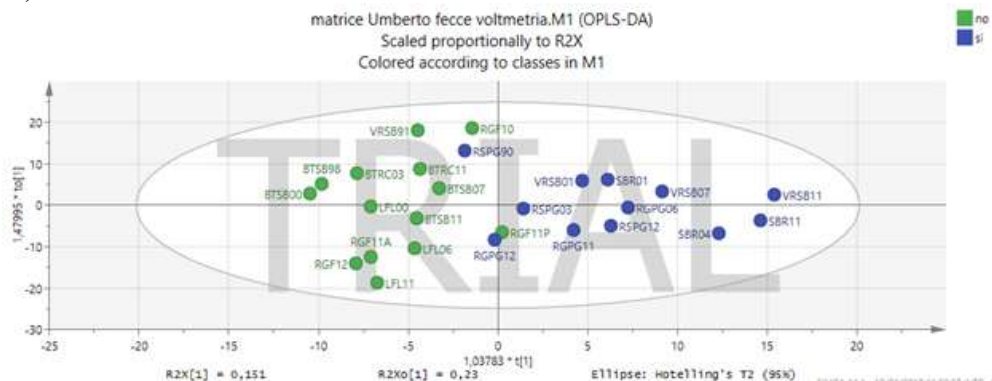


Graf. 57– Voltammogramma medio dei vini ottenuti da vinificazione in iperossidazione (blu) e iper-riduzione (rosso). I vini ottenuti da protocolli di vinificazione in iper-riduzione caratterizzano dei vini maggiormente instabili in quanto più reattivi all'ossidazione.

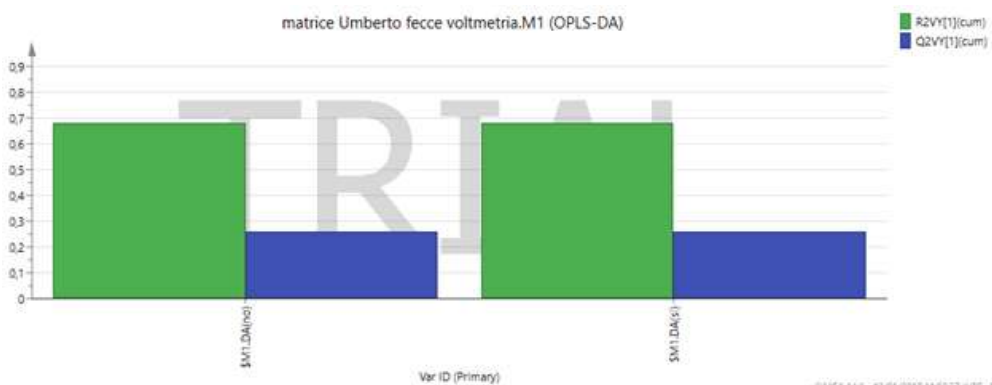


Graf. 58 – Cluster dei profili dei vini bianchi evoluti in funzione della vinificazione in riduzione o ossidazione. Gruppo 1 iperiduzione, gruppo 2 riduzione, gruppo 3 ossidazione, gruppo 4 iperossidazione.

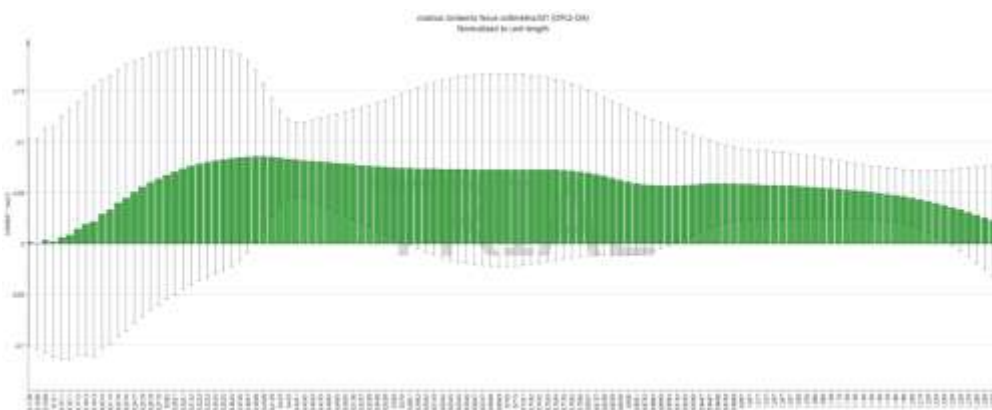
G) REINTEGRO FECCE DA DECANTAZIONE STATICA



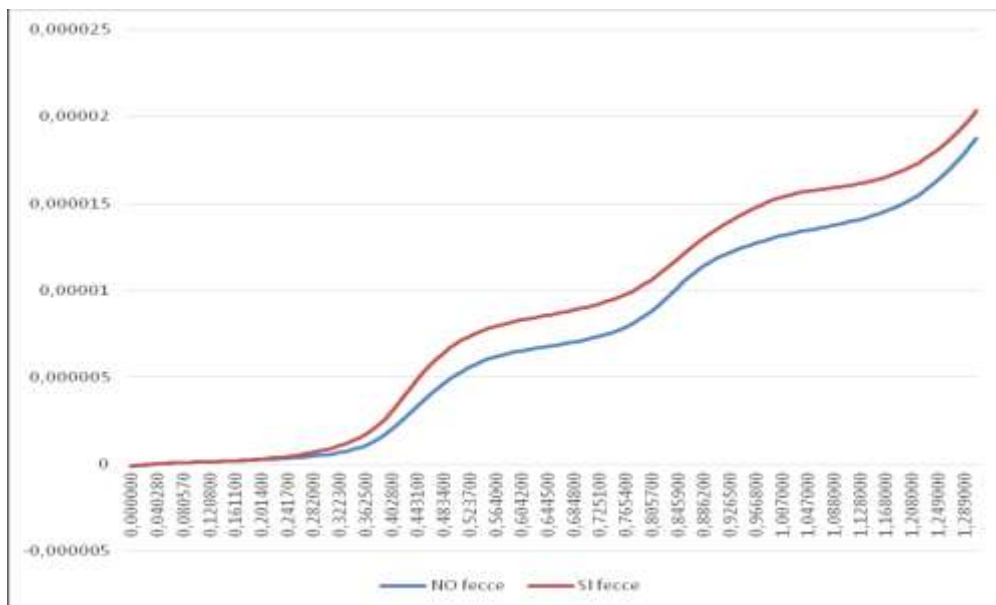
Graf. 59 – Distribuzione dei potenziali dei vini in funzione del reintegro dei filtrati feccia (blu) e separazione dei filtrati feccia (verde).



Graf. 60 – Istogramma descrittivo (verde) e predittivo (blu) sulla correlazione tra il reintegro delle fecce e gli andamenti voltammetrici (modello valido per $Y > 0,5$).

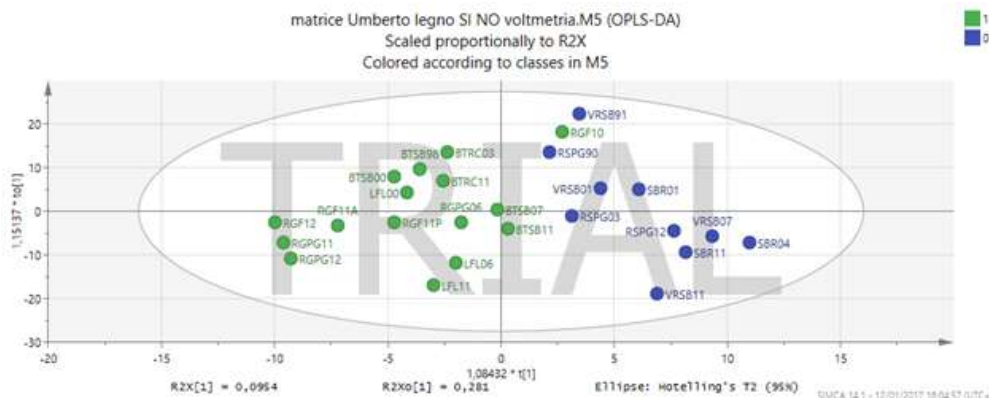


Graf. 61 – Intervalli di confidenza (grigio) dei potenziali (verde) nella prima parte delle corse anodiche voltammetriche. Stabile ossidazione nel tempo.

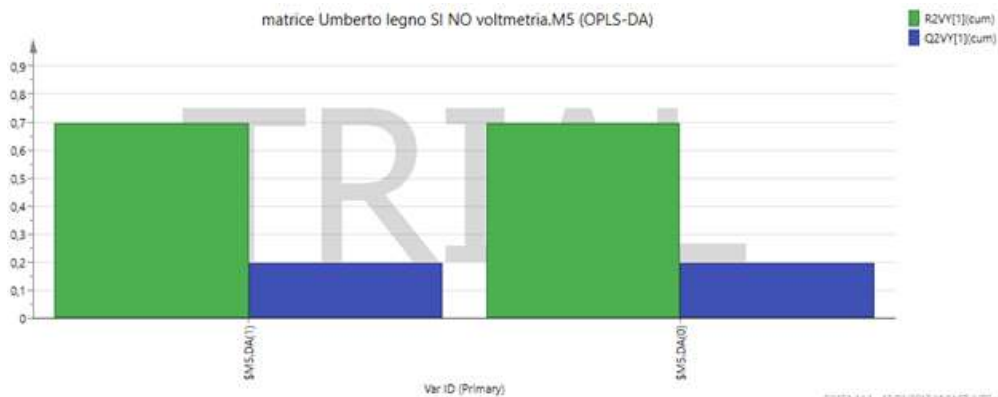


Graf. 62– Voltammogramma medio dei vini ottenuti senza reintegrazione dei filtrati feccia (blu) e reintegrazione dei filtrati feccia (rosso). I vini ottenuti da protocolli di vinificazione che prevedevano il recupero dei filtrati feccia con integrazione nella massa in pre fermentazione alcolica si caratterizzano per un voltammogramma stabilmente più alto dovuto ad un maggior contenuto di sostanze ossidabili.

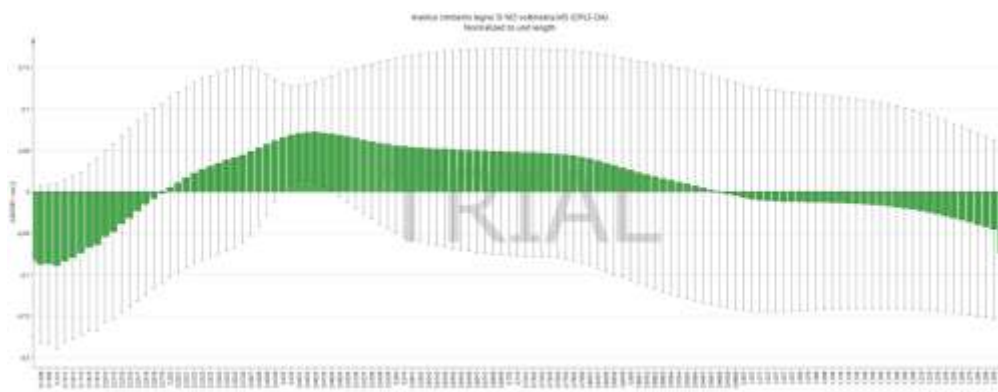
H) AFFINAMENTO IN LEGNO



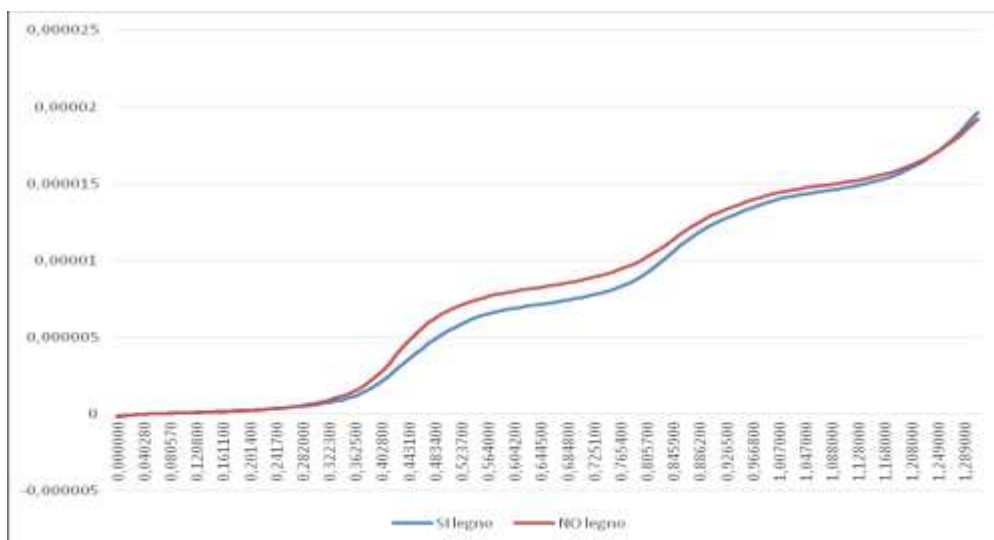
Graf. 63 – Distribuzione dei potenziali dei vini in funzione dell'affinamento: acciaio (blu) e legno (verde).



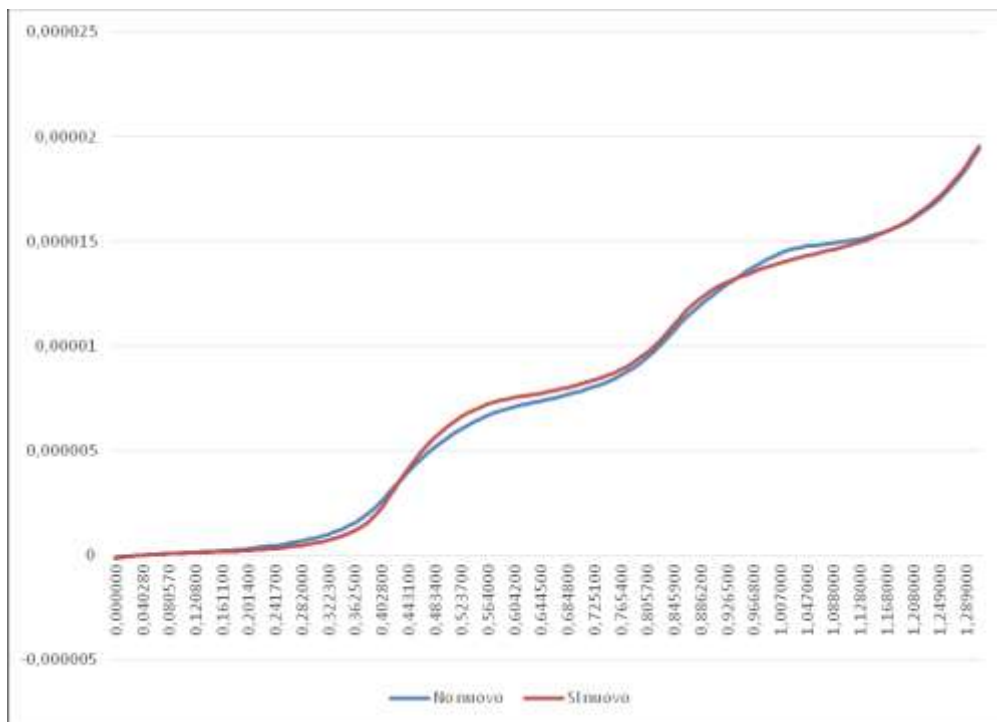
Graf. 64 – Istogramma descrittivo (verde) e predittivo (blu) sulla correlazione tra l’affinamento in legno e gli andamenti voltametrici (modello valido per $Y > 0,5$).



Graf. 65 – Intervalli di confidenza (grigio) dei potenziali (verde) nella prima parte delle corse anodiche voltammetriche. Ossidazione nella parte centrale del tracciato.

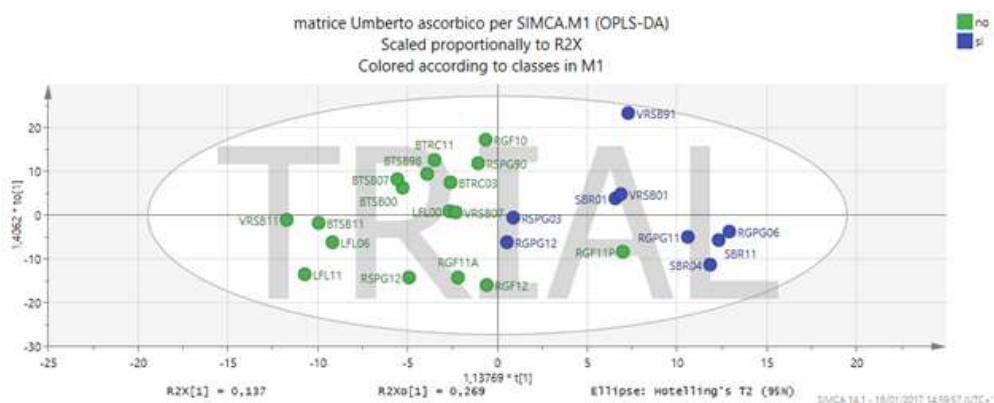


Graf. 66– Voltamogramma medio dei vini ottenuti con affinamento in legno (blu) e senza affinamento in legno (rosso). L’affinamento in legno produce vini bianchi meno ossidabili.

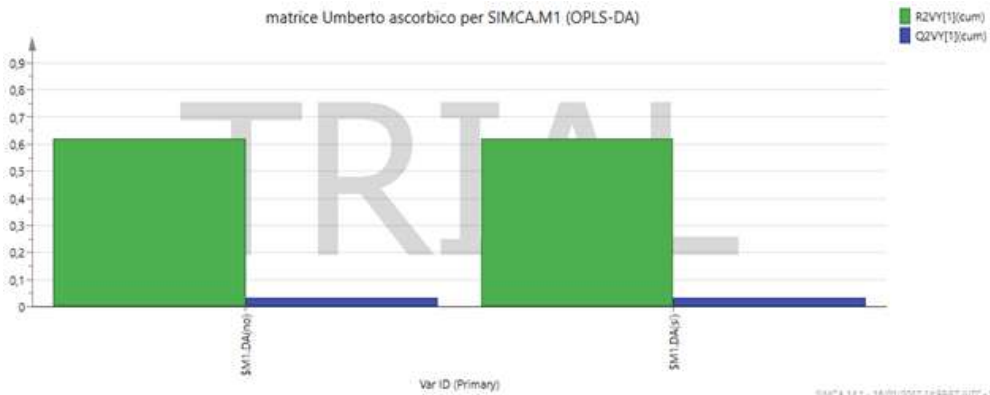


Graf. 67– Voltammogramma medio dei vini ottenuti con affinamento in legno usato (blu) e in legno nuovo (rosso).

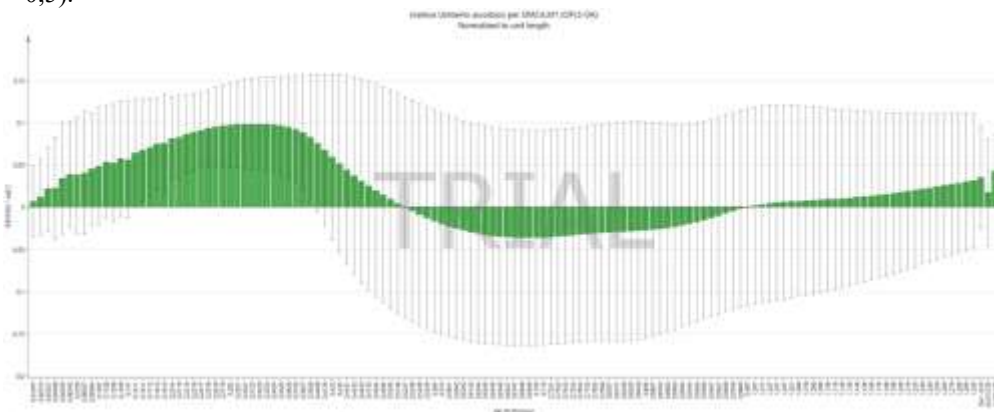
I) ACIDO ASCORBICO PRE-IMBOTTIGLIAMENTO



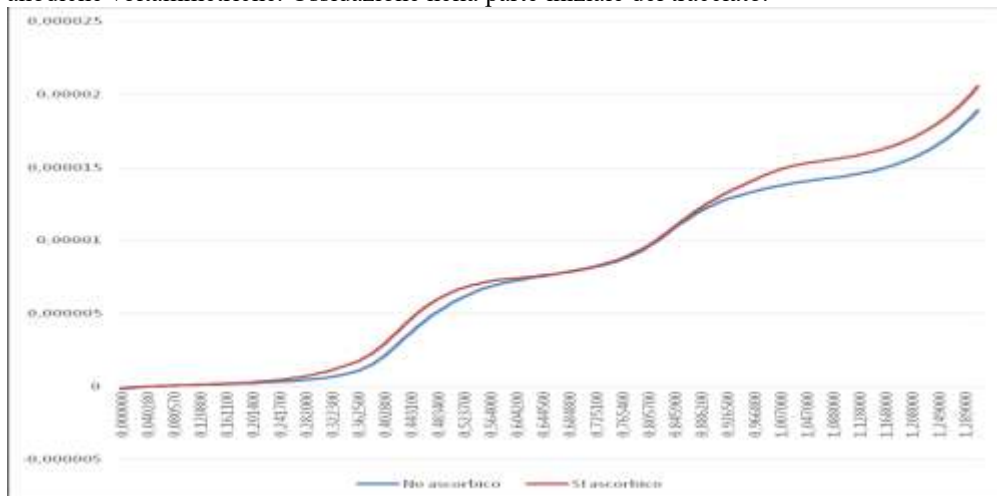
Graf. 68 – Distribuzione dei potenziali dei vini in funzione della correzione pre-imbottigliamento di acido ascorbico: si (blu) e no (verde).



Graf. 69 – Istogramma descrittivo (verde) e predittivo (blu) sulla correlazione tra il dosaggio di acido ascorbico pre-imbottigliamento e gli andamenti voltametrici (modello valido per $Y > 0,5$).

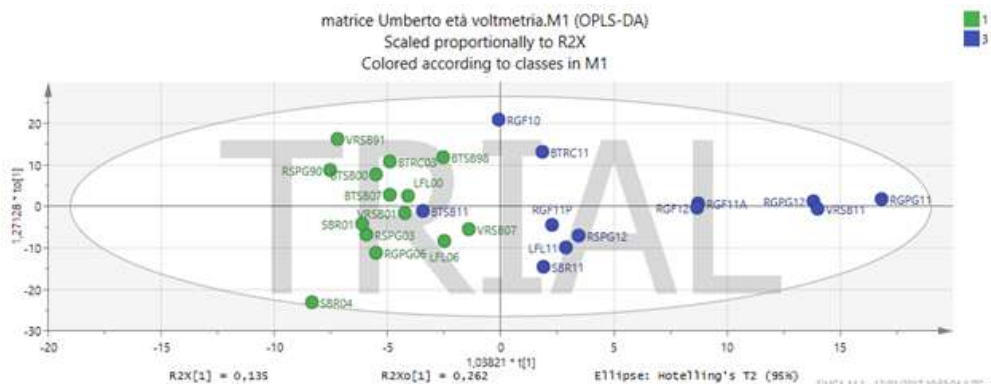


Graf. 70 – Intervalli di confidenza (grigio) dei potenziali (verde) nella prima parte delle corse anodiche voltammetriche. Ossidazione nella parte iniziale del tracciato.

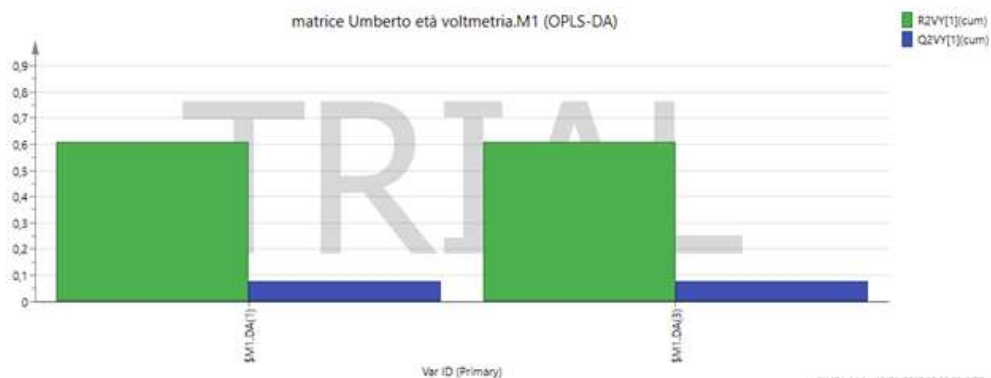


Graf. 71– Voltamogramma medio dei vini non aggiunti di acido ascorbico in pre imbottigliamento (blu) e aggiunti (rosso). L'introduzione di acido ascorbico procura maggiore tendenza all'ossidazione.

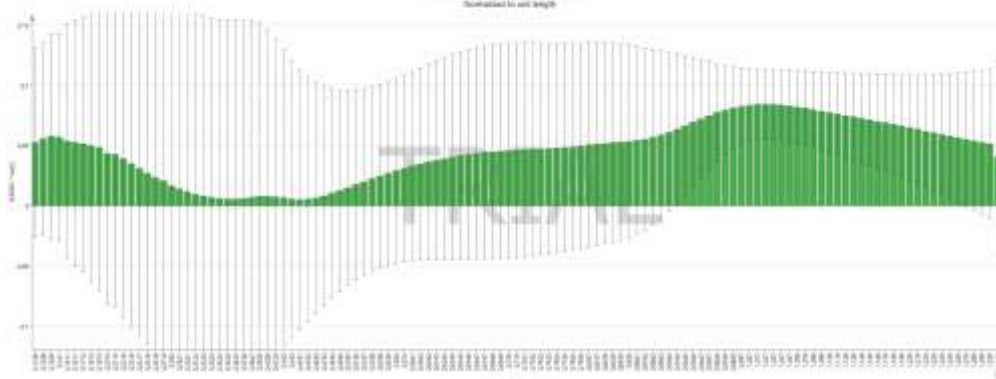
L) ETA' DEL VINO



Graf. 72 – Distribuzione dei potenziali dei vini in funzione dell'Età del vino. Gruppo 1 più recente (verde) Gruppo 2 meno recente.



Graf. 73 – Istogramma descrittivo (verde) e predittivo (blu) sulla correlazione tra l'età del vino e gli andamenti voltametrici (modello valido per $Y > 0,5$).



Graf. 74 – Intervalli di confidenza (grigio) dei potenziali (verde) nella prima parte delle corse anodiche voltammetriche.

3.2.3 Conclusioni

Lo stato ossidoriduttivo di un vino ha un ruolo centrale nella capacità di affinamento dei vini bianchi e dipende da una moltitudine di fattori.

Il potenziale ossidoriduttivo è un parametro utile nelle indagini delle risultanze delle applicazioni enologiche e innovativo nelle strategie dell'enologia predittiva. Il potenziale redox muta nel tempo e la metodica della voltammetria ciclica permette di analizzare tali mutazioni.

La rappresentanza campionaria indagata ha palesato dei comportamenti tendenzialmente lineari nel tempo.

L'analisi multivariata ha prodotto delle correlazioni con il contenuto in solforosa e con la tipologia di sistema di chiusura.

L'elaborazione statistica con SIMCA ha permesso di evidenziare come l'effetto annata sia misurabile attraverso il modello prodotto sull'indice di torridità.

Evidente è la separazione del comportamento ossido riduttivo dei vini con la tecnica della macerazione pellicolare; tale stilistica produttiva ha una forte correlazione sia descrittiva che predittiva nel modello prodotto con gli andamenti voltammetrici. Il non macerato ha più polifenoli ossidabili e dunque ha più potere antiossidante. Sembrerebbe sussistere una dinamica di auto stabilizzazione ossido riduttiva del sistema mosto-uva nel corso della macerazione che porta a polimerizzazione dei polifenoli più reattivi.

Risulta buona anche la correlazione con la tecnica dell'enzimaggio estrattivo e della stilistica di vinificazione, se in riduzione o in ossidazione.

È validato il fatto che per i vini prodotti con tecnica di iper riduzione i processi ossidativi, anche a distanza di anni, siano più consistenti rispetto ai vini prodotti con protocolli di vinificazione ossidativi marcando una differenza di potenziale approssimabile a 0,15V.

La reintegra dei filtrati feccia produce stabilmente un voltamogramma più alto rispetto alla non reintegrazione e questo presuppone un apporto maggiore di sostanze ossidabili; ciò è confermato dalla correlazione positiva con le maggiori dotazioni in polifenoli (DO280, DO420, DPPH) riscontrate nei vini reintegrati. In fase di decantazione statica si assiste probabilmente ad una estrazione e solubilizzazione del microcorpuscolato.

La diraspatura e la pressione di estrazione dei mosti rappresentano delle variabili importanti in quanto contengono maggiori dotazioni polifenoli che però nei modelli prodotti non risultano essere come quantitativamente discriminatori.

È emerso, concordemente alle attese, come i vini affinati in legno descrivano delle ossidazioni dei vini bianchi più avanzate e come i vini più giovani siano più ossidabili. È emerso come i vini senza legno siano più instabili e traccino una corsa anodica più alta di potenziale. Le due corse, legno e inox, di fatto si

avvicinano nel corso dell'aumento di potenziale. Una osservazione interessante può essere ricondotta alla pendenza maggiore che caratterizza l'avvio della corsa anodica dei vini bianchi affinati in legno nuovo in quanto probabilmente per la maggiore dotazione di tannini ellagici estratti, il ritardo dell'ossidazione scatena poi la produzione di acqua ossigenata che abbatte le sostanze ossidabili.

Le variabili Azienda, varietà e legno non hanno prodotto dei modelli sufficientemente solidi.

Potrebbe risultare interessante ripetere il piano sperimentale su vini vinificati in bianco, macerati e fermentati sulle bucce senza l'effetto annata.

PARTE SECONDA

1. L'EVOLUZIONE DEI VINI BIANCHI EFFERVESCENTI RIFERMENTATI IN BOTTIGLIA E CONSERVATI SUI LIEVITI

Se la comprensione dei processi evolutivi sui vini rossi è stata indagata ampiamente e sui vini bianchi già iniziata, ciò che succede durante l'affinamento sur liè nei vini effervescenti bianchi risulta ancora poco esplorato soprattutto se si considera il nord-est d'Italia.

Nello specifico di questa tipologia speciale di vini, si riporta la definizione del Reg.1493/99: *“si definisce vino spumante quel prodotto ottenuto da prima o seconda fermentazione alcolica di uve fresche, di mosto d'uva, di vino da tavola o di vino di qualità prodotto in regioni determinate, caratterizzato alla stappatura del recipiente da uno sviluppo di anidride carbonica proveniente esclusivamente dalla fermentazione alcolica e che, conservato alla temperatura di 20°C in recipienti chiusi, presenta una sovrappressione non inferiore a 3 bar, (3,5 per la normativa italiana) e un tenore alcolometrico minimo effettivo di 9,5%vol.”*

Capitolo a parte per i vini gassificati, ossia vini resi effervescenti per l'insuflazione a freddo in pressione di gas carbonico.

La particolarità di tale approfondimento è dovuto al fenomeno prosecco col fondo, ossia a quel metodo antico di produzione di vini effervescenti frizzanti, quindi per legge caratterizzati da una pressione compresa tra 1 e 2,5bar a 20°C, che attualmente stanno ricavandosi sempre una maggiore attenzione nello straordinario fenomeno Prosecco.

Tale stilistica di fatto è l'unica capace di mantenere una integrità del vino base spumante principalmente Glera, dilatando e riducendo notevolmente tutti quei fenomeni ossidativi responsabili di un decadimento dei normali Proseccchi rifermentati in autoclave con cinetiche particolarmente veloci.

Tali produzioni tecnologiche sono caratterizzate per lo più da esteri fermentativi che come approfondito precedentemente sono condannati a processi idrolitici e quindi a ridurre il carattere fresco, leggero e fruttato del vino al consumo. Anzi, l'esperazione di intensificare i profili aromatici fermentativi, quindi con l'utilizzo di sostanziosi quantitativi di DAP e nutrienti amminoacidici e l'impiego di ceppi di lievito con vie di esterificazione particolarmente performanti, concede, considerando la congenita idrolisi di tali sostanze in ambiente acido, la prevaricazione di sostanze meno qualificanti come alcoli superiori ed acidi grassi.

Ecco dunque che in una logica di orientamento all'export dei vini bianchi prodotti nel nord-est d'Italia, tale considerazione deve necessariamente essere colta al fine di ridefinire le prassi enologiche che hanno caratterizzato tali vini nel percepito comune.

1.1 Premessa bibliografica

La produzione dei vini spumanti, chiamata elaborazione, è perseguita attraverso una fermentazione in contenitore chiuso di modo da preservare l'anidride carbonica prodotta dal lievito. Dipendentemente dalle caratteristiche del contenitore in cui avviene tale processo microbiologico e quindi dei tempi di affinamento sur liè e relativa immissibilità al commercio, si distinguono il metodo classico o tradizionale o champenoise, che avviene in bottiglia, ed il metodo Martinotti o Charmat che avviene in autoclave, recipiente di acciaio inox a tenuta di pressione con collaudo ISPESL con volume variabile da qualche decina di ettolitri fino anche a qualche migliaia. Entrambi gli spumanti prevedono una sosta sui lieviti; breve nel caso del Martinotti utilizzato nella produzione del Prosecco DOC e del Conegliano Valdobbiadene Prosecco Superiore D.O.C.G., in cui dopo 30gg di autoclave con agitatore elettromeccanico, tra rifermentazione e affinamento, si può procedere con le operazioni di imbottigliamento, lunga nel caso di metodo classico, da svariati mesi a molti anni.

All'atto di immissione al commercio entrambi i vini sono caratterizzati da colore brillante senza opalescenze e quindi senza solidi sospesi. Nella fase finale del metodo Martinotti infatti si effettua una stabilizzazione a freddo, una microfiltrazione isobatica e l'imbottigliamento isobarico, mentre per il metodo classico si esegue prima la messa in punta per far scendere le fecce di rifermentazione nel collo e poi la sboccatura, per eliminarle.

L'effervescenza prodotta dall'anidride carbonica, gas incolore più pesante dell'aria con odore pungente e sapore acidulo, all'interno della bottiglia sigillata, produce un equilibrio termodinamico secondo la legge di Henry, tra la parte gassosa nello spazio di testa e la parte gassosa, disciolta e combinata nel vino. Con pressioni di 6 bar, la quantità di molecole di CO_2 è prossima a 12g/L di vino. Alla stappatura si rompe l'equilibrio termodinamico gassoso ed il vino diviene soprassaturo. Fisicamente, al fine di ristabilire un nuovo equilibrio termodinamico stabile, le pressioni parziali di anidride carbonica nel vino e nell'atmosfera dovrebbero equilibrarsi e per questo il vino spumante è condannato alla completa sgasatura (Liger-Belair, 2004).

Venendo meno tale gas, che nel mezzo acquoso produce debole reazione acida con la produzione di acido carbonico (H_2CO_3), il vino risulta sbilanciato organoletticamente. L'acido carbonico si considera sempre molecolare in un liquido acquoso e quindi solo in bassissima percentuale dissociato, anche per la costante di dissociazione estremamente bassa.

Per stabilire un nuovo stato termodinamico stabile, corrispondente alla pressione parziale delle molecole di diossido di carbonio nell'atmosfera, quasi tutte le molecole di CO_2 disciolte nel vino devono disperdersi.

L'anidride carbonica in soluzione causa un aumento di volume dello stesso, per cui una bottiglia di spumante da 750mL, contiene un volume di 4,5mL per pressioni comprese tra 4 e 5 bar di gas carbonico che ha densità elevata, pari a 1529 kg/m³ (a 0°C un litro di CO₂ pesa 1,976 g).

All'aumentare della temperatura diminuisce la solubilità del gas: 1,8 g/L a 0°C contro 0,8 g/L a 40°C.

L'inverso accade per l'aumentare della pressione, proporzionalità diretta, come per il contenuto di alcol, cioè che a maggiori gradazioni corrispondono maggiori solubilità del gas.

Parametro determinante risulta essere il potere solvente di un vino per la CO₂, pari alla quantità di tale gas in mL che 100 mL di vino possono mantenere in soluzione alla temperatura di 20°C e a 760mm di pressione; cioè il rapporto CO₂/100 che può variare tra valori superiori ed inferiori ad 1. Riportando un esempio indicativo si può asserire come 1 bar di pressione, ossia 1000 mL di CO₂ per litro di capacità, è prodotta dalla fermentazione completa di 4,25 g/L di glucosio che corrispondono a 4,0 g/L di saccarosio anche se la pratica di cantina suggerisce un dosaggio in eccesso rispetto alla stechiometria per una serie di garanzie tecnologiche.

Facendo fermentare 21,2 g di glucosio, oppure 20,0 di saccarosio, in 1L di vino base saturo di CO₂, teoricamente dovremmo ottenere sempre 5 bar di CO₂.

Per un vino che avesse una gradazione alcolica di 10%vol, quindi con potere solvente tabulare di 1,00, si sviluppano 5 bar con 20,0 g/L di glucosio a 10°C di temperatura.

Nel caso di un vino a 12% vol, con 20,0 g/L di glucosio si sviluppano 4,8 bar al posto di 5 bar perché il potere solvente è di 1,09 e non di 1,00.

Interessante può essere la determinazione del carbonio ¹⁴C, isotopo radioattivo del normale carbonio ¹²C; tale isotopo si trova negli spumanti naturali perché presente nel ciclo del carbonio tra atmosfera, pianta, frutto, vino, mentre non si trova in negli spumanti gassificati, cioè artificiali, la cui anidride carbonica deriva dalla reazione di acidi con carbonati che hanno un'età superiore alla durata del ¹⁴C.

A dosi basse (0,1 – 0,5 gr/l) è un componente normale dei vini, ha un sapore semplice, leggermente acidulo; passa inosservato ma esercita un'azione netta sull'equilibrio.

A dosi maggiori si sprigiona sulle mucose della bocca dando una sensazione tattile di pizzicore/dolore (reazione di sensibilità dei nocicettori).

Sensorialmente l'evaporazione della CO₂ trascina ed esalta odori e profumi, rafforza il fruttato dei vini giovani e snatura acidificando il bouquet dei vini vecchi; diminuisce la morbidezza e la nota vellutata rinforzando la nota tannica. I vini liquorosi risultano più grassi con una piccola percentuale di CO₂ mentre i vini novelli si possono giovare di 500 mg/l di CO₂ per un

migliore profilo vinoso. Al gusto accentua l'impressione acida ed attenua i gusti dolci, rinforza i gusti tannici e smagrisce i vini che in sua assenza risulterebbero equilibrati. Può aumentare lo squilibrio di vini acidi e duri e può dare vivacità e freschezza a vini molli e piatti. Ha influenza diretta sugli equilibri fondamentali paragonabili ad una acidificazione.

In uno spumante l'anidride carbonica coesiste in tre forme equilibrate tra loro: gas, disciolta e combinata. La forma disciolta risulta essere quella maggiormente rappresentata in vino finito per entrambi i metodi di produzione, Martinotti e Classico.

La frazione combinata, di norma pari al 15% del totale, è legata a composti azotati, in particolare con peptidi e proteine, mentre non si lega agli amminoacidi. Tale frazione si libera molto lentamente e, di conseguenza, produce un beneficio organolettico dilatando la spumabilità e la durata e finezza del perlage ed è quindi la vera depositaria dei parametri qualitativi dei vini spumanti.

La base spumante dovrà essere dunque preservata sotto il profilo proteico, evitando dei trattamenti di chiarifica eccessivamente invasivi con colloidali elettronegativi al fine di preservare quei composti peptidici e proteici ad azione tensioattiva caratterizzati da una porzione di testa polare idrofila ed una porzione di coda apolare idrofoba.



Fig.34- Esempio di tensioattivo

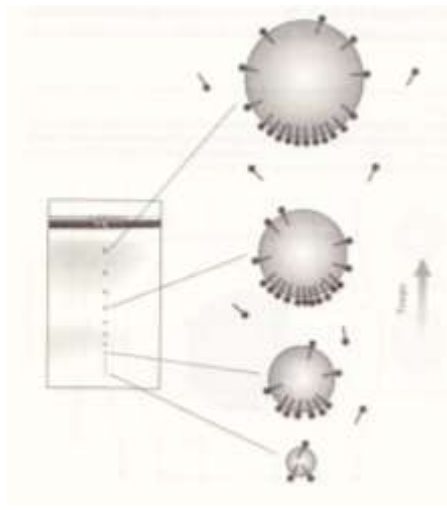


Fig.35- Rivestimento di tensioattivi sulle pareti delle bolle di anidride carbonica in risalita in vino (Gèrard Liger-Belair, 2005).

Tali composti si rivelano strategici nella qualificazione estetica ed organolettica dei vini effervescenti in quanto si organizzano all'atto della nucleazione delle bolle di gas e ne ostacolano l'aumento del volume durante la risalita.

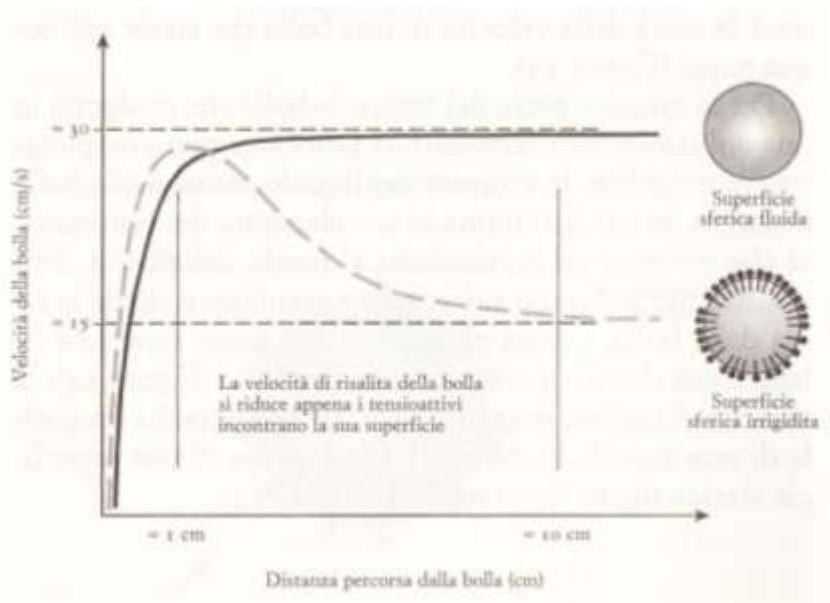


Fig.36- Velocità (cm/sec) rispetto alla distanza percorsa (cm) da una bolla di dimensioni millimetriche in acqua pura (linea continua) e in acqua a cui sono stati aggiunti 10mg/l di proteine (linea tratteggiata) (Gèrard Liger-Belair, 2005).

1.1.2 Il ruolo dei lieviti in lisi

Mantenere i vini in affinamento sui lieviti permette di porre le condizioni utili a preservare gli aromi fruttati e di evitare o ritardare la comparsa di sentori ossidati. Tale condizione è descritta da uno stato di ossidoriduzione chimicamente preservativo riguardo i processi ossidativi anche se organoletticamente più favorevole alla comparsa di aromi di riduzione. Il composto su cui si concentrano le maggiori risorse riducenti è il glutatione, tripeptide molto diffuso nel mondo vegetale, protettore da ossidazioni e intossicazioni, forte riducente con potenziale redox $E=0$, pH dipendente. Il glutatione (GSH) è caratterizzato da un legame peptidico che interessa il gruppo gamma-carbossilico dell'acido glutammico e ciò rende la molecola molto stabile, rispetto al più comune legame in alfa più reattivo. Il GSH è strategico a due livelli nelle filiera vitivinicola: nell'uva, in cui è riscontrato fino a diverse centinaia di mg/L, e nel vino in affinamento sui lieviti dopo la fermentazione alcolica.

Per quanto riguarda l'aspetto viticolo è noto come dotazioni scarse in azoto nelle viti comportino scarse dotazioni di GSH nelle uve, come nel caso della carenza idrica e dell'eccessiva competizione con gli inerbimenti, entrambi fattori che riducono la concentrazione di glutatione nei tessuti delle bacche.

Essendo molto reattivo, la maggior parte del GSH si ossida direttamente all'atto dell'ammostamento in disolfuro e/o per combinazione con i chinoni

ottenuti dalla ossidazione enzimatica dei composti fenolici dei mosti formando il complesso GRP. La quota residua di GSH, fino ad un massimo di 20mg/L, viene digerita dal lievito durante la sua fase di crescita e diviene funzionale al metabolismo fermentativo. Una volta esaurita la fermentazione, durante l'autolisi, il GSH viene rilasciato ritornando nel mezzo e manifestando le proprie caratteristiche. Affinchè tale processo fluisca armoniosamente rispettando la proporzionalità tra la dotazione di GSH del mosto e la dotazione in vino, la quantità di APA del mosto dovrà essere ottimale (Dubourdieu et al. 2011).

Rispettando quindi tutti questi aspetti si dovrebbe tendere ad una condizione sufficientemente garantista nei confronti dell'ossidazione precoce, aspetto però non del tutto fondato in quanto la sola età del legno, nel caso di affinamento in barrique, può decretare o meno l'accelerazione verso profili sensoriali maggiormente mielensi.

È stato notato infatti come concentrazioni di sotolone vengano prodotte in quantità più abbondanti nel caso di affinamento di vini bianchi senza fecce in barrique nuove (Dubourdieu et al. 2011). La sola presenza di fecce garantisce una migliore conservazione aromatica dei vini bianchi e ciò è correlato alla presenza di glutazione.

I lieviti in lisi dunque manifestano la funzione di proteggere dall'invecchiamento aromatico difettoso i vini bianchi grazie alla loro capacità di preservare e liberare il GSH e grazie alla grande capacità di consumare ossigeno. A testimonianza di ciò si riporta il consumo di ossigeno di un vino bianco sulle fecce che risulta essere 60.000 volte più veloce rispetto allo stesso vino senza fecce.

La manifestazione di caratteri ossidati tuttavia dimostra una compresenza di caratteristiche, ad esempio l'aumentata intensità di giallo (DO 420) e la bassa quantità di anidride solforosa libera.

1.1.3 La parete cellulare del lievito

La parete cellulare del lievito *Saccharomyces cerevisiae* rappresenta circa il 15-25% del peso secco della cellula, ed è per la maggior parte costituita da una matrice di natura polisaccaridica. Questa struttura rappresenta un rivestimento rigido dotato di una certa elasticità che assicura protezione alla cellula (Ribèreau-Gayon et al., 1998 a).

I componenti principali di tale struttura extracellulare sono: i glucani, le mannoproteine, svariati enzimi e la chitina.

I glucani rappresentano l'ossatura principale della parete, e costituiscono circa il 60% del peso secco della stessa.

Sono presenti tre tipi di questa classe di composti:

- 1,3- β -glucano: è il composto principale nel conferire forma e rigidità alla parete. Si tratta di un polimero del glucosio, con grado di polimerizzazione pari a 1500, insolubile in acqua, negli alcali e in acido acetico. Mediante legami 1,6- β forma le ramificazioni, comunque poco sviluppate. Osservato al microscopio elettronico appare fibroso ed è sempre associato alla chitina;
- 1,3- β -glucano: come il precedente, presenta un grado di polimerizzazione di circa 1500 unità di glucosio, insolubile in acqua ma solubile negli alcali. Anch'esso presenta deboli ramificazioni. A differenza del precedente ha una struttura amorfa, conferisce elasticità alla parete, e rappresenta il sito di ancoraggio delle mannoproteine. Anch'esso è sempre legato alla chitina;
- 1,6- β -glucano viene liberato per estrazione con acido acetico dal 1,3- β -glucano fibroso insolubile negli alcali. Il prodotto ottenuto risulta amorfo, solubile in acqua e fortemente ramificato. Il suo grado di polimerizzazione è di 140 unità glucosidiche. La sua funzione principale è quella di unire i diversi costituenti della parete. Inoltre, rappresenta un sito recettore del fattore killer;

Le mannoproteine costituiscono dal 25 al 50 % del peso secco della cellula di lievito, rappresentando i composti più importanti sotto l'aspetto funzionale. Questi composti di *Saccharomyces cerevisiae* hanno pesi compresi tra 20.000 e 450.000 Dalton. Si tratta di glicoproteine costituite da una frazione glucidica, i mannani, legata insieme alle proteine, che rappresentano solamente il 15 % del polimero.

Sono stati descritti quattro tipi di glicosidazione, ma non necessariamente si trovano tutti questi tipi di legame in tutte le mannoproteine:

- nel primo, il mannosio può essere legato in 1,2- α e in 1,3- α a costituire corte catene unite attraverso un legame O-glicosidico a residui di serina e treonina presenti sui polipeptidi;
- la seconda tipologia di glicosidazione, prevede il legame tra residui di asparagina della catena peptidica, e dimeri di N-acetilglucosamina presenti sulla parte polisaccaridica, attraverso legami di tipo N-glicosidico;
- il terzo tipo coinvolge catene di 1,6- α -glucomannani; la natura del legame con la catena proteica non è ben noto, ma potrebbe interessare un residuo di asparagina;
- la quarta tipologia di legame avviene tra l'estremità carbossilica terminale dell'ultimo amminoacido della catena peptidica, mediante un ponte che lega la catena stessa ad un fosfolipide; in tal modo la macromolecola risulta ancorata alla membrana plasmatica della cellula;

Le mannoproteine possono essere suddivise in due grandi famiglie: quelle strutturali, che entrano a far parte integrante della parete cellulare del lievito, e quelle funzionali, le quali sono rappresentate da enzimi. Le mannoproteine strutturali sono grosse molecole, contenenti fino al 95% di carboidrati, i quali possono essere estratti dalla parete senza modificare la forma cellulare.

La componente proteica ha un ruolo essenziale nei processi di biosintesi come accettore di

catene composte da diversi zuccheri mentre la parte glucidica come guida attraverso i diversi

organelli lungo la via di secrezione.

Le mannoproteine funzionali sono enzimi localizzati nella parete o nello spazio periplasmico con un ruolo trofico o morfogenico, oppure all'esterno della cellula, mediante il processo di secrezione extracellulare, (come l'invertasi e fosfatasi acida).

Infine, la chitina costituisce circa l' 1-2 % del peso secco della parete (Feuillat, 2003), ed è un polimero costituito da residui di N-acetilglucosamina legati in β -(1 \rightarrow 4); sono immerse in piccole quantità nello strato di glucano e per la maggior parte sono concentrate nell'anello che circonda il setto di divisione durante la formazione della gemma o nella cicatrice sulla cellula madre (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998 a).

1.1.4 La fermentazione e l'affinamento sulle fecce

Durante la fase di fermentazione ed affinamento si assiste ad una modifica della composizione del mezzo non soltanto per la progressiva diminuzione della componente glucidica e il conseguente aumento in alcool ma anche dal punto di vista colloidale e delle macromolecole. Si assiste infatti alla scomparsa della gran parte delle sostanze pectiche ed un arricchimento delle molecole che compongono la parete cellulare dei lieviti: i polimeri del mannosio e del glucosio (Usseglio-Tomasset e Castino, 1975 b).

Durante la fermentazione alcolica, la liberazione di composti di natura polisaccardica da parte del lievito, è legata essenzialmente a processi biosintetici; le mannoproteine che vengono sintetizzate nel citoplasma potrebbero non essere utilizzate completamente per la costituzione della parete cellulare (Lubbers, 1993); una parte di esse sarebbe così secreta nel mezzo (Llaubères *et al.*, 1987).

Secondo altri autori la liberazione di mannosio polimerico durante la moltiplicazione cellulare di *S. cerevisiae*, sarebbe connessa alla maturazione della cellula stessa, ed alla gemmazione Dupin *et al.* (2000); infatti, la maggior parte delle mannoproteine sembra essere liberata in corrispondenza dei siti di gemmazione medesimi (Lipke e Ovalle, 1998, in Dupin *et al.*, 2000).

Questo processo che porta al trasferimento di macromolecole nel mezzo, iniziato in fermentazione, continua durante la fase di affinamento sulle fecce. Secondo alcuni autori (Llaubères *et al.*, 1987; Ribèreau-Gayon *et al.*, 1998 a) questa fase è scatenata dalle β -glucanasi associate alla parete cellulare. Questi enzimi sono i responsabili della degradazione del glucano parietale che avviene nella fase di moltiplicazione cellulare. Tali catalizzatori biologici conservano una certa attività residuale per molti mesi dopo la morte della cellula. Questa classe di enzimi disorganizzano la parete cellulare del lievito; la loro attività si esplica maggiormente nei confronti del glucano, portando alla liberazione delle mannoproteine ad esso ancorate (Charpentier e Feuillat, 1993). Alle modifiche che subisce la parete sono affiancati i processi che portano alla degradazione del plasmalemma, citoplasma e organuli cellulari, con il conseguente rilascio di peptidi, amminoacidi, acidi grassi e acidi nucleici (Alexandre *et al.* 2006). Molteplici sono i fattori che influenzano il rilascio delle macromolecole dal lievito al mezzo tra i quali: il complesso microbiologico che conduce le trasformazioni biochimiche da mosto a vino ed in particolare il ceppo di lievito inoculato, il pH, la temperatura, l'eventuale sovrappressione del mezzo (nel caso di vini frizzanti e spumanti). Inoltre, la cessione sarà tanto più importante quanto maggiori saranno le attività di rimescolamento del vino dopo la fermentazione alcolica e il contatto con le fecce (Ribèreau-Gayon *et al.*, 1998 b).

1.1.5 L'affinamento dei vini bianchi sulle fecce e il ruolo dell'ossigeno

L'affinamento dei vini bianchi sulle fecce è un processo di indiscussa importanza per la stabilizzazione del colore, della frazione proteica e per impedire i fenomeni di cristallizzazione tartarica. Questa fase deve tenere in considerazione il delicato equilibrio di ossidoriduzione che caratterizza tutti i sistemi organici, tra i quali il vino, ovvero il bilanciamento tra le sostanze ossidanti e quelle riducenti. L'ottenimento dell'equilibrio risulta di fondamentale importanza per massimizzare i benefici e ridurre al minimo l'insorgenza dei sentori di riduzione o la prematura evoluzione ossidativa del prodotto. La pratica dell'ossigenazione del vino, tramite i travasi o batonnage, va gestita in funzione del vitigno, del tipo di vino che vuol essere ottenuto, del contenitore nel quale è conservato e dalla destinazione temporale di consumo.

L'azione riducente delle fecce in fase di affinamento deve essere bilanciato dall'azione ossidante dell'ossigeno. L'equilibrio che si viene a creare prevede fenomeni ossidativi che tendono a far evolvere il colore e le caratteristiche sensoriali; di contro l'azione riducente delle fecce protegge il vino dall'ossidazione e permette di mantenere alcune caratteristiche

organolettiche di freschezza come gli aromi fruttati e floreali (Biondi et al., 2008).

1.1.6 Il processo autolitico dei lieviti nei vini spumanti rifermentati in bottiglia

Nei vini rifermentati in bottiglia, attraverso il metodo classico o il metodo ancestrale, un lungo processo di affinamento viene condotto dopo la fermentazione alcolica. Tale periodo condiziona notevolmente il profilo sensoriale del vino al termine di questa fase (Moren-Arribas and Polo, 2009). L'affinamento sui lieviti porta all'autolisi degli stessi, con il rilascio nel mezzo dei composti intracellulari che modificano la composizione del vino finito (Charpentier and Feuillat, 1993).

L'autolisi dei lieviti può essere definita come un processo idrolitico guidato da enzimi endo ed esonucleari che portano al rilascio nel mezzo delle macromolecole che costituiscono il citoplasma come i peptidi, gli amminoacidi, gli acidi grassi e i nucleotidi, e la parete cellulare con glucani e mannoproteine (Alexandre et al., 2006). Questa fase inizia al termine della fase stazionaria ed è associata alla morte cellulare (Babayan and Bezrukov, 1985; Charpentier and Feuillat, 1993). Quando gli zuccheri e gli altri nutrienti, come l'azoto, sono stati tutti consumati, le cellule di lievito utilizzano le loro energie interne come il glicogeno. Quando le riserve diventano insufficienti alle richieste del metabolismo, la degenerazione cellulare e il processo autolitico iniziano. (Connew, 1998). Alcuni autori hanno proposto il meccanismo e le varie fasi dell'autolisi (Arnold, 1980; Charpentier and Feuillat, 1993; Charpentier and Freyssinet, 1989). Le principali sono le seguenti: gli enzimi idrolitici vacuolari vengono rilasciati nello spazio intracellulare in seguito alla degradazione delle strutture endocellulari; l'attivazione di questi enzimi porta all'accumulo di sostanze idrolizzate dalla degradazione delle macromolecole interne alla cellula; nel contempo le β -glucanasi associate alla parete cellulare disorganizzano tale struttura portando alla liberazione delle mannoproteine (Charpentier and Feuillat, 1993); nel momento in cui i pori nella parete cellulare diventano grandi abbastanza, i prodotti dell'autolisi vengono rilasciati nel mezzo; un'ultima degradazione autolitica avviene nello spazio extracellulare a carico delle macromolecole in precedenza rilasciate. Osservazioni al microscopio della parete cellulare durante l'autolisi rivelano che nonostante le glucanasi e proteasi degradino la parete, questa struttura non subisca spaccature nette, mantenendo la propria forma durante il processo.

Le condizioni nella quale viene condotta condizionano notevolmente la fase autolitica. Nelle condizioni di elaborazione dei vini spumanti tramite il metodo classico, il pH varia da 2.9 a 3.4, la temperatura è generalmente

bassa compresa tra i 10 e i 15 °C, la concentrazione di etanolo si aggira intorno al 10 %, e la pressione dovuta alla CO₂ risulta elevata. Le condizioni descritte sono molto distanti dalle ottimali per ottenimento del processo autolitico (Alexandre and Guilloux-Benatier, 2006; Fornairon-Bonnefond et al., 2002) ed è per questo che tale processo è molto lento nei vini.

1.2 Composti rilasciati durante l'autolisi dei lieviti nei vini effervescenti

La maggior parte degli studi focalizzati sulle variazioni di composizione dei vini spumanti metodo classico durante la fase di affinamento e autolisi sono basati sull'analisi dei composti rilasciati dai lieviti nel vino (Moren-Arribas and Polo, 2009).

I composti azotati sono considerati i migliori marcatori dell'attività proteolitica dei lieviti (Fornairon-Bonnefond et al., 2002; Lurton et al., 1989; Martinez-Rodriguez and Polo, 2000 a). Durante la sosta dello spumante sui lieviti si assiste ad una costante diminuzione del contenuto in proteine, in quanto vengono idrolizzate con formazione di composti a più basso peso molecolare. Per questo motivo, gli spumanti hanno un contenuto proteico minore rispetto ai vini base. Generalmente, peptidi e amminoacidi sono considerati i più importanti composti che vengono rilasciati dal lievito al vino durante il processo autolitico. Per questa ragione molti autori hanno studiato il ruolo dell'attività proteasica nell'autolisi dei lieviti in relazione alla stabilità della schiuma e altre proprietà sensoriali (Alexandre et al., 2001; Lurton et al., 1989). Diversi tipi di proteasi sono state correlate con l'attività proteasica durante l'autolisi dei vini spumanti (Komano et al., 1990; Lurton et al., 1989; Olsen et al., 1999) e la proteasi A è risultato il principale enzima a guidare il processo; altre proteasi, tuttavia, svolgono attività complementare (Alexander et al., 2001). I peptidi sono i principali prodotti dell'autolisi: in seguito alla loro liberazione nel mezzo vengono idrolizzati in peptidi più piccoli, a minor peso molecolare, meno idrofobi, e in amminoacidi liberi. La concentrazione degli amminoacidi totali del vino aumenta prima della concentrazione di quelli liberi: questo dimostra che prima vengono rilasciati i peptidi, e in seguito subiscono l'idrolisi ad amminoacidi (Moreno-Arribas et al., 1998 b). La concentrazione finale in amminoacidi e peptidi negli spumanti può essere influenzata da diversi fattori tra cui la temperatura, il tempo di sosta sui lieviti e il ceppo di lievito impiegato durante la seconda fermentazione (Martinez-Rodriguez et al., 2002). Studiando la composizione amminoacidica dei vini spumanti metodo classico, è stato evidenziato come la treonina e la serina siano i composti maggiormente presenti (Moreno-Arribas et al., 1998 b). In base a questo, i peptidi e amminoacidi presenti nella tipologia di vino considerata derivano principalmente dall'autolisi del

lievito, in quanto i due amminoacidi sono coinvolti nei legami glicosidici tra le proteine e i mannani della parete cellulare (Klis et al., 2002).

I polisaccaridi presenti nei vini spumanti provengono sia dalle uve sia dai lieviti. Durante l'affinamento dei vini spumanti sui lieviti, l'attività enzimatica (proteasi e glucanasi) causano l'idrolisi dei glucani con conseguente rilascio delle mannoproteine della parete cellulare (Feuillat et al., 2003). Quest'ultime, tra le glicoproteine rilasciate durante la fermentazione ed autolisi, sono le più studiate per la loro abilità, tra le altre, di aumentare la stabilità tartarica dei vini (Moine-Ledoux and Dubourdieu, 2000). Inoltre le mannoproteine sono state associate al miglioramento delle proprietà della schiuma dei vini spumanti (Numez et al., 2006). Le differenze nella quantità di mannoproteine e altri polisaccaridi rilasciati durante la fase di autolisi nel vino dipendono da molte variabili tra le quali il ceppo di lievito, la temperatura di conservazione e il tempo di affinamento "sur lies" (Caridi, 2006).

Altri composti vengono rilasciati durante la fase di autolisi come gli acidi grassi e gli acidi nucleici, e, anche se sono meno importanti dal punto di vista quantitativo, possono giocare un ruolo importante nella definizione del profilo sensoriale del vino finito. I lipidi possono influenzare l'aroma aumentando la percezione di alcuni composti volatili, direttamente o indirettamente mediante derivati come gli esteri, aldeidi e chetoni (Charpentier and Feuillat, 1993). Durante l'affinamento il contenuto in acidi grassi liberi aumenta in modo proporzionale al tempo di permanenza sui lieviti (Piton et al., 1988).

Anche la concentrazione di acidi nucleici nel vino spumante varia durante il processo di autolisi (Alexandre and Guilloux-Benatier, 2006). In termini generici, il loro contenuto diminuisce durante l'affinamento e la velocità di degradazione del DNA durante l'autolisi è dipendente dal ceppo di lievito utilizzato (Hernawan and Fleet, 1995). Questo potrebbe spiegare l'alta variabilità dei risultati riportati in letteratura. Houg e Maddox (1970) trovarono che le molecole di DNA erano quasi completamente degradate dopo il processo autolitico; altri autori riportano solo una parziale degradazione (Trevelyan, 1978; Zhao and Fleet, 2003). Anche l'RNA viene degradato durante l'autolisi, in ragione del 95% secondo quanto riportato da Zhao and Fleet (2005). Sebbene i nucleotidi che derivano da idrolisi forniscano dei precisi descrittori sensoriali nell'industria alimentare (Charpentier et al., 2005), studi specifici sono necessari per stabilire l'esatto effetto sensoriale nel caso di vini spumanti.

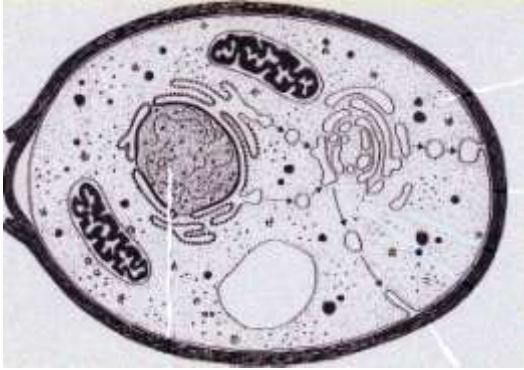


Fig.37- Semplificazione grafica della cellula di lievito *Saccharomices cerevisiae*

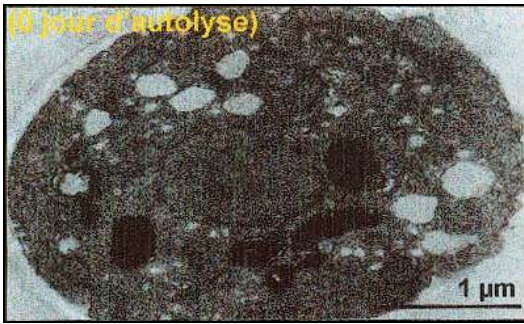


Fig.38- Cellula di lievito *Saccharomices cerevisiae* ad inizio autolisi

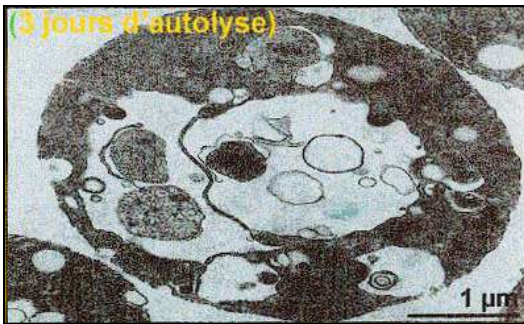


Fig.39- Cellula di lievito *Saccharomices cerevisiae* al terzo giorno di autolisi a 30°C



Fig.40- Cellula di lievito *Saccharomices cerevisiae* al settimo giorno di autolisi a 30°C

1.2.1 Scopo del lavoro

La comprensione delle dinamiche evolutive dei vini bianchi rifermentati in bottiglia e conservati sui lieviti rimane un ambito ancora poco indagato nelle produzioni del nord est d'Italia.

La permanenza sui lieviti caratterizza il vino sia chimicamente che sensorialmente. Studiare i fenomeni propri dell'evoluzione sui lieviti del vino in bottiglia, con particolare attenzione alla liberazione dei colloidi glucidici e dei gruppi tiolici liberi superficiali, permette di comprendere quali stress ossidativi possano sostenere gli affinamenti del Prosecco Colfondo, prossimo alla denominazione "Spumante Storico", del Conegliano Valdobbiadene Prosecco Superiore Docg a confronto con il metodo classico del Franciacorta.

1.2.2 Materiali e metodi

Sono stati analizzati 32 vini rifermentati in bottiglia e conservati sui lieviti del territorio Conegliano-Valdobbiadene Docg di 8 Aziende per 4 annate diverse, dal 2010 al 2013, al confronto con 8 vini del territorio del Franciacorta di 2 Aziende per 4 annate diverse, dal 2010 al 2013. Le due denominazioni di origine differiscono per i vitigni costituenti ed i dosaggi di zuccheri al tiraggio e dunque per la pressione afrometrica finale in bottiglia; 2,5bar per i primi e 6 bar per i secondi.

Il Prosecco Colfondo di fatto era pronto al consumo perché la stilistica produttiva prevede la miscita di vino opalescente con lieviti sospesi, il Franciacorta invece rappresentava un semilavorato in quanto non degorgiato.

La determinazione della quantità di feccia è avvenuta attraverso separazione della feccia con centrifugazione dell'intera bottiglia (750ml) per 15' a 3000rpm. Il pellet ottenuto è stato risospeso in tampone acetato 0,3 M a pH 3,6 per il necessario lavaggio. Successivamente il pellet è stato separato e pesato e attraverso una determinazione ponderale è stata valutata la quantità di feccia in mg/l.

Il pellet ottenuto è stato poi risospeso in 5ml del medesimo tampone acetato ed è stato utilizzato per l'analisi dei gruppi -SH liberi, mentre sul vino surnatante sono stati ricercati i polisaccaridi.

La determinazione dei gruppi tiolici secondo il metodo di Gaillardo-Chacon et al., 2010, ha previsto l'impiego dei seguenti reattivi:

- EDTA 0,2 mM in tampone acetato 0,1 M a pH 4,5;
- 4,4'- ditiodipiridina (DTDP) 4 mM in HCl 12 mM

Prelevati 300 μ L dei 5ml di risospensione in tampone acetato 0,3 M a pH 3,6, si è provveduto all'aggiunta dell'agente EDTA (acido etilendiaminotetracetico) in tampone acetato 0,1 M a pH 4,5 fino al volume di 3 ml. Si sono aggiunti 125 μ L di soluzione di DTDP e attesi 5 minuti a 20°C prima della filtrazione a 0,45 μ m.

È stata misurata l'assorbanza del surnatante a 324 nm; i dati risultanti sono stati espressi in funzione di una retta di calibrazione tarata su glutatione in tampone acetato con EDTA a 0,65 µmol/l.

La determinazione dei polisaccaridi ha previsto l'impiego dei seguenti reattivi:

- Etanolo assoluto o anidro (100%);
- Fenolo 80% p/p;
- Acido solforico concentrato (98%);

Prelevati 100 µl di vino si è provveduto all'aggiunta di 500 µl di etanolo assoluto. Dopo 18h a 20°C si è operata una centrifugazione a 1800rpm per 30'. Il surnatante è stato eliminato ed il pellet di particolato rappresentato da polisaccaridi è stato risospeso in 1 ml di etanolo assoluto ripetendo la centrifugazione e ripetendo sul precipitato la medesima operazione. Il prodotto organico così ottenuto è stato diluito in acqua milliQ con aggiunta di 25 µl di fenolo all'80 % p/p e 2,5 ml di acido solforico al 98%.

Dopo 30 minuti a 20°C è stata eseguita la lettura spettrofotometrica a 490 nm con cuvetta da 0,5cm con retta di taratura di soluzione acquosa di glucosio a 100 mg/l.

Tutti i dati ottenuti sono stati elaborati statisticamente con Statsoft 8 (Tulsa Oklahoma, USA) per l'analisi di correlazione, della varianza con *p level* < 0,05 e dei componenti principali.

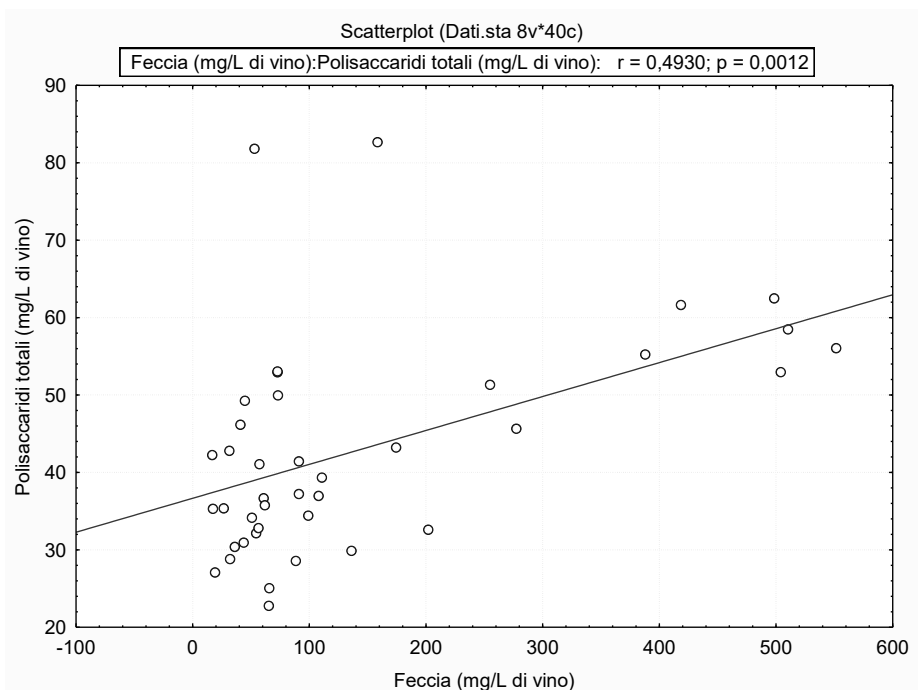
1.2.3 Risultati e discussione

Per la rappresentanza campionaria analizzata si può asserire come sussista una proporzionalità diretta e positiva tra la quantità di feccia e la quantità di polisaccaridi presenti nel mezzo, e contemporaneamente vi sia una correlazione indiretta con la presenza di gruppi tiolici liberi.

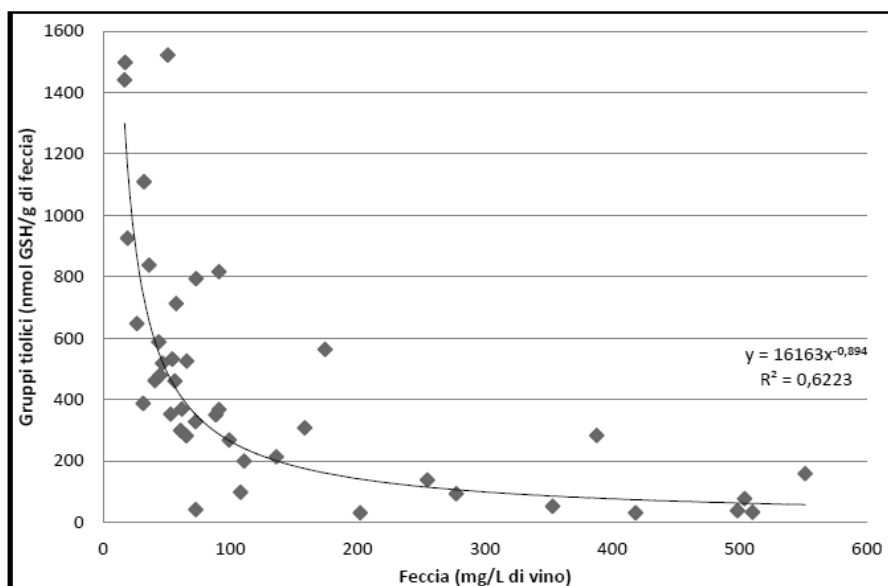
Si percepisce un andamento che caratterizza una riduzione dei gruppi -SH liberi pur mancando una validazione statistica.

I campioni del Franciacorta si separano dai Proseccchi Colfondo per un significativo maggiore contenuto di lieviti e ciò potrebbe essere ricondotto alla maggiore pressione e quindi rifermentazione che caratterizza il metodo classico.

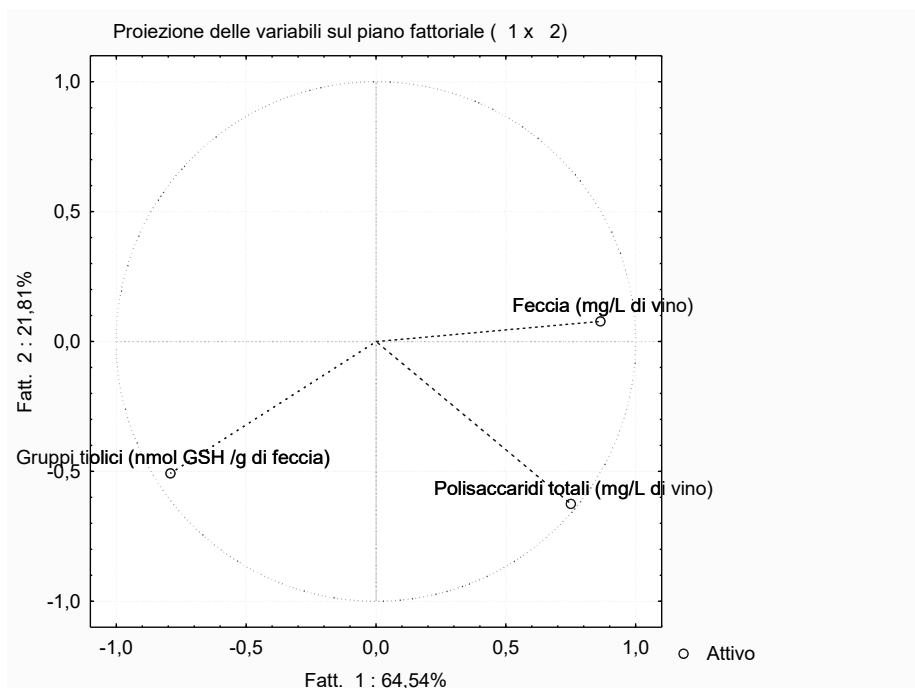
L'analisi della varianza con la produzione di box plot espressi in base alla mediana e alla media dei dati standard non correla la riduzione dei tre parametri con le annate. Statisticamente non sussiste un effetto annata.



Graf. 75 – Dispersione delle variabili quantità di polisaccaridi e quantità di feccia.



Graf. 76 – Dispersione delle variabili quantità di gruppi tiolici e quantità di feccia.



Graf. 77 – Proiezione delle variabili quantità di gruppi tiolici, quantità di polisaccaridi e quantità di feccia sul piano fattoriale.

1.2.4 Conclusioni

Necessariamente i vini che rifermentano in bottiglia presentano lieviti in lisi durante l'affinamento. Tale fattore implica una serie di effetti chimici e sensoriali.

È stato notato come ad una maggiore quantità di feccia presente in bottiglia corrisponda una maggiore cessione di polisaccaridi nel mezzo.

Ad una maggiore presenza di feccia in bottiglia non corrisponde una maggiore presenza di gruppi tiolici bensì viene ipotizzata una correlazione negativa.

Si pongono di fatto dei quesiti tesi a spiegare quali siano i comportamenti antiossidativi riconducibili alla feccia e di conseguenza quali siano i fattori di stress ossidativo della stessa, ossia i limiti oltre i quali la capacità riducente di tampone e resilienza ossido riduttiva dei lieviti in lisi non garantisca più una evoluzione positiva del vino ma comprometta le sue qualità percepite.

Quanta parte della capacità riducente della feccia è dovuta alla quantità di polifenoli del vino assorbiti dai lieviti che, una volta completato l'esaurimento degli zuccheri, rilasciano con la lisi producendo un effetto antiossidante potrebbe essere il primo di questi quesiti.

Altro ambito di indagine è il ruolo della matrice lipidica che durante la lisi libera steroli che ossidando sequestra di fatto ossigeno.

Le correlazioni con la pressione, e dunque le quantità di glucosio al tiraggio, e le caratteristiche dimensionali e genetiche dei diversi ceppi di lievito possono rappresentare altre variabili utili a completare la comprensione dei fenomeni evolutivi dei vini effervescenti in bottiglia.

Tutti questi quesiti portano inevitabilmente a riassumere poi sensorialmente quali viatici tecnici e tecnologici siano validamente percorribili al fine di correlare le dinamiche idrolitiche e litiche ai più apprezzabili profili organolettici possibili dei vini al consumo evitando pericolose e deprimenti riduzioni.

1.3 Caratterizzazione di vini del Conegliano Valdobbiadene ottenuti da fermentazioni con lieviti indigeni

La produzione di vino prevede obbligatoriamente una fermentazione alcolica condotta da lieviti che può essere discontinua, producendo lotti, oppure continua. Nel caso di vini spumanti le fermentazioni sono due.

Nel mosto ottenuto da vinificazione in ossidazione, i lieviti, trovandosi in ambiente areato, respirano lo zucchero producendo molta energia. Questa viene impiegata per l'accrescimento cellulare, lo sviluppo e la conseguente moltiplicazione. Di norma in due ore la popolazione si moltiplica. Consumato l'ossigeno l'ambiente diviene anaerobico e i lieviti devono adattarsi a fermentare per continuare a perseguire l'obiettivo biologico di perpetuazione della specie seppur con ridotta efficienza energetica.

Ad oggi l'enologia moderna ha consolidato la selezione e l'impiego di ceppi di lievito altamente performanti in termini tecnologici e assolutamente ripetibili.

Con l'impiego di lieviti selezionati si mantiene in quiescenza la popolazione dei lieviti apiculati del genere *Hanseniaspora* a favore del genere *Saccharomyces* per questioni edafiche.

I lieviti di *Saccharomyces cerevisiae* si caratterizzano per un elevato potere alcoligeno e vigore fermentativo con risultati costanti e forte limitazione di composti deprimenti la qualità dei vini (acido acetico, acetaldeide, acido chetoglutarico, etc.).

Tali ambiziosi risultati hanno però di fatto ridotto quelle sottili differenze proprie di ogni singola produzione territoriale specifica e qualificata.

Ecco come negli ultimi anni, grazie alle nuove conoscenze microbiologiche, genetiche, ecologiche, tecnologiche ed analitiche, si sono accesi dei percorsi applicativi di sviluppo e impiego di lieviti indigeni soprattutto nella produzione di vini ad alto valore aggiunto (Ciani e Maccarelli, 2000).

Logicamente maggiore è il valore delle produzioni in gioco, maggiore deve essere la garanzia di perseguire quegli standard analitici e sensoriali del prodotto finito attesi.

L'impiego dei lieviti indigeni in enologia può oggi garantire una maggiore identità dei vini per reale aderenza organica all'ecosistema di origine della materia senza compromettere gli standard organolettici dei vini, fattore quest'ultimo che aveva fatto superare gli starter indigeni da parte delle colture selezionate.

Oggi giorno tale aspetto può risultare un'elemento fortemente caratterizzante l'integralità e l'identità delle produzioni a patto che l'aspetto qualitativo del prodotto finito non ne venga depresso.

Per fare ciò è necessaria la definizione di un protocollo di avviamento delle colture indigene in grado di garantire il perseguimento degli obiettivi enologici e non l'abbandono inconsapevole ai fenomeni naturali casuali.

Il potenziale naturale di qualsiasi tessuto organico da trasformare, e tanto più dei microrganismi nativi, deve essere ponderato e contestualizzato in maniera assolutamente relativistica; e' noto infatti quali siano anzitutto i fattori di crescita e stress metabolico e catabolico dei funghi unicellulari saccaromiceti, come quali siano i fattori predisponenti il loro attecchimento e la conseguente crescita.

I lieviti responsabili della fermentazione alcolica sono gli attori protagonisti della fluida metamorfosi biochimica compositiva della qualità organica e inorganica della materia prima, dalle definizioni delle frazioni aromatiche a quelle presunte di sapidità e sapore dei vini.

L'individuazione dei vigneti adatti a dare uve in grado di fermentare profittevolmente con i lieviti indigeni, deve transitare attraverso l'interpretazione dell'ecosistema prima e dell'annata poi.

E' infatti usuale ottenere performance e risultati molto diversi dalle stesse uve del medesimo vigneto in funzione dell'andamento pluviometrico, igrometrico e parassitario della stagione vegeto-produttiva in corso.

Si ritiene sensato e opportuno percorrere la produzione di vini integrali se si rientra nelle seguenti specifiche:

- Vigneto tendenzialmente fresco, inerbito, con siepi o boschi perimetrali, senza diserbi, con elevata biodiversità (sovescio, compost, ecc);
- Suoli tendenzialmente umidi; nel caso di suoli secchi e drenanti e' necessario accumulare una piovosità nel mese antecedente la raccolta di almeno 60mm;
- Uve in perfetto stato sanitario, senza presenza di muffe, marciumi, guasto o ferite da grandine o meteo anomalo (scottature, colpi d'unghia, ecc.);
- Uve pulite con assenza assoluta di residui di fungicidi con tempi carenza doppi rispetto ai riferimenti di etichetta e di legge; a tal riguardo e' indispensabile, sia nei vigneti biologici che in quelli integrati, una piovosità cumulata nei 30gg antecedenti la raccolta di almeno 30mm.

1.3.1 Scopo del lavoro

Definire ed applicare un protocollo efficace di produzione di una coltura starter indigena impiegabile nella produzione di vini del Conegliano Valdobbiadene per caratterizzazione e differenziazione vini effervescenti di qualità è stato l'obiettivo del piano sperimentale.

L'impiego enologico di popolazioni di lieviti naturalmente presenti nei vigneti di produzione delle uve potrebbe contribuire ad una maggiore qualificazione e definizione sensoriale del vino finito.

Contemporaneamente il mancato utilizzo di colture microbiologiche commerciali selezionate esclude il rischio di similitudine o sovrapposizione di profili sensoriali di vini della medesima varietà ma di origini diverse.

1.3.2 Materiali e metodi

Il 12, 17 e 22 settembre 2015, in conclusione di una annata mite a tratti calda con sommatorie termiche anticipate e precipitazioni inferiori alla media di 1250mm/anno, l'uva bianca della varietà di Vitis vinifera Glera tonda clone Esav10 di tre diversi vigneti produttivi del territorio collinare Conegliano Valdobbiadene Docg è stata utilizzata per la produzione delle colture starter indigene per la fermentazione dei mosti dei rispettivi vigneti vinificati in bianco in ossidazione.

Si riporta l'elenco dell'impianto sperimentale:

Tesi 1- Vigneto Docg nr.1 - R.A. indigeno

Tesi 2- Vigneto Docg nr.1 - R.A. selezionato

Tesi 3- Vigneto Docg nr.2 - R.R. indigeno

Tesi 4- Vigneto Docg nr.2 - R.R. selezionato

Tesi 5- Vigneto Docg nr.3 - R.C. indigeno

Tesi 6- Vigneto Docg nr.3 - R.C. selezionato

La raccolta delle uve destinate alla produzione del lievito indigeno è avvenuta 4gg prima della piena maturazione tecnologica considerata per la vendemmia (160gr/l di zuccheri, 6gr/l Acidità Totale, 3,30pH). Tale breve anticipo non è stato considerato significativo per l'areale ed il prodotto nell'annata di prova. Tutte le tesi indigene hanno previsto un confronto in parallelo con del lievito selezionato presente in commercio e considerato di riferimento per l'areale ed il prodotto.

La vendemmia manuale dell'aliquota di uve destinata alla produzione dello starter indigeno è stata una cernita dei grappoli sani privi di marciumi, con maggiore pruina, in condizioni di ombreggiamento e quindi al riparo dalla radiazione solare diretta, in ragione dell'1% in peso rispetto alla massa finale da inoculare.

La vendemmia manuale alla rinfusa dei vigneti è avvenuta 4gg dopo la raccolta delle uve destinate alla produzione del lievito indigeno.

Sono stati ottenuti dunque 6 diversi lotti, 3 coppie indigeno vs selezionato, in scala reale di lavorazione di cantina con volumi da 2500l a 12000l.

L'ammestramento di uve intere pompate in pressa ha previsto una rapida estrazione dello sgrondo e del mosto fiore all'aria che è stato abbattuto termicamente a 14°C e dosato di 1gr/hl di enzima pectolitico commerciale

Novo e a serbatoio colmo dosato di 3gr/hl di potassio metabisolfito cristallino.

A 18 ore dall'ammostamento, dopo 16h di decantazione statica, il surnatante limpido ottenuto dalla spremitura delle uve dei tre vigneti è stato frazionato in due aliquote ciascuna in serbatoi di acciaio inox ed è stato inoculato con i due starter, indigeno e selezionato preparati secondo i seguenti protocolli.

PROTOCOLLO DI PRODUZIONE DELLO STARTER INDIGENO

Matrice	Fase	Tipo di Intervento	Note
UVA	4gg PRIMA DELLA VENEDE MMIA	Raccolta manuale	Al mattino; Qualità' : scegliere le uve piu' mature e sane della parete all'ombra. Quantità' : raccogliere 1% in peso della massa da vinificare.
UVA	PREPARA ZIONE	Diraspapigiatura manuale	Introdurre 3/4 delle uve nel contenitore pulito ed asciutto, separando i rachidi e pigiando manualmente gli acini. Il quarto rimanente stoccarlo in frigo. Il contenitore una volta chiuso deve garantire un minimo spazio di testa.
MOSTO- UVA	PREPARA ZIONE	Sanificazione 1	Ammalgamare 0,1gr/kg di Metabisolfito di Potassio e 0,5gr/kg di Acido Tartarico . Monitorare la temperatura che deve essere compresa tra 18 e 20°C.
MOSTO- UVA	PREPARA ZIONE	Riposo	Conservare al buio e al coperto per 24 h.
MOSTO- UVA	PREPARA ZIONE	Sanificazione 2	Per i Bianchi che non devono subire FML introdurre in rimescolamento 1gr di lisozima ogni kg di uva diraspata e pigiata.
MOSTO- UVA	PREPARA ZIONE	Diluizione con Mosto	Introdurre solo il mosto appena estratto dal quarto delle uve stoccate in frigo. Verificare che la temperatura sia sempre compresi tra i 16 ed i 22°C.
MOSTO- UVA	PREPARA ZIONE	Alimentazione	Ammalgamare 3gr di Superstart ogni kg di uva raccolta. Monitorare la temperatura che deve essere compresa tra 18 e 20°C.
MOSTO- UVA	PREPARA ZIONE	Riposo	Conservare al buio e al coperto per 24 h.
MOSTO	PREPARA ZIONE	Separazione solido/liquido	Procedere al setacciamento dell'ammostato di modo da separare la frazione solida, che va spremuta sofficemente, dalla liquida, che va stoccata nel nuovo contenitore. Utilizzare un contenitore che garantisca un ridotto spazio di testa.

PIEDE	PREPARAZIONE	Riposo	Attendere 24h al chiuso in luogo pulito, asciutto, al buio. Degustare il mosto integrale per avvertire eventuali sentori sgradevoli e lo sviluppo di anidride carbonica. (note lattiche, acetiche, di ammuffito o terroso sottointendono l'abbandono della prova). Monitorare la temperatura.
PIEDE	PREPARAZIONE	Pulizia e Nutrizione	Separare la frazione grossolana emulsionata e aggiungere 1gr/l di Superstart
PIEDE	PREPARAZIONE	Diluizione con Mosto	il primo mosto fiore, ad esclusione della testa, ottenuto dalla spremitura delle uve del medesimo vigneto, utilizzarlo in rapporto 1:1 per diluire il piede.
PIEDE	INOCULO	Rimontaggio	una volta vendemmiato, decantato staticamente e separato il sovracchiario, e' possibile introdurre il piede integrale.

N.B. 1 : assicurarsi che tutte le eventuali correzioni di zuccheri ed acidita'da apportare alla massa di mosto o di mosto-uva avvengano prima dell'introduzione del piede.

N.B. 2 : assicurarsi che i livelli di APA del mosto da fermentare siano nell'intorno di 200mg/l per i Bianchi e di 240mg/l per i Rossi che dovranno affrontare FML.

Se tali livelli non sono soddisfatti naturalmente si dovra' ragionare sulla strategia nutritiva proposta da ogni singola procedura.

N.B. 3 : monitorare puntualmente le temperature; mai nel corso della vita del mosto e mosto-vino si dovra' uscire dal range di 18-20°C per i Bianchi e 20-26°C per i Rossi.

N.B. 4 : per i mosti Bianchi si accettano torbidita' comprese tra 100 e 120 NTU

PROTOCOLLO DI PRODUZIONE DELLO STARTER SELEZIONATO

Matrice	Fase	Tipo di Intervento	Note
ACQUA	PREPARAZIONE	Riscaldamento a 45°C	<u>Qualita'</u> : potabile con basso contenuto in Cloro: meglio se Sorgiva anche se calcarea. <u>Quantita'</u> : 10 volte il peso del LSA necessario, a sua volta pari a 15gr/hl di mosto bianco da fermentare.
ACQUA	PREPARAZIONE	Dispersione Attivante	Per bianchi 15gr di Superstart Laffort / hl di mosto da fermentare. Mescolare delicatamente l'acqua con utensile alimentare in senso orario prima, vorticosamente al contrario poi, alternando ripetutamente; attenzione alla formazione di grumi. Aggiungere 4gr di acido tartarico / l acqua piede.
ACQUA	PREPARAZIONE	Diluizione con Mosto 1	Introdurre 100ml di mosto limpido (attenzione solfiti) / l di acqua Verificare che la temperatura finale sia a 38°C.

ACQUA	PREPARAZIONE	Dispersione Lievito S.A. Saccharomyces cerevisiae Ceppo CGC62 Le Claire	Lenta introduzione in ondeggiamento senza la produzione di grumi e senza agitare troppo vigorosamente la massa.
PIEDE	PREPARAZIONE	Riposo	Attendere 10 min. in luogo pulito, asciutto, al riparo dalla luce.
PIEDE	PREPARAZIONE	Diluizione con Mosto 2	Introdurre 200ml di mosto limpido (attenzione solfiti) / l di piede. Verificare che i salti di temperatura siano sempre compresi entro i 7°C.
PIEDE	PREPARAZIONE	Riposo	Attendere 10 min. in luogo pulito, asciutto, al riparo dalla luce.
PIEDE	PREPARAZIONE	Bonifica	Aggiungere 10gr di Lisozima ogni 100gr di LSA utilizzato. Mantenere in leggera agitazione con utensile alimentare sino al completo scioglimento del prodotto.
PIEDE	PREPARAZIONE	Riposo	Attendere 20 min. in luogo pulito, asciutto, al riparo dalla luce.
PIEDE	PREPARAZIONE	Diluizione con Mosto 3	Introdurre mosto limpido (attenzione solfiti) sino a raddoppiare il volume del piede. Verificare che il salto di temperatura sia compreso entro i 10°C. Rimescolare delicatamente con utensile alimentare.
PIEDE	PREPARAZIONE	Riposo	Attendere 20 min. in luogo pulito, asciutto, al riparo dalla luce.
PIEDE	PREPARAZIONE	Bonifica	Aggiungere 10gr di Cellulosa ogni 100gr di LSA utilizzato. Mantenere in leggera agitazione con utensile alimentare sino al completo dissolvimento del prodotto.
PIEDE	PREPARAZIONE	Diluizione con Mosto 4	Introdurre mosto limpido (attenzione solfiti) sino a decuplicare il volume del piede. Verificare che il salto di temperatura sia compreso entro i 10°C. Rimescolare delicatamente con utensile alimentare.
PIEDE	INOCULO	Rimontaggio	Per i Bianchi introdurre il piede in friggitura nella massa all'atto della separazione del sovracchiario dalle fecce, una volta completata la decantazione statica. Per i Rossi introdurre sulla massa dopo 90 min.

N.B. 1 : assicurarsi che tutte le eventuali correzioni di zuccheri ed acidita'da apportare alla massa di mosto o di mosto-uva avvengano prima dell'introduzione del piede.

N.B. 2 : assicurarsi che i livelli di APA del mosto da fermentare siano nell'intorno di 200mg/l per i Bianchi e di 240mg/l per i Rossi che dovranno affrontare FML.

Se tali livelli non sono soddisfatti naturalmente si dovra' ragionare sulla strategia nutritiva proposta da ogni singola procedura.

N.B. 3 : assicurarsi che tutte le eventuali residualita' di anticrittogamici sulle uve siano tendenti allo zero; nel caso in cui non ci fosse tale certezza e' opportuno intervenire nella chiarifica dei mosti bianchi con 10gr/hl di bentonite farmaceutica e 5gr/hl di carbone vegetale. (caso di trattamenti con p.a. contatticidi non dilavati)

In tal caso si ritiene opportuno aumentare a 20gr/hl la dose di LSA da impiegare.

N.B. 4 : nel caso di miscele di diversi ceppi di LSA e' necessario procedere con reidratazioni separate, assemblandoli poi all'atto dell'inoculo.

N.B. 5 : per i mosti Bianchi si accettano torbidita' comprese tra 100 e 120 NTU

Le prime fermentazioni sono avvenute in serbatoi di acciaio inox aisi 304 colmi con controllo termico tarato a 17°C. Sono stati introdotti attivanti organici e vitamina B1 a norma di legge ad inizio fermentazione e fosfato ammonico dopo la metà fermentazione con dosaggi di 15gr/hl. Quattro travasi sono stati necessari al termine della fermentazione lenta per separare le fecce grossolane ed evitare insorgenze di sentori di ridotto imputabili ad H₂S. Un intervento di stabilizzazione proteica con bentonite farmaceutica a 10gr/hl preventivamente idratata 1:10 ed omogeneizzata con tubo venturi in rimontaggio chiuso ed una filtrazione ad alluvionaggio continuo con farina fossile K3 Enartis hanno completato l'affinamento e preparato i vini base spumante alla successiva fase di presa di spuma.

I diversi lotti sono stati valutati durante e al termine della prima fermentazione, analiticamente, microbiologicamente e sensorialmente; poi rifermentati in primavera sia in bottiglia che in microautoclavi da 30l in scala sperimentale per simulare la presa di spuma con metodo martinotti, e quindi rianalizzati.

I processi di presa di spuma hanno previsto l'impiego del ceppo selezionato EC1118 (Lallemand) a 10gr/hl noto nella spumantistica per la sua neutralità su tutte le tesi. È stato prodotto il piede di rifermentazione a 20°C con il supporto di 10gr/l di un attivante di reidratazione (GoFerm Lallemand), in ragione di 3lt di volume all'inoculo per le microautoclavi del (CIRVE) dell'Università degli Studi di Padova a Conegliano caricate con 26l di vino base. Il dosaggio di saccarosio cristallino da canna da zucchero raffinato è stato di 30gr/l per le microautoclavi, quantità utile al raggiungimento di una pressione di 5,5bar con residuo zuccherino di 6gr/l (categoria brut). All'inoculo sono stati introdotti anche 10gr/hl di attivante organo-minerale (Fermaid E Lallemand). La prima sovrappressione di 0,5bar a 20°C è stata sfiatata come da prassi operativa del metodo al fine di allontanare quei composti volatili dal profilo ossidato propri dell'avvio della rifermentazione e della soluzione di saccarosio. La temperatura è stata ridotta dai 18°C iniziali post-sfiato ai 14°C finali prima dell'abbattimento termico a 2°C. L'incremento giornaliero di pressione impostato da protocollo è stato di 0,2bar. Il processo di rifermentazione si è completato al 29° giorno. Si è rispettato un periodo di 4gg con batonage giornaliero di 2 minuti a mezzo agitatore elettrico ad elica interno prima dell'introduzione di 10gr/hl di bitartrato di potassio utile alla stabilizzazione tartarica. Dopo altri 4gg a -2°C si è solfitato a 20mg/l di anidride solforosa libera, microfiltrato con housing a

tre stadi con finale a 0,45micron, corretto con micro dose di rame solfato pentaidrato a 0,06gr/hl e imbottigliato isobaricamente.

La rifermentazione in bottiglia dei 28l di vino base rimanenti è avvenuta secondo due diverse destinazioni: la prima metà è stata dosata con 12gr/l di saccarosio, utili al raggiungimento dei 3bar, la seconda con 22gr/l di saccarosio tuili alla produzione di 5,5bar senza prevedere ovviamente residuo zuccherino. La rifermentazione ha previsto l'introduzione al tiraggio di 10gr/hl di attivante organo-minerale (Fermaid E Lallemand), 0,06gr/hl di rame solfato pentaidrato e del piede di rifermentazione prodotto con 3gr/hl del ceppo selezionato EC1118 (Lallemand). La temperatura di conservazione delle bottiglie è stata compresa tra 12 e 14°C.

Prova	Microautoclave 6bar/6gr/L zuccheri	Bottiglia 3bar 0gr/L zuccheri	Bottiglia 5,5bar 0gr/L zuccheri
Tesi 1- Vigneto Docg nr.1 - R.A. indigeno	26L pari a 34bott.x0.75L	14L pari a 18bott.x0.75L	14L pari a 18bott.x0.75L
Tesi 2- Vigneto Docg nr.1 - R.A.selezionato	26L pari a 34bott.x0.75L	14L pari a 18bott.x0.75L	14L pari a 18bott.x0.75L
Tesi 3- Vigneto Docg nr.2 - R.R. indigeno	26L pari a 34bott.x0.75L	14L pari a 18bott.x0.75L	14L pari a 18bott.x0.75L
Tesi 4- Vigneto Docg nr.2 - R.R.selezionato	26L pari a 34bott.x0.75L	14L pari a 18bott.x0.75L	14L pari a 18bott.x0.75L
Tesi 5- Vigneto Docg nr.3 - R.C. indigeno	26L pari a 34bott.x0.75L	14L pari a 18bott.x0.75L	14L pari a 18bott.x0.75L

Tab. 7 – Dettaglio delle prove di rifermentazione.

La determinazione dei dati analitici di interesse enologico è avvenuta secondo i metodi ufficiali riportati in Gazzetta Ufficiale (GUCE 1990) con unica esclusione dell'azoto ammoniacale che ha previsto il metodo Zoecklein e Fugelsang, 2002.

L'analisi della frazione aromatica è stata condotta con estrazione a mezzo SPME-GC-MS con fibra trifasica Supelco da 2cm, 40°C di temperatura di campionamento per 15minuti.

Sistema gascromatografico Agilent Technologies Italia S.p.A. (Cernusco sul Naviglio, MI, Italia) con auto campionatore (AS Agilent PAL RSI 85), gascromatografo (GC Agilent 7890B) a due colonne di 30 m per 0,25 mm di lume interno (DB-5MS e VF-WAX con spessore di 0.5 µm) e uno spettrometro di massa (MS Agilent 5977A) a sorgente a impatto elettronico e

analizzatore a quadrupolo. Le condizioni applicate sono state quelle di isoterma a 40° C per 5 minuti; incremento sino a 240°C a 4°C/min con isoterma finale di 10 minuti. Elio come carrier a 1ml/min e iniettore a 250°C. Iniezione splitless in colonna VF-WAX, transfer line 280° C, sorgente a 175° e quadrupolo a 150° C.

L'intervallo di scansione di m/z 30-350 ha permesso l'acquisizione dei picchi che sono stati identificati con la libreria in dotazione e con confronto con bibliografico on line <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Il software Agilent MassHunter Qualitative Analysis B.06.00 ha permesso la valutazione dei picchi a cui è seguita l'elaborazione statistica.

L'analisi microbiologica tesa alla qualificazione e quantificazione dei lieviti responsabili delle fermentazioni indigene si è strutturata attraverso la conta e l'isolamento delle colonie con semina su piastra con terreno WLN agar medium (Oxoid, MI) e incubazione per 48h a 30°C. Successivamente le diverse colonie sono state isolate e strisciate su AM (Malt Extract Agar).

Al fine di estrarre il DNA si è proceduto con la sospensione di ogni colonia in 300 µL di Breaking Buffer (2% Triton X 100, 1% SDS, 100mM NaCl, 10 mM Tris HCl [pH 8], 1 mM EDTA [pH 8]), 300 µL di fenolo-cloroformio-alcolisoamilico (Sigma), con rapporto 25:24:1 e 300 µL di TE (10 mM TRIS, 1 mM EDTA pH 7,6) prima di operare la centrifugazione a 13.000 rpm per 10 minuti. Il surnatante è stato disidratato con etanolo assoluto a -20°C e ricentrifugato con le medesime condizioni sperimentali pregresse. Il pellet cellulare è stato quindi essiccato a 37° per 18ore, reidratato con acqua milliQ ed epurato dall'RNA con enzima specifico. Tutti i campioni sono stati standardizzati al fine di disporre della medesima concentrazione di 100 ng/µL. L'analisi molecolare degli acidi nucleici RAPD-PCR è stata effettuata per evidenziare la diversità tra lieviti ed è stata condotta tramite la miscelazione del DNA estratto con Taq-polimerasi, nucleotidi (dNTPs), primer M13, buffer di reazione, ioni Mg^{2+} e acqua deionizzata sterile prima della PCR in termociclatore con denaturazione iniziale a 95°C per 2 minuti e 40 cicli di amplificazione a 4 passaggi e successiva corsa elettroforetica a 120 V per 4 ore e colorazione del gel. Il Software Gel Compare 4.1 (Applied Maths, USA) è stato impiegato per l'analisi dei profili.

L'analisi sensoriale è stata articolata su tre livelli:

1- il primo orientato alla determinazione di eventuali differenze tra la base spumante indigena e la base spumante prodotta con lievito selezionato durante la fase di affinamento invernale, con scheda a punti con descrittori a intensità relativa su scala strutturata 0-10 con panel di Enologi addestrati presso l'aula di analisi sensoriale del CIRVE, Unipd a Conegliano;

2- il secondo orientato alla determinazione di eventuali preferenze tra i vini effervescenti, post presa di spuma, prodotti con base indigena e con base selezionata durante la primavera successiva, con scheda di preferenza con panel esteso di consumatori esperti;

3- il terzo orientato alla determinazione di eventuali preferenze tra i vini effervescenti prodotti con base indigena e con base selezionata durante il periodo estivo, con scheda di preferenza con panel di Enologi addestrati presso l'aula di analisi sensoriale del CIRVE, Unipd a Conegliano;

Ne è seguita l'elaborazione statistica dei risultati.

1.3.3 Risultati e discussione

I mosti ottenuti dalla vendemmia dei tre vigneti oggetto di studio presentavano una dotazione di acidità fissa titolabile scarsa per l'obiettivo enologico, riscontrando in decantazione statica a freddo un dato di acidità fissa titolabile di 5-5,6gr/l ed un pH di 3,3-3,5 imputabile all'andamento meteo climatico estivo caldo e a tratti siccitoso; è stata operata una acidificazione di 100gr/hl con acido tartarico.

Le fermentazioni alcoliche dei mosti inoculati con starter indigeno e dei mosti inoculati con starter selezionato hanno palesato cinetiche pressoché sovrapponibili per decrementi di densità giornalieri.

L'analisi microbiologica ha sancito come durante la fermentazione alcolica tumultuosa in entrambi i mosti, l'inoculato con starter indigeno prodotto secondo protocollo e l'inoculato con starter selezionato prodotto secondo protocollo, sussista la compresenza di lieviti saccaromiceti e lieviti non saccaromiceti.

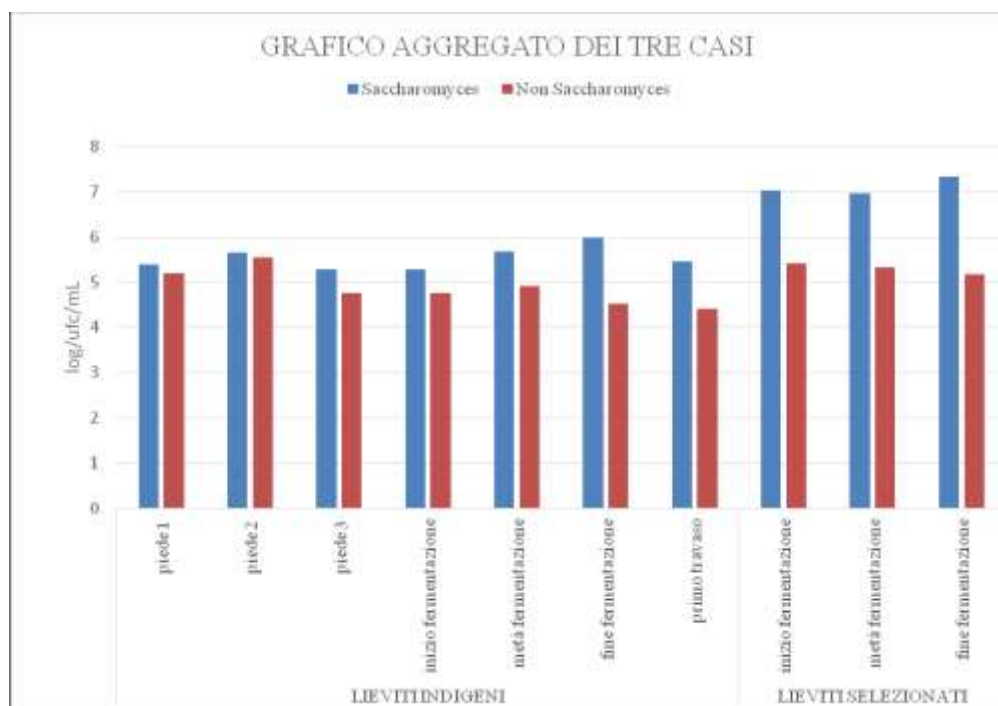
Le conte su piastra hanno palesato una tendenziale maggiore presenza di lieviti non *Saccharomyces* nei mosti inoculati con starter indigeno e ciò potrebbe essere indice di un diverso assetto fermentativo e quindi di produzione di composti interferenti e caratterizzanti organoletticamente i diversi vini.

I mosti con lieviti selezionati si sono caratterizzati per una minore popolazione di non *Saccharomyces*.

In entrambi i casi la concentrazione dei batteri è stata inferiore a 10ufc/ml, per cui sanitariamente entrambi i protocolli sono validati.

L'analisi dei cluster ha evidenziato come ceppi di lievito geneticamente simili fossero presenti sia nelle fermentazioni indigene che in quelle selezionate e ciò rappresenta probabilmente il limite operativo degli inquinamenti di cantina avendo fermentato i diversi mosti in serbatoi separati ma nei medesimi locali.

In un caso i ceppi fermentatori di un campione indigeno sono stati definiti diversi da tutti gli altri isolati.



Graf. 78 – Conte microbiche su piastra Petri cumulate dei tre campioni.

Si è notata una alternanza dei genotipi nel corso dell'avanzamento fermentativo e ciò era atteso per le diverse alcol tolleranze e maggiore capacità di colonizzazione.

Lo starter selezionato ha preso il sopravvento nel processo fermentativo in cui è stato impiegato.

L'albero filogenetico permette di definire come le fermentazioni indigena e selezionata siano state condotte da ceppi diversi.

Le analisi enologiche dei vini base spumante in affinamento non hanno dimostrato differenze tra i fermentati con starter indigeno e i fermentati con starter selezionato riportando valori di acidità volatile pressoché identici. Medesima considerazione per il potere alcoligeno ed i solfiti.

I profili aromatici analizzati collimano con le osservazioni relative alle presenze genetiche nei diversi mezzi. Diverse popolazioni di lieviti corrispondono a diversi profili aromatici. Si sono indagati esanolo, esil acetato, 2-metil-1-propanolo, alcol feniletilico, alcol isoamilico, 2-fenilacetato, isoamil acetato, benzen metanolo, benzaldeide, etil butirato, etil esanoato, etil ottanoato, etil decanoato, dietil succinato, etil 9-decanoato, etil dodecanoato, etil tetradecanoato.

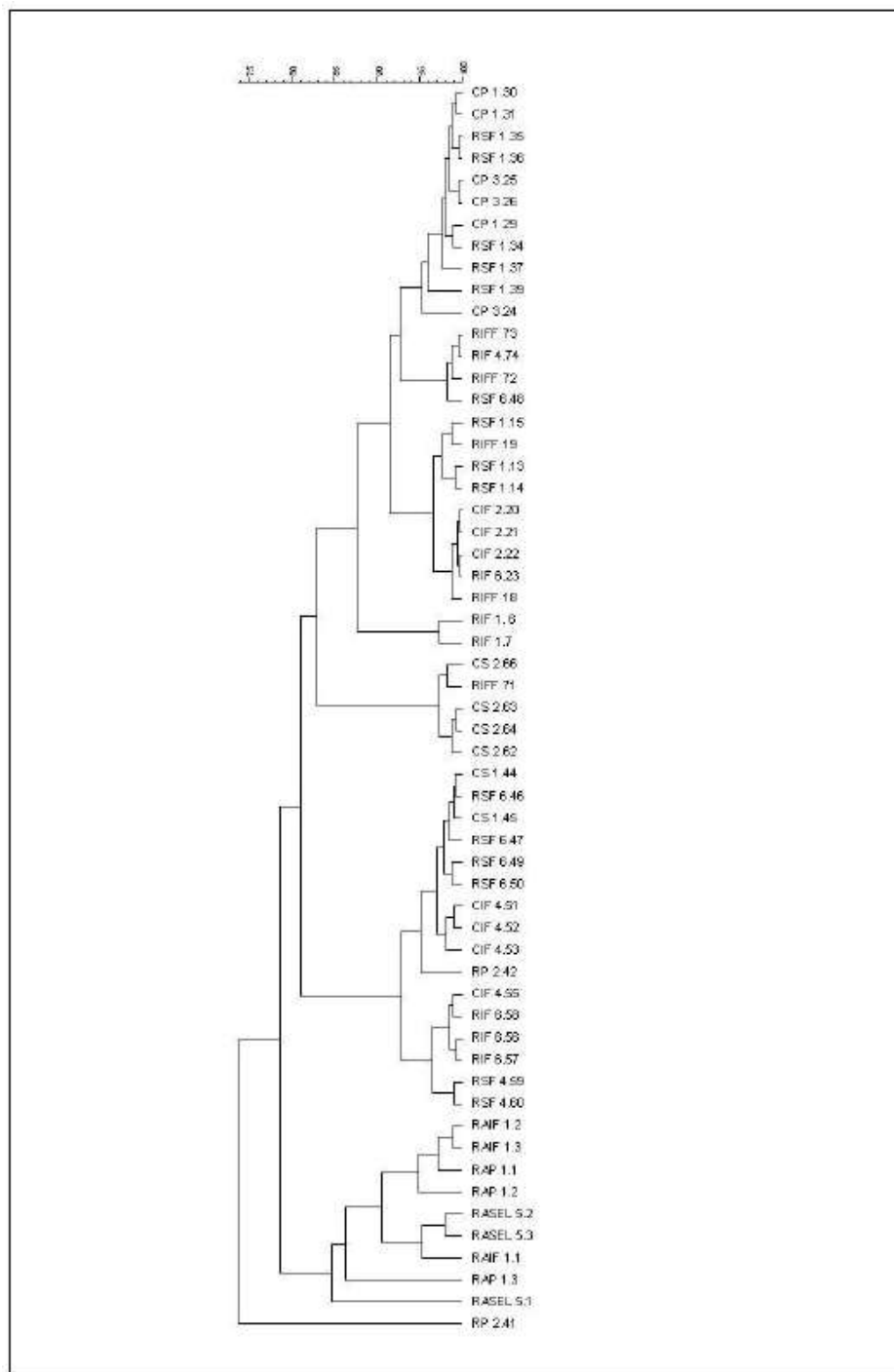
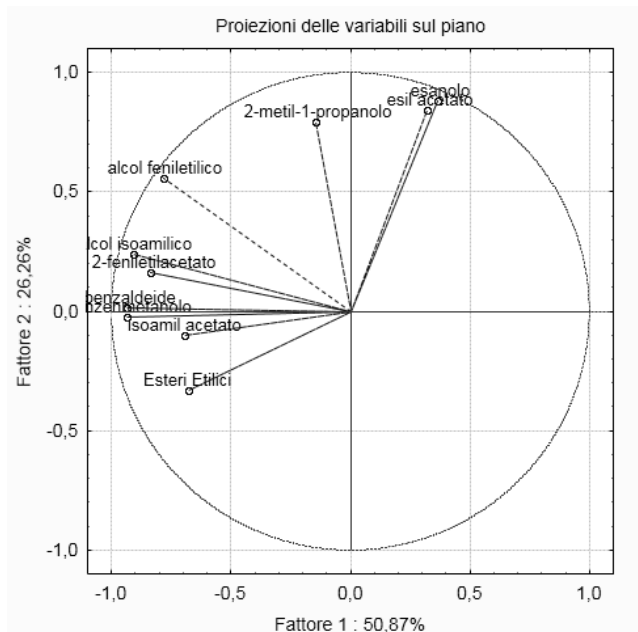


Fig. 49 – Analisi dei cluster dei profili RAPD dei ceppi isolati di *Saccharomyces* con coefficiente di correlazione “Pearson product-moment” elaborato da Coletti.

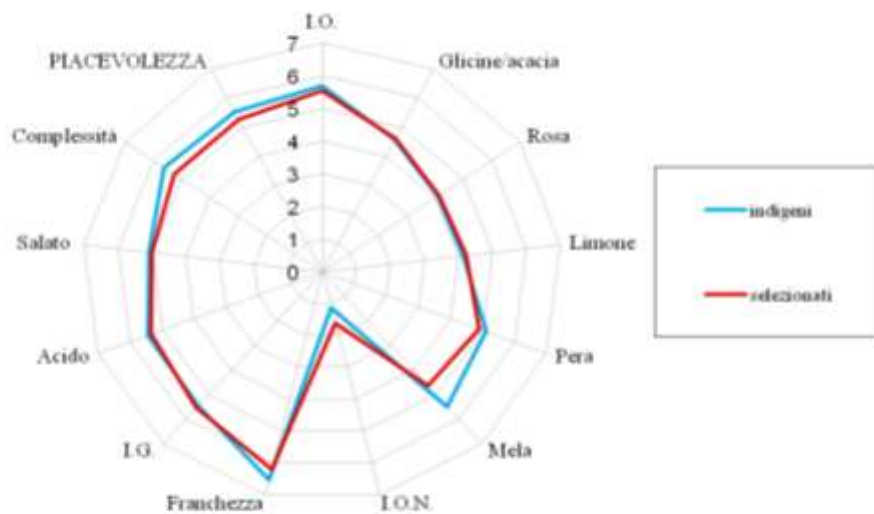
Prova	Alcol (%vol)	Ac.vol. (gr/l)	Ac.Tot. (gr/l)	pH	SO ₂ mol. (mg/l)	SO ₂ lib. (mg/l)	SO ₂ tot. (mg/l)
Tesi 1- Vigneto Docg nr.1 - R.A. indigeno	10,44	0,18	5,00	3,39	0,59	18,00	60,00
Tesi 2- Vigneto Docg nr.1 - R.A.selezionato	10,46	0,17	5,20	3,40	0,92	28,00	90,00
Tesi 3- Vigneto Docg nr.2 - R.R. indigeno	10,46	0,17	5,30	3,38	0,83	25,00	80,00
Tesi 4- Vigneto Docg nr.2 - R.R.selezionato	10,32	0,18	5,30	3,36	0,32	10,00	52,00
Tesi 5- Vigneto Docg nr.3 - R.C. indigeno	9,90	0,20	5,10	3,37	0,38	12,00	60,00
Tesi 6- Vigneto Docg nr.3 - R.C.selezionato	9,95	0,17	5,15	3,36	0,38	12,50	55,00

Tab. 8 – Analisi enologiche dei vini base spumante al primo travaso.

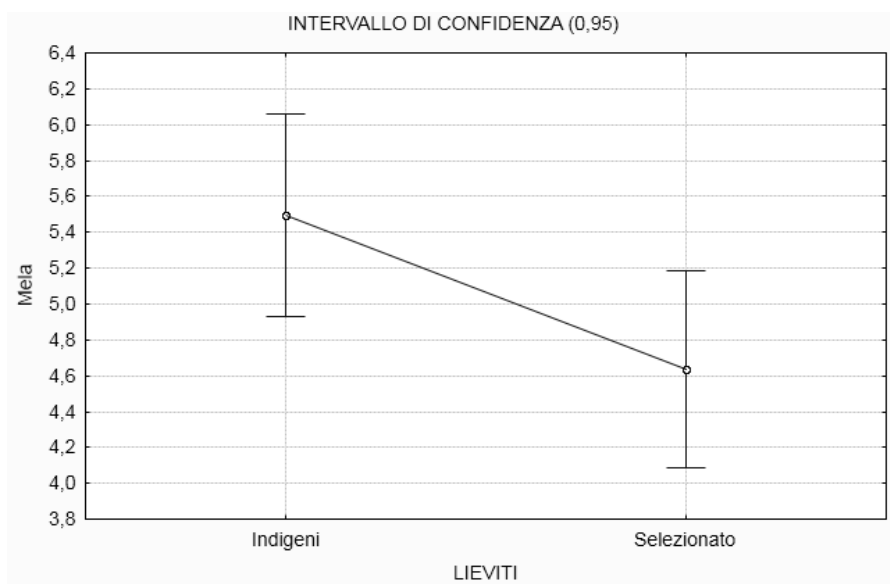
La rielaborazione statistica dei dati ottenuti dall’analisi sensoriale ha fatto emergere come sussista una differenza significativa per il descrittore “mela” a favore dei lieviti indigeni rispetto ai lieviti selezionati.



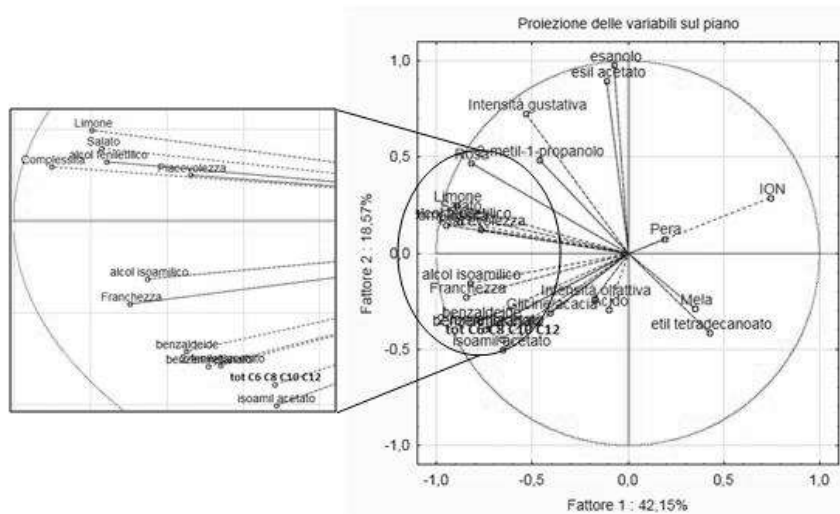
Graf. 79 – Proiezione degli aromi sul piano fattoriale.



Graf. 80 – Profilo sensoriale cumulato dei tre vini fermentati con lieviti indigeni e dei tre vini fermentati con lieviti selezionati.



Graf. 81- Intervallo di confidenza del totale delle valutazioni per il descrittore “mela”.



Graf. 82 – PCA risultati analisi aromi e analisi sensoriale sui vini base spumante; in blu i descrittori olfattivi, in nero i composti volatili

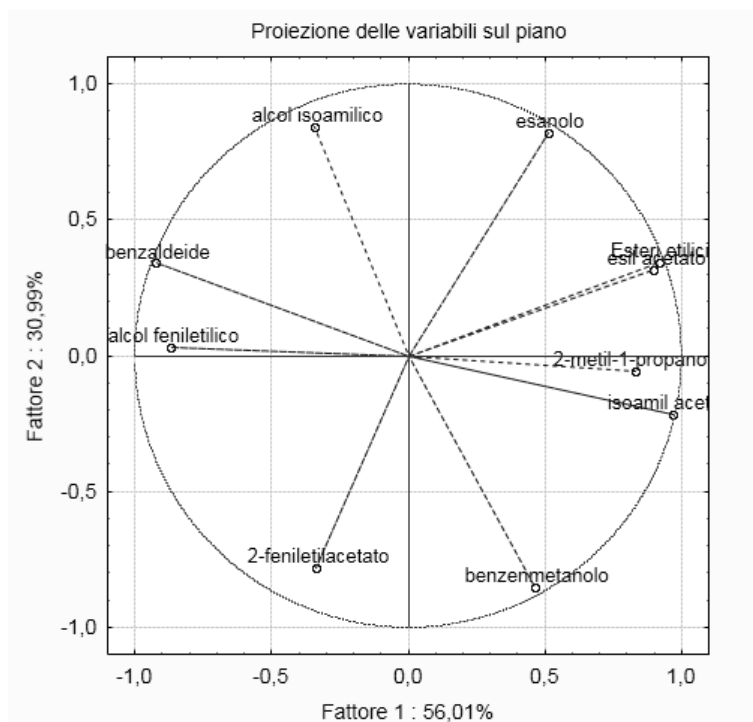
Una evidenza sperimentale emersa dall'aggregazione dei risultati dell'analisi sensoriale delle basi spumante con i risultati dell'analisi dei composti aromatici tramite PCA è stata quella della caratterizzazione dei vigneti di origine più che del lievito impiegato.

Le cinetiche fermentative durante la presa di spuma nelle microautoclavi sono state monitorate grazie ad un PLC e risultate paragonabili. Analiticamente si riportano i dati delle diverse tesi in cui si mantiene la proporzionalità dei dati di partenza. Viene meno la prova 6- Vigneto Docg nr.3 - R.C. selezionato a causa di un imprevisto operativo di cantina.

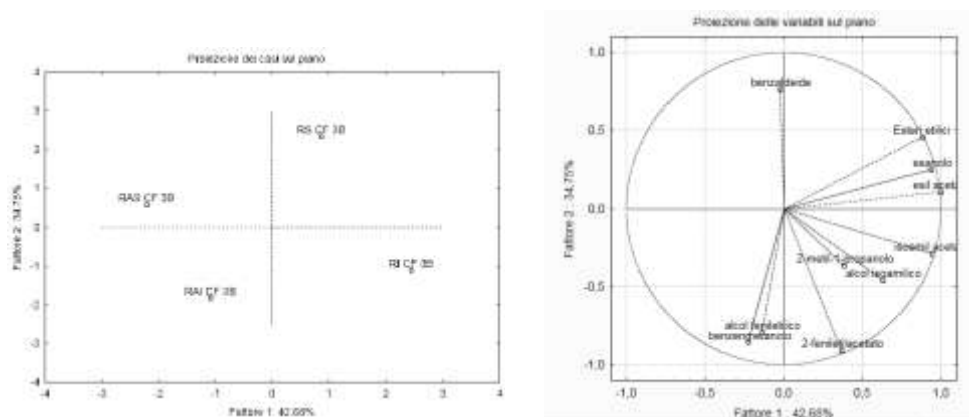
Prova	Alcol (%vol)	Zucc. (gr/l)	Ac.Tot. (gr/l)	pH	SO ₂ mol. (mg/l)	SO ₂ lib. (mg/l)	SO ₂ tot. (mg/l)
Tesi 1- Vigneto Docg nr.1 - R.A. indigeno	11,45	6,00	5,75	3,27	0,88	19,60	110,00
Tesi 2- Vigneto Docg nr.1 - R.A.selezionato	11,44	6,50	5,70	3,27	0,95	21,10	121,20
Tesi 3- Vigneto Docg nr.2 - R.R. indigeno	12,07	6,30	5,70	3,30	0,96	22,20	123,60
Tesi 4- Vigneto Docg nr.2 - R.R.selezionato	12,05	6,25	5,80	3,29	0,91	20,60	105,30
Tesi 5- Vigneto Docg nr.3 - R.C. indigeno	11,02	5,70	5,75	3,26	1,02	21,30	113,70

Tab.9– Analisi enologiche dei vini spumantizzati con le microautoclavi all'imbottigliamento.

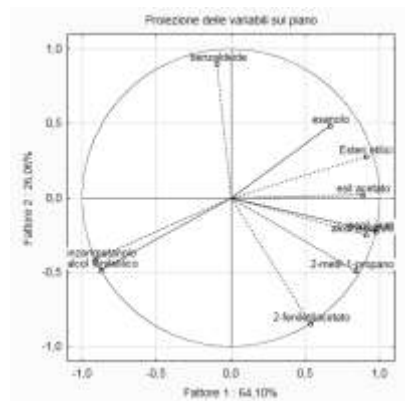
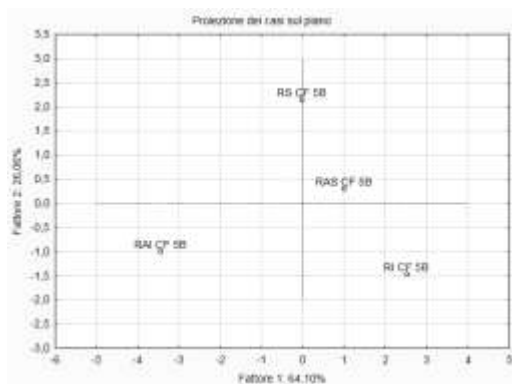
Le analisi dei composti volatili definenti il profilo aromatico dei vini effervescenti prodotti sono state condotte sulle prime 4 tesi rifermentate con le 3 metodologie: microautoclave, bottiglia 3 bar e bottiglia 6 bar, escludendo l'ultima in quanto priva di comparazione. Le analisi sono state condotte a due mesi dall'imbottigliamento con tappo corona.



Graf. 83 – PCA aromi vini spumanti rifermentati in microautoclave.



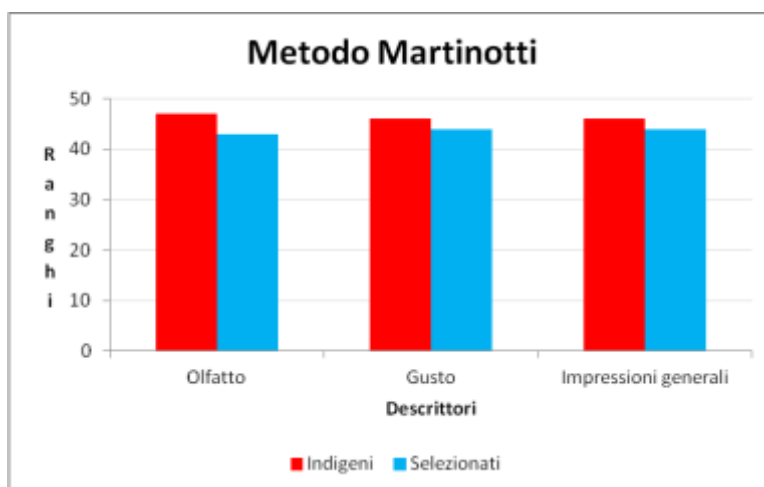
Graf. 84-85 – PCA aromi vini spumanti rifermentati in in bottiglia a 3bar.



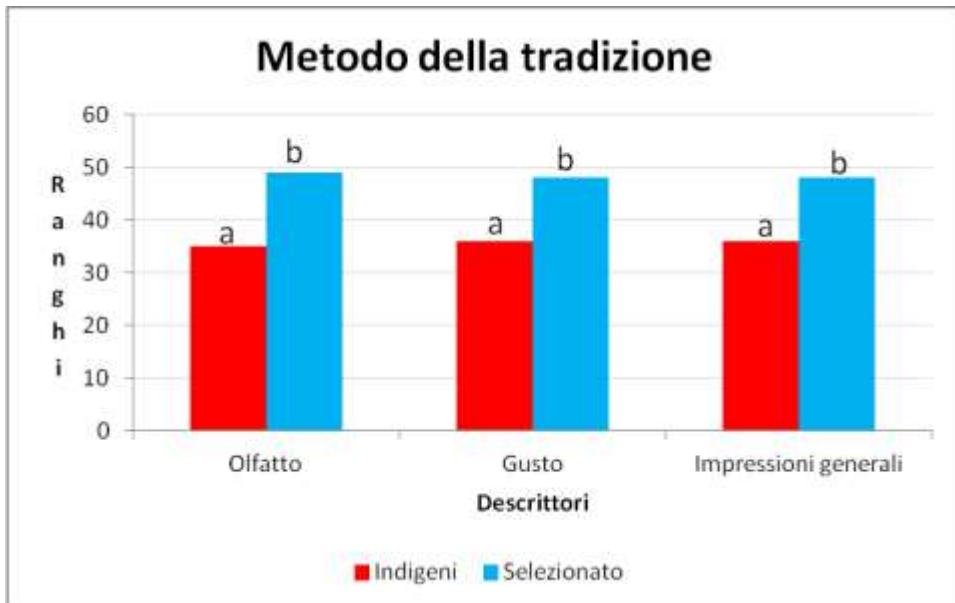
Graf. 86-87 – PCA aromi vini spumanti rifermentati in bottiglia a 5bar.

Dalla rielaborazione statistica aggregata delle schede di degustazione del panel dei consumatori esperti non emergono differenze significative tra lieviti indigeni e lieviti selezionati per quanto riguarda il metodo martinotti.

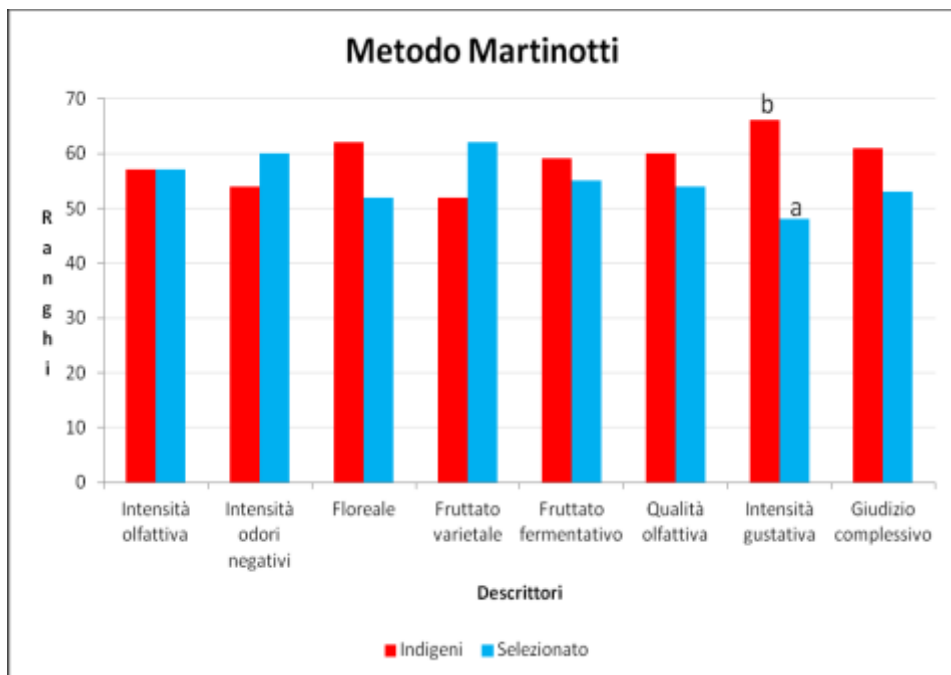
Contrariamente, per il metodo della tradizione che prevede la rifermentazione in bottiglia e la conservazione sui lieviti invece, sussistono differenze significative per tutti i descrittori (Test di Friedman, $\alpha=0,05$) con la prova con lo starter indigeno preferito. Dalla rielaborazione statistica aggregata delle schede strutturate di degustazione del panel dei degustatori professionali (Panel Cirve Unipd-Conegliano V.to) emergono differenze significative (Test di Friedman, $\alpha=0,05$) tra lieviti indigeni e lieviti selezionati nel metodo martinotti solo nel descrittore intensità gustativa. Contrariamente, per il metodo della tradizione non sono emerse differenze significative sia nella prova a 3bar che in quella a 5,5bar.



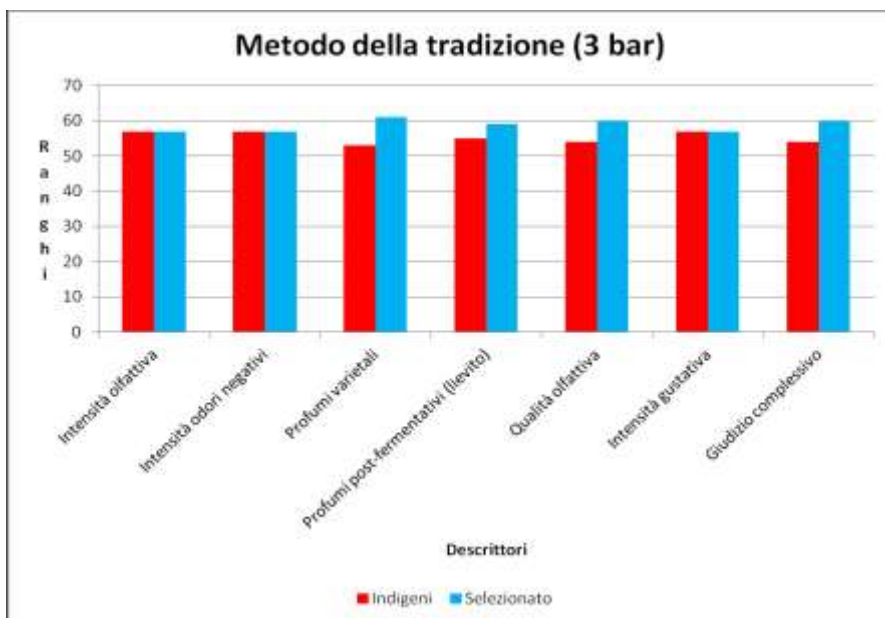
Graf. 88 – Test di preferenza consumatori esperti Metodo Martinotti.



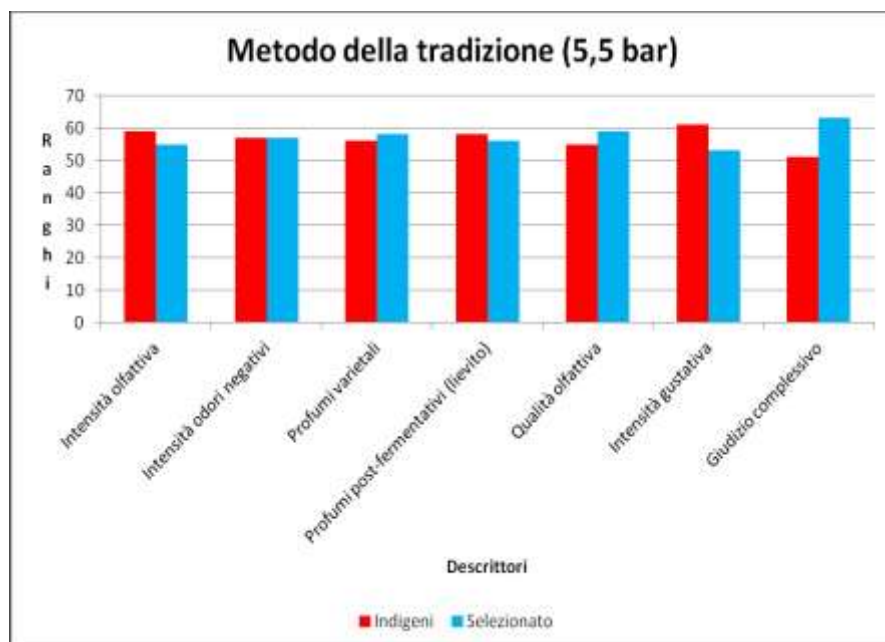
Graf. 89 – Test di preferenza consumatori esperti Metodo della tradizione.



Graf. 90 – Test di preferenza panel professionale Metodo Martinotti.



Graf. 91 – Test di preferenza panel professionale Metodo della tradizione 3 bar.



Graf. 92 – Test di preferenza panel professionale Metodo della tradizione 5,5 bar.

1.3.4 Conclusioni

I lieviti indigeni hanno caratterizzato per il descrittore mela i vini base spumante con differenza statisticamente significativa nel territorio della Docg Conegliano Valdobbiadene. Il panel di consumatori esperti ha apprezzato maggiormente i vini rifermentati in bottiglia ottenuti da basi con lieviti indigeni mentre il panel di degustatori esperti non ha rivelato differenze statisticamente significative.

Il protocollo proposto ha dunque sortito un interessante via di sviluppo per la caratterizzazione organolettica propria del territorio del Prosecco Superiore Docg.

Una delle strategie future di sviluppo del prodotto, in termini di evoluzione positiva dello stesso nel tempo con forte limitazione di impiego di solfiti, potrebbe essere quella della rifermentazione in bottiglia.

Analisi ulteriori sulla capacità evolutiva di questi vini sono tutt'ora in corso.

Ulteriori indagini sulle capacità riducenti delle facce ottenute da starter indigeni devono essere implementate al fine di meglio comprendere le risultanze della microbiologia sulle dinamiche evolutive dei vini bianchi.

È emerso come nella tecnica spumantistica possano sussistere delle condizioni di favore nell'utilizzo di starter indigeni come da protocollo proposto sia per i rifermentati in bottiglia che per il metodo in autoclave.

2. LE AMINE BIOGENE DA FERMENTAZIONI MALOLATTICHE SPONTANEE IN VINI BIANCHI RIFERMENTATI IN BOTTIGLIA

Le amine biogene sono dei prodotti di attività aminoacido-decarbossilasiche operate da microrganismi. Le maggiori presenze si riscontrano in alimenti fermentati che una volta introdotti nella dieta umana necessitano di una detossificazione attraverso amino ossidasi intestinali ed epatiche. L'efficienza di tale processo digestivo è soggettiva di ciascun individuo (Spano et al., 2010). Il consumo eccessivo di alimenti dotati in amine biogene può provocare reazioni simil allergiche ascrivibili a nausea, emicrania, ipotensione, vomito, diarrea, asma, orticaria, aritmia, etc. (Maintz e Novak, 2007). Nel vino questi composti si formano principalmente durante la fermentazione alcolica (Caruso et al., 2002) e malolattica (Landete et al., 2007). I lieviti responsabili della fermentazione alcolica possono portare alla produzione di alcune amine biogene quali putrescina, cadaverina e fenilalanina (Marcobal et al., 2006), ma quantitativamente gli incrementi maggiormente rilevanti sono imputabili alle fermentazioni dei batteri lattici della specie *Oenococcus oeni* (Ancin-Azpilicueta et al., 2008) nonostante si ritenesse fondamentale il contributo anche di specie diverse come il *Pediococcus* che prolifera in ambienti a pH più elevati (Marcobal et al., 2004).

Wine sample	Tryptamine	Phenylalanine	Putrescine	Cadaverine	Histamine	Tyramine	Spermidine	Spermine
Blaufränkisch BF	86.5±16.6	2.5±2.0	12.1±2.3	1.7±1.2	0.4±0.07	3.8±1.4	ND	3.6±1.4
Blaufränkisch AF	75.1±30.5	1.2±0.9	7.7±4.5	1.1±0.7	1.3±0.2	7.8±1.7	ND	3.6±1.3
Cabernet Sauvignon BF	34.9±3.0	2.5±0.1	9.2±0.6	0.1±0.01	4.0±0.1	9.2±3.9	1.0±0.2	2.4±0.9
Cabernet Sauvignon AF	31.9±5.5	1.6±1.3	11.1±0.8	0.1±0.04	5.3±0.5	12.9±2.6	1.4±0.6	1.1±0.4
Pinot Noir BF	71.8±18.2	3.6±1.6	8.9±1.6	1.0±0.2	2.2±0.1	6.2±1.6	0.5±0.4	3.3±1.2
Pinot Noir AF	85.9±5.3	5.6±2.4	12.8±0.9	0.8±0.6	4.0±0.3	6.8±1.7	0.7±0.1	1.8±0.2
Saint Laurent BF	40.6±8.8	3.9±5.2	9.8±3.1	2.9±6.1	5.4±0.9	12.9±8.9	13.9±0.4	2.7±1.5
Saint Laurent AF	89.4±64.2	2.3±1.6	8.9±3.1	1.3±0.9	ND	4.2±1.5	ND	3.1±2.1
Blauer Portugieser BF	69.7±2.8	5.0±0.3	7.6±0.5	0.6±0.05	1.9±0.07	5.7±6.1	ND	2.2±0.3
Blauer Portugieser AF	120.6±7.6	3.4±1.9	10.0±3.1	ND	ND	3.6±0.7	ND	3.1±0.6
Grüner Veltliner BF	43.9±1.5	0.3±0.4	4.3±0.4	0.3±0.1	ND	2.3±0.5	ND	1.5±0.2
Grüner Veltliner AF	49.0±4.5	0.6±0.4	5.0±1.5	0.4±0.1	ND	7.4±5.6	ND	1.8±0.2
Pinot Gris BF	41.3±6.4	1.6±0.6	4.5±1.0	0.3±0.08	ND	3.8±2.3	ND	1.7±0.3
Pinot Gris AF	45.5±6.3	2.6±0.6	4.7±1.0	0.5±0.3	ND	9.1±5.8	ND	1.3±0.1
Chardonnay BF	59.7±26.6	2.4±0.8	6.4±2.9	0.6±0.1	ND	7.3±4.0	ND	1.5±0.4
Chardonnay AF	51.7±10.3	1.2±0.5	5.9±1.8	ND	ND	5.1±2.4	ND	1.6±0.2
Müller Thurgau BF	47.5±7.8	1.1±0.6	4.8±1.2	0.3±0.1	ND	3.1±0.9	ND	1.6±0.4
Müller Thurgau AF	41.9±7.1	1.7±1.3	6.1±0.5	0.1±0.06	2.7±0.08	7.6±5.6	ND	1.2±0.4
Welschriesling BF	92.2±32.4	4.5±3.4	3.1±1.8	0.4±0.02	ND	5.0±1.3	ND	1.3±0.4
Welschriesling AF	91.9±5.1	2.1±0.9	9.2±0.6	0.5±0.06	2.2±0.2	4.9±1.2	ND	1.8±0.7
Pinot Blanc S	170.9±5.3	ND	3.0±0.9	3.7±2.3	ND	4.1±0.8	ND	2.8±0.8
Chardonnay S	44.6±2.9	ND	1.5±1.1	0.2±0.2	ND	6.6±11.6	ND	2.3±0.6
Pálava S	38.0±2.3	0.1±0.09	1.5±0.3	0.1±0.03	ND	5.0±1.5	ND	1.8±0.3
Cabernet Sauvignon S	40.7±3.2	0.6±0.10	4.8±0.4	0.8±1.0	0.1±0.05	2.3±0.9	0.3±0.1	1.6±0.1
Rimava S	42.7±4.4	0.1±0.04	3.6±3.1	0.3±0.3	ND	2.3±1.5	1.0±0.4	2.3±0.1

BF- before filtration, AF - after filtration, S - special wine, ND - not detected, Unit - mg/L

Tab. 10 – Contenuti in mg/l di amine biogene in vini pre filtrazione (BF) e post filtrazione (AF) (Kántor et al., jmbfs.2015).

La selezione di ceppi starter batterici per la conduzione ragionata delle fermentazioni batteriche in enologia ha portato l'industria a selezionare delle colture particolarmente caratterizzate dalla bassa produzione di amine

biogene. Condizioni di proliferazioni e quindi fermentazioni batteriche spontanee possono causare accumuli di amine biogene assolutamente considerevoli (Lonvaud-Funel 2001) anche dell'ordine di 30mg/L (Anli and Bayram, 2009). Di norma i vini rossi contengono maggiori quantità di amine biogene rispetto ai vini bianchi proprio per la maggior frequenza di esecuzione delle fermentazioni malolattiche. La Triptamina è l'AB più presente mentre la più tossica, l'istamina, è presente a basse concentrazioni.

La rifermentazione di vini base spumante bianchi in bottiglia normalmente avviene nel periodo tardo primaverile l'anno successivo alla vendemmia e può prevedere due strade: il dosaggio zuccherino a mezzo sciroppo di tiraggio in miscela con i lieviti reidratati ed i relativi attivanti e coadiuvanti nel vino base pre imbottigliamento, oppure l'imbottigliamento diretto di vino non filtrato con residuo zuccherino conservato a freddo durante l'inverno come avviene nei metodi ancestrali.

Indipendentemente da tale stilistica la presenza di lieviti in lisi può portare a condizioni predisponenti a proliferazioni batteriche non controllate in quanto il dosaggio diretto di solfiti a scopo di controllo microbiologico al tiraggio del vino base porterebbe all'inibizione dell'auspicato processo rifermentativo.

Si adottano dunque tutta una serie di strategie dedicate al contenimento delle proliferazioni batteriche che porterebbero inevitabilmente in bottiglia ad avere sia deviazioni organolettiche che difficoltà di remuage e sboccatura per la rinnovata dotazione polisaccaridica del mezzo.

La microfiltrazione a 0,45micron della base spumante, il pH tra 3 e 3.15, il dosaggio di lisozima nel piede di tiraggio, l'impiego di chitosano o di tannini sono tutte azioni che tendono a limitare e contrastare l'insorgenza di proliferazioni dei batteri lattici.

Di fatto una volta completata la rifermentazione, nella biomassa delle fecce depositate, sussistendo un maggiore pH rispetto al vino soprastante, possono instaurarsi delle propagazioni di Oenococcus.

Tale fenomeno è sicuramente favorito da temperature superiori ai 15°C e dai lunghi tempi di affinamento.

È stato condotto un saggio esplorativo per comprendere la presenza di amine biogene in vini bianchi glera frizzanti rifermentati in bottiglia nell'areale del Conegliano-Valdobbiadene Prosecco Superiore DOCG che però non ha prodotto alcun dato significativo.

Si riportano solo a titolo documentale le azioni eseguite come punto di partenza per una futura indagine più approfondita e strutturata.

Si sono predisposte le soluzioni standard delle principali amine biogene (istamina 0,0592gr/ml, tiramina 0,0790gr/ml, cadaverina 0,0570gr/ml, putrescina 0,0544gr/ml, 2fenilettilamina 0,0792gr/ml con standard interno diaminoeptano 0,1206gr/ml). Sono stati prelevati 0,2ml di ciascuna soluzione

concentrata per produrre una soluzione madre contenente tutte e 6 le AB; tale soluzione, che ha portato ciascuna AB ad una diluizione di 6 volte, è stata diluita 1000 volte con una soluzione di HCl 0,1M con lo scopo di protonare tutte le amine e quindi mantenerle solubili (pH 1,4). E' stato corretto il pH a 8,2 con 0,3ml di soluzione di sodio carbonato al 20% utile a predisporre le condizioni di reazione del gruppo amminico primario con il dansilcloruro. Derivatizzare direttamente in ambiente basico tamponato permette di liberare i gruppi amminici, proporzionali alla presenza di AB, che reagiscono proprio con il dansilcloruro. Il prelievo di 0,2ml di soluzione diluita di AB è stato quindi aggiunto di 0,2ml di soluzione di dansilcloruro (10mg/ml) ed è stato termostatato a 40 gradi per 1 ora. Esaurita la sosta si è proceduto con la diluizione con 1ml di acetonitrile e, completato il settaggio del computer, si è iniettata la soluzione nella HPLC Jasco875UV/Vis Detector, ternary gradient al fine di produrre lo spettro di riferimento. Tutti i reagenti sono stati microfiltrati sotto cappa aspirante con setto in nylon da 0,2micron. L'HPLC utilizzata è a gradiente ternario ma per questa tipologia di indagine sono stati sufficienti acqua e acetonitrile. E' stato impiegato elio per svuotare l'impianto in quanto la miscelazione avviene a bassa pressione prima della pompa tarata a 10ml/min con la quale si è effettuato il "purge" per 90sec/linea. E' stata utilizzata la colonna "Synergi fusion-RP 80A" particol size a 4micron fase stazionaria C18, diametro medio interno canale 80 Amstrong, lunghezza 150mm, diametro interno 2mm con 0,47ml di volume interno. E' stata preferita una colonna fitta per produrre una corsa in tempi minori grazie all'impiego di alte pressioni. Ad un iniziale flusso di 0,05ml/min si è sostituito quello di lavoro a 0,4ml/min a 95bar per acqua metanolo e inizialmente più bassa a 65bar per acqua acetonitrile per poi giungere a 95bar. Il programma dei gradienti di eluizione è stato il seguente:

<i>tempo (min)</i>	<i>%W – H₂O</i>	<i>%A – CH₃CN</i>
0	65	35
6	35	65
10	20	80
15	10	90
20	65	35

L'impostazione della lunghezza d'onda è stata a 254nm come da letteratura. I vini decarbonicati sono stati portati a pH8,2 con la soluzione di sodio carbonato direttamente dosati in lettura continua con pHmetro. Si è proceduto con il prelievo di 0,2ml di campione a cui sono stati aggiunti 0,2ml di soluzione di dansilcloruro e acetone. Si è proceduto con la termostataura per 1h a 40°C e con l'introduzione di 1 ml di acetonitrile. Effettuata la microfiltrazione a 0,2micron si è potuto iniettare con siringa di

vetro da 0,05ml. Il programma computer GCSolution è stato il software utilizzato per l'acquisizione degli spettri.

È stato notato come l'eccesso di dansilcloruro produca 2 picchi interferenti l'interpretazione degli spettri; nello specifico il primo all'inizio e il secondo in prossimità dell'istamina, per cui si è ricorsi al dosaggio di prolina per abbattere tali picchi per non dover attendere 24h.

Si ritiene possa essere utile comprendere come le amine si ripartiscano in maniera diversa in funzione del pH tra il vino e le fecce presenti nei rifermentati in bottiglia.

PARTE TERZA

1. EVOLUZIONE DEI COMPOSTI TIOLICI INTERFERENTI LO STATO OSSIDORIDUTTIVO DEL VINO BIANCO

1.1 Il potenziale evolutivo del vino bianco

Un vino bianco capace di evolvere positivamente nel tempo deve essere caratterizzato da una proficua chimica dello zolfo e di tutti quei composti utili alla limitazione, non organoletticamente depressiva, dei fenomeni ossidativi. L'invecchiamento deve preservare durante la conservazione in bottiglia gli aromi propri dei vitigni di partenza, sviluppando al contempo delle note empireumatiche capaci di complessarne il "bouquet" (Dubordieu, 2011).

Ogni vino bianco possiede delle caratteristiche compositive riconducibili alla genetica, al sito di coltivazione, alla tecnica viticola e a quella enologica, che ne determinano le tendenze evolutive.

A titolo di esempio il Riesling renano, dotato di molti acidi cinnamici e di poche catechine, garantisce delle performance di evoluzione positiva nel tempo superiori alla Glera tonda.

La maggior parte dei vini bianchi perde l'aroma fruttato e sviluppa dei profili aromatici che ricordano il miele, la cera d'api e la resina di pino intensificando il colore verso toni giallo-arancio. Tale invecchiamento ossidativo precoce è noto con l'acronimo di "premoX" ed è trasversale nelle cause e negli effetti in tutti i vini bianchi. (Dubordieu, 2011).

La scuola francese sancisce che prevenire l'invecchiamento ossidativo precoce dei vini bianchi consiste nel preservare il loro tenore in glutazione (Ribéreau-Gayon, 2006).

Dalla letteratura e dall'esperienza pratica di vigneto e cantina in diversi areali vitivinicoli del mondo condotta si può riassumere in un decalogo le osservazioni macroscopiche e di indirizzo generico tese all'allontanamento del rischio di invecchiamento precoce dei vini bianchi:

- 1- evitare produzioni eccessive per limitare la diluizione dei componenti organici e minerali delle uve e quindi dei mosti;
- 2- assicurare un sufficiente vigore alle piante ($APA > 200 \text{mg/L}$) per dotare i mosti in precursori aromatici e glutazione;
- 3- limitare gli stress termici, la carenza idrica eccessiva, le competizioni radicali eccessive anche con inerbimenti non controllati, lo scarso sviluppo radicale e le vendemmie distanti dalla maturità fenolica;
- 4- estrazione selettiva dei mosti con frazionamento delle teste e delle code, sia per gestire il glutazione che per meglio centrare la composizione fenolica riducente e non ossidata o eccessivamente reattiva;

- 5- proteggere il mosto con mezzi chimici e fisici senza eccessi di riduzione e di ossidazione; chiarifica proporzionale al tipo di estrazione e alle caratteristiche del vitigno;
- 6- completare la fermentazione alcolica in maniera rapida e pulita con sostegno azotato quando necessario; arieggiare il mosto in fase di moltiplicazione cellulare dei lieviti;
- 7- inoculare la fermentazione malo lattica con coinoculo al fine di evitare latenze non protette da solforosa;
- 8- utilizzare batonage e nel caso legno usato; il legno nuovo è di difficile gestione nei vini da lungo invecchiamento;
- 9- mantenere il vino protetto da solforosa una volta separati i lieviti con collaggio, travaso o filtrazione; limitare le esposizioni all'aria del vino;
- 10- scegliere un sistema di chiusura adatto al mantenimento dell'omeostasi ossido riduttiva propria di ogni vino.

Al fine di limitare l'invecchiamento atipico, sperimentazioni tedesche riportano un dosaggio a fine fermentazione alcolica di 150gr/hl di acido ascorbico e successiva introduzione di adeguato dosaggio di solforosa dopo 24h al fine di non attivare le catene ossidative.

Tecnologicamente si deve tenere in considerazione l'opportunità estrattiva del tannino di buccia d'uva, in fase acquosa in pressatura o in macerazione pellicolare, o in fase idroalcolica in fermentazione. Per caratteristiche chimiche proprie, il tannino d'uva risulta essere un'ottima sostanza riducente e quindi un eccellente alleato nella composizione del vino lungoevo.

Il potenziale evolutivo del vino bianco dunque risulta essere in parte dovuto all'origine costitutiva della materia prima ed in parte gestibile tecnicamente nel corso dello svolgimento della filiera produttiva.

L'invecchiamento aromatico prematuro dei vini bianchi secchi può essere definito feccia dipendente. Risulta noto infatti come l'affinamento sui lieviti dei vini bianchi a fine fermentazione alcolica permetta di preservare gli aromi fruttati e difendere dalle degenerazioni ossidative. Al contempo risulta importante come la tecnica di vinificazione influenzi la reattività del mezzo e ponga le basi per l'orientamento evolutivo futuro.

1.2 Tecnologia di vinificazione e qualità dei vini

Alla decompartmentazione dei tessuti delle bacche e all'estrazione degli umori in essi contenuti, si scatenano due serie di reazioni ossidative: quelle di tipo enzimatico e quelle di tipo non enzimatico.

Le reazioni ossidative di tipo enzimatico avvengono all'aria e sono catalizzate da polifenolossidasi e lipossigenasi citoplasmatiche che aggrediscono i fenoli vegetali; tali reazioni si verificano quasi esclusivamente in mosto d'uva. L'enzima principale di queste reazioni è la tirosinasi che

contenendo atomi di rame nella sua forma attiva (Margalit, 2005) si attiva in presenza di ossigeno. Ossida prevalentemente i derivati tartarici degli acidi idrossicinnamici con una cinetica ossidativa molto rapida, prossima a 2 mg/L/min (Ribéreau-Gayon, 2006), producendo chinoni instabili soggetti a condensazione con flavonoidi e imbrunimento il mezzo (Singleton, 1987). Il glutatione del mezzo sottrae i chinoni limitando l'ossidazione originando un derivato incolore, l'acido 2-S-glutationil-trans-caffeil-tartarico, noto come Grape Reaction Product o "GPR" (Salgues et al., 1986).

Questa dinamica, al netto delle ossidazioni di tipo non enzimatico, deve essere il fondamento su cui ragionare nella stesura di un protocollo di vinificazione di vino bianco atto ad evoluzione positiva nel tempo.

La produzione di vini bianchi caratterizzati da spiccate caratteristiche di identità e riconoscibilità capaci di evolvere positivamente nel tempo transita attraverso una consapevole tecnica vinificatoria, unico viatico a governo umano atto all'ottimizzazione delle componenti aromatiche e gustative delle uve di partenza in funzione di un predeterminato obiettivo enologico.

L'avanzamento scientifico divulgato globalmente ma concretizzato per ambiti specifici caratterizzati da varietà e territori puntuali orientati ad un preciso prodotto hanno condizionato l'evoluzione stilistica e tecnologica spesso anche di altri ambiti talvolta distanti nelle caratteristiche di partenza o di arrivo del vino. Questa erronea storpiatura del concetto di ammodernamento e ottimizzazione universale dei processi e dei prodotti hanno portato più all'omologazione che alla valorizzazione delle differenze.

Questo è stato il caso delle vinificazioni in iper riduzione che hanno internazionalizzato i profili organolettici a scapito dell'espressività delle caratteristiche territoriali.

Tenere in forte considerazione la chimica dei componenti volatili, dei polifenoli, dei glucidi e degli acidi, dei componenti proteici e pectinici risulta essere la via di vera valorizzazione puntuale delle caratteristiche evolutive proprie di ogni vitigno e di ogni singola denominazione.

Le caratteristiche di ciascun prodotto devono definire i processi puntuali, adeguati alle sollecitazioni di ogni annata, che le originano.

Già la chiarifica prefermentativa dei mosti bianchi ha influenza sulla frazione aromatica varietale di alcuni vini bianchi (Moio et al., 2004) riducendo la concentrazione di importanti composti volatili varietali e diminuendone il potenziale di invecchiamento.

Strategie preservative dei mosti nei confronti dell'ossigeno possono portare al rallentamento della trasformazione del linalolo in α -terpineolo, composto dotato di minore impatto sensoriale.

Una avanzata maturazione dell'uva produce una degradazione dei tessuti della buccia che nel caso di uve non ricche di terpeni indipendentemente

dalla varietà possono produrre vini caratterizzati dalle medesime molecole odorose (Genovese et al., 2006).

Il lievito assume il ruolo di protagonista nel governo ossido riduttivo del vino anche per la grande rilevanza della chimica dello zolfo nei suoi metabolismi e catabolismi. La liberazione dei gruppi tiolici legati a cisteina o al tripeptide glutatione a mezzo enzima β -liasi periplasmatico o invertasi, β -glucosidasi e β -glucanasi, prende avvio al secondo giorno di fermentazione (Ribereau-Gayon et al, 2010). Parte del glutatione viene assorbito dal lievito per poi essere riceduto al mezzo durante l'autolisi. L'efficienza di tale processo è ceppo dipendente. La quantità di GSH nel corso della fermentazione dipende da molti fattori tra cui la presenza iniziale ed il ceppo di lievito; quest'ultimo può anche produrne di nuovo. Di fatto cellule di lievito scarsamente dotate in glutatione hanno dimostrato capacità di sintesi di sufficienti quantità di questo tripeptide utili al contenimento degli stress ossidativi (Kritzinger, 2015). Fondamentalmente la gestione del glutatione nel corso della vinificazione è direttamente correlata allo stato preservativo dei processi ossidativi deprimenti della qualità dei vini bianchi; è altresì innegabile come i lieviti in autolisi siano dei conservanti del glutatione che tendenzialmente decresce nel corso degli affinamenti (Kritzinger, 2015).

Tecnologie di vinificazione ad elevata protezione antiossidante (HAMP, Hight Antioxidant Must Protection) permettono di preservare il glutatione e parallelamente nel breve periodo caratterizzano vini più freschi ma esposti a rischi di decadimenti ossidativi maggiori rispetto alle vinificazioni a bassa protezione antiossidante (LAMP, Low Antioxidant Must Protection). A 14 mesi le due tecnologie caratterizzavano alcuni vini bianchi con le medesime concentrazioni di esteri (Moio et al., 2011).

La fermentazione malolattica non interferisce in maniera sostanziale sul glutatione, invece modifica le caratteristiche sensoriali dei vini attraverso l'idrolisi dei precursori aromatici glicosilati, contribuendo in tal modo all'espressione del potenziale aromatico varietale (Ugliano et al., 2003).

1.3 L'evoluzione dei vini in affinamento tra legno e fecce

Solitamente al termine della fermentazione alcolica si operano dei travasi atti a separare le fecce grossolane e limitare sia proliferazioni batteriche non volute ma soprattutto l'insorgenza di pericolose riduzioni.

Di fatto negli ultimi anni si stanno valutando delle pratiche enologiche di affinamento dei vini bianchi secchi sulle fecce totali in fusti di legno che consentono di ottenere il più delle volte vini più aromatici e al tempo stesso più stabili di quelli travasati o prodotti in vasche di acciaio inox. Di base i mosti di partenza per questo tipo di protocollo vinificatorio devono prevedere

l'adattamento della torbidità, la preparazione dei fusti e un solfitaggio moderato e differito a fine della fermentazione alcolica.

Il legno sicuramente aumenta la complessità aromatica del vino di partenza con la cessione di molecole odoranti come gli isomeri del metil-ottalattone e la vanillina e polifenoliche, ma soprattutto permette una ossidazione controllata del mezzo in cui il lievito in autolisi cede composti utili alla stabilizzazione del vino stesso. Se durante le fermentazioni dei vini bianchi in legno non si sono manifestati difetti di ridotto, è molto raro che possano comparire successivamente nel corso dell'affinamento con le fecce totali (Dubourdieu et al., 2011).

Se il vino bianco a fine fermentazione alcolica presenta un difetto di riduzione deve essere travasato pena la compromissione qualitativa complessiva.

I soli batonage, uniti alla micro ossidazione del legno, sono sufficienti a mantenere un stato ossido riduttivo del vino atto a non compromettere il profilo aromatico, sia per la risospensione delle cellule in lisi, sia per la aliquota di ossigeno importata.

Il consolidamento di profili olfattivi ridotti in vino in fermentazione alcolica può essere ricondotto a scarsi contenuti in amminoacidi, assorbiti a basso alcol, e ammonio, che insieme determinano l'azoto prontamente assimilabile (APA) che nei vini bianchi varia tra 30 e 400mg/l, con soglia approssimabile a 150mg/l per i 10%vol. Carenze azotate portano il lievito ad impiegare lo zolfo nel proprio metabolismo energetico e, partendo dallo ione solfato (SO_4^{--}), produce prima solfito (SO_3^{--}) e poi solfuro (S^{--}) in riduzione. Lo ione solfuro può essere anche impiegato con il gruppo amminico di uno scheletro carbonioso nella produzione di amminoacidi solforati.

L'anidride solforosa, entrando liberamente nella cellula, intossicandola, e non trovando scheletri carboniosi, viene ridotta a idrogeno solforato (H_2S) che una volta espulso può produrre mercaptani e tioesteri. Si distinguono i composti solforati leggeri (punto ebollizione $<90^\circ \text{C}$) come l'idrogeno solforato, il metantiolo e l'etantiolo, e i composti solforati pesanti come metionolo di difficile eliminazione.

I tenori di idrogeno solforato (H_2S) e di metantiolo in un vino conservato in legno decrementano tanto più rapidamente quanto più nuovo è il legno in quanto la dotazione di tannini catalizzatori di ossidazione è maggiore.

In assenza di fecce la protezione delle frazioni aromatiche e del colore nei confronti dell'ossidazione non è assicurata in quanto manca un combinante dell'ossigeno ed un cedente di composti riduttivi (V. Lavigne et al., 2003).

I legni nuovi, notoriamente molto ossidanti, devono prevedere molta feccia nel vino bianco secco fermentato in inox per evitare riduzioni delle shelf life. Aromaticamente, l'impatto sensoriale della vanillina, che sarebbe predominante in vino con scarsa feccia, viene attenuato per la riduzione ad

alcol vanillico. Inoltre i lieviti sono in grado di adsorbire e legare sulle proprie pareti cellulari dei composti aromatici, come gli ellagitannini estraibili del legno, riducendone l'impatto sensoriale in vino finito.

L'affinamento in legno concede l'estrazione di composti a valenza olfattiva quali ad esempio vanillina (vaniglia), guaiacolo (affumicato), eugenolo (chiodi di garofano), whisky lattoni (cocco) e furfurale (mandorla). La degradazione termica della lignina durante la produzione dei fusti di legno produce fenoli volatili, mentre la termolisi della cellulosa ed emicellulosa insieme alla reazione di Maillard produce le aldeidi fenoliche (Hale et al., 1999). An ogni modo l'affinamento in legno riduce le fragranze floreali e fruttate dei vini per la diminuzione dei componenti volatili di origine fermentativa (Moio et al., 1995; Escalona et al., 2002).

Tuttavia il vino bianco fermentato e affinato in legno con fecce totali risulta essere anche proteicamente e tartaricamente più stabile.

Sensorialmente la maggiore sensazione di corposità al palato imputabile a questo tipo di affinamento non è riconducibile a mannoproteine cedute dal lievito ma probabilmente a peptidi o proteine.

Affinare un vino consiste nel portarlo e mantenerlo ad un equilibrio di ossidoriduzione favorevole e utile allo sviluppo delle caratteristiche sensoriali migliorative che devono essere quanto più stabili possibile prima dell'imbottigliamento.

1.3.1 Scopo del lavoro

Alla luce delle osservazioni condotte sul comportamento ossido riduttivo dei vini bianchi durante l'affinamento, si è valutata la potenzialità antiossidante imputabile al contenuto dei composti tiolici liberi nelle fecce e nel vino.

La comprensione degli interferenti sullo stato ossido riduttivo dei vini permetterà di comprendere sempre meglio le dinamiche evolutive lungo la filiera e dunque anche in bottiglia, allineando, comprendendo e controllando tutti i fattori predisponenti e limitanti le ossidazioni.

1.3.2 Materiali e metodi

Tre campioni di vino bianco Sauvignon blanc della Denominazione friulana Isonzo vinificati in riduzione sono stati analizzati nei contenuti di gruppi -SH liberi del vino e delle fecce nel corso di due affinamenti a confronto, acciaio vs barrique, con valutazione degli andamenti delle assorbanze nel visibile e nell'ultravioletto.

La vinificazione in riduzione ha previsto l'esclusione dell'ossigeno in tutte le fasi di vinificazione, dalla diraspa pigiatura protetta con solforosa e acido ascorbico alla pressatura sotto battente di azoto, la fermentazione alcolica in

serbatoi colmi chiusi con sfiato, ai travasi in battente di gas inerte con l'impiego di antiossidanti.

In laboratorio 25ml prelevati da campione omogeneizzato nelle sospensioni di particolato sono stati filtrati a $0,45\mu\text{m}$. Il setto filtrante è stato successivamente posto in stufa a 50°C per 2 ore e pesato per la determinazione ponderale della quantità di feccia.

Per determinare i gruppi tiolici sulla feccia si è impiegato il metodo Gaillard-Chacon et al., 2010. Il prelievo di 5 mL di vino campione omogeneizzato nelle sospensioni di particolato è stato centrifugato per la separazione della feccia. Questa ha subito un processo di lavaggio con 10mL di tampone sodio acetato (0,3M, pH 3,6) e risospensione con 1 mL dello medesimo tampone. 100 μL di questa sospensione sono stati aggiunti di 4,9mL di tampone sodio acetato (0,1N, pH 4,5) con EDTA (0,2mM). Una successiva diluizione è stata operata con 2,7 mL di tampone sodio acetato con EDTA su 300 μL di campione. All'aggiunta di 125 μL della soluzione di DTDP (Metanol, 4,4-ditiodipiridina) 4 mM in HCl 12 mM si è rispettato un tempo di reazione di 5minuti a cui è seguita la microfiltrazione a $0,45\mu\text{m}$ e la lettura dell'assorbanza a 324 nm riferendo ad una retta di calibrazione predefinita con glutatione in tampone acetato/EDTA.

La determinazione dei gruppi tiolici su vino ha previsto lo stesso metodo senza la fase estrattiva di centrifugazione e lavaggio e della prima diluizione sopradescritta.

Le letture alla DO280 hanno previsto centrifugazione e diluizione 1:20 mentre quelle della DO420 solo centrifugazione.

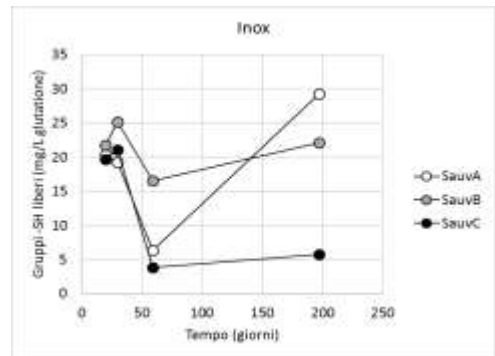
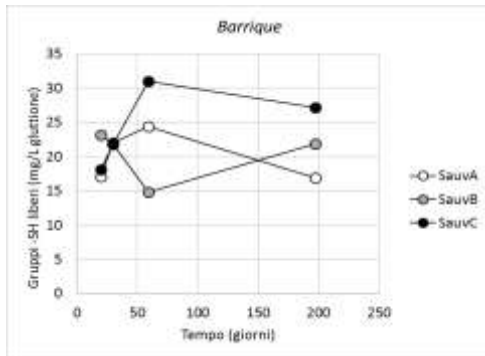
L'elaborazione statistica è avvenuta mediante PCA con il software Statistica 8 (Statsoft, Tulsa Oklahoma, USA).

1.3.3 Risultati e discussione

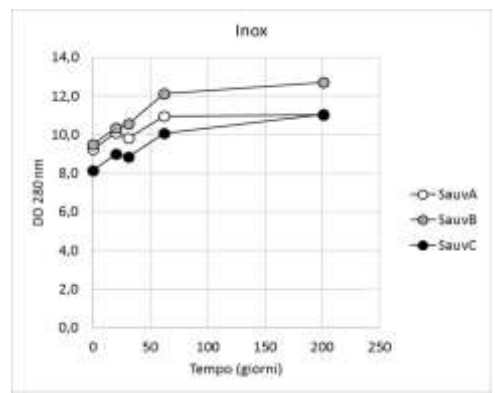
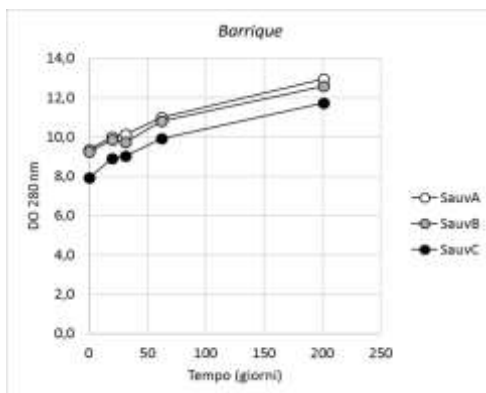
La sperimentazione ha evidenziato come in vino sussista una concentrazione inferiore dalle 10 alle 30 volte dei gruppi $-\text{SH}$ liberi rispetto alle fecce. Nonostante la barrique conceda un redox maggiormente ossidativo rispetto ai serbatoi di acciaio inox, la migliore efficacia di risospensione delle fecce permette una maggiore presenza di gruppi $-\text{SH}$ liberi in vino.

L'invecchiamento ossidativo emerge dal calo dei gruppi $-\text{SH}$ liberi associati all'incremento del colore del vino. Tale processo è più rapido in barrique.

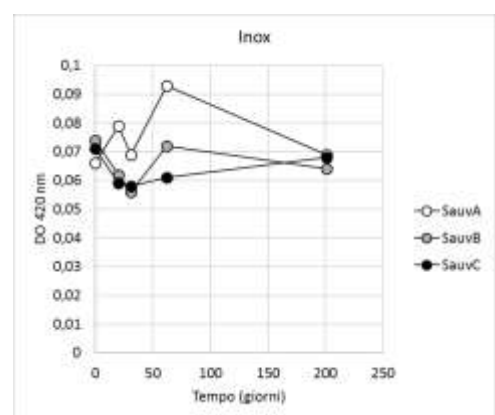
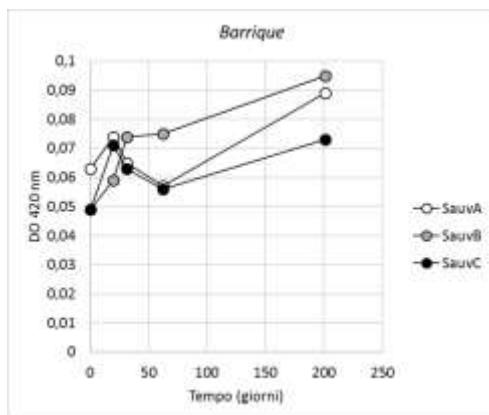
Si riportano le risultanze sperimentali riferite sia alle dinamiche evolutive nel breve periodo dei gruppi tiolici in vino e in feccia di tre varietà a bacca bianca e gli andamenti degli stessi gruppi tiolici in vino in affinamento in barrique e in affinamento in serbatoi di acciaio inox.



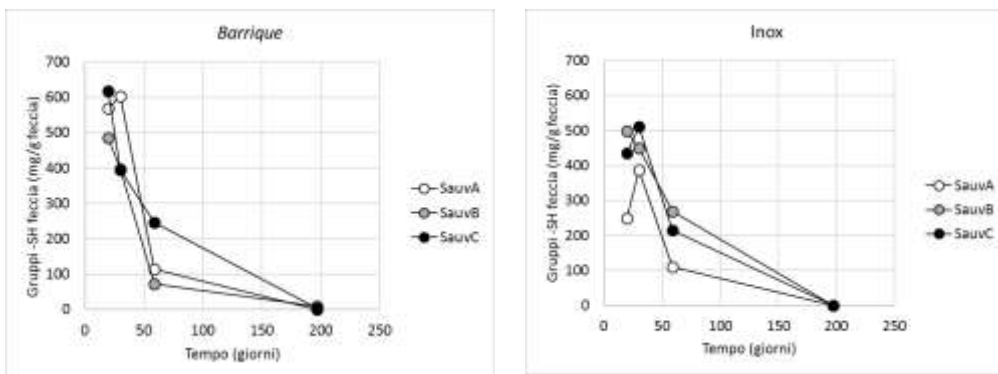
Graf. 93-94 - Andamento dei gruppi -SH liberi in vino di vino bianco, barrique vs acciaio



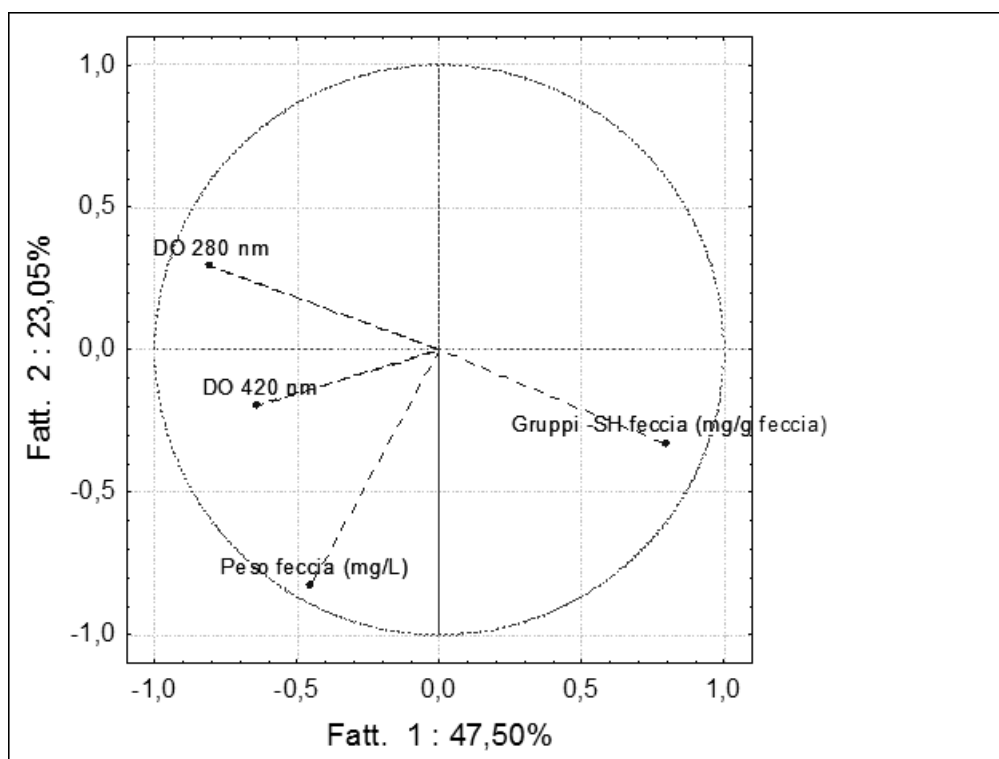
Graf. 95-96 - Andamento della DO280 in vino bianco, barrique vs acciaio.



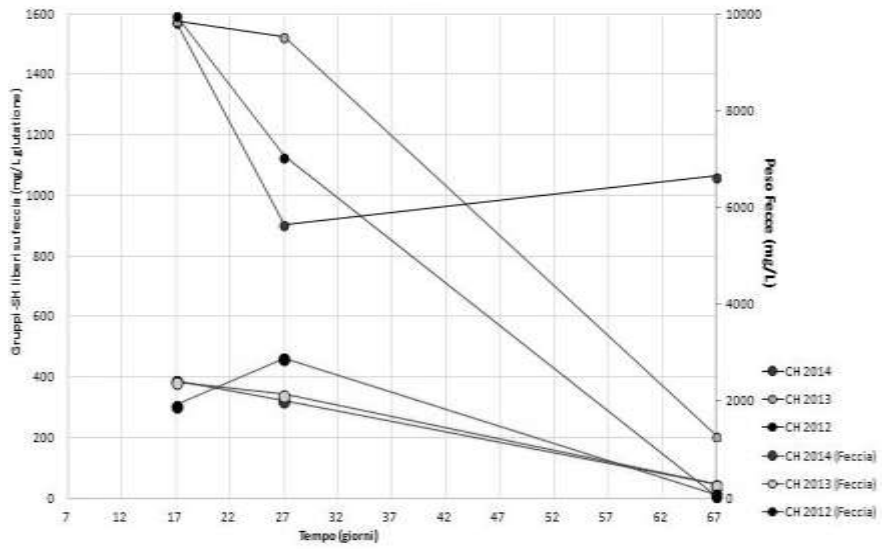
Graf. 97-98 - Andamento della DO420 in vino bianco, barrique vs acciaio.



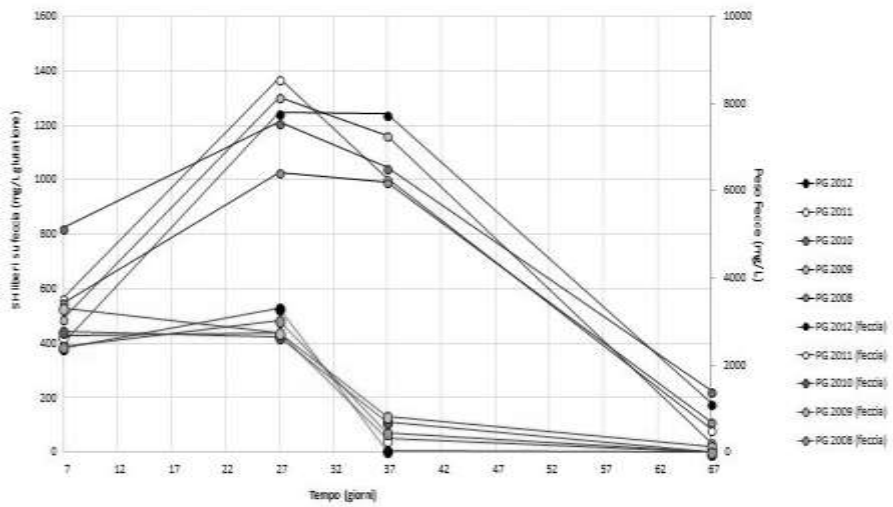
Graf. 99-100 - Andamento dei gruppi -SH liberi in vino bianco, barrique vs acciaio.



Graf. 101 - Risultanze aggregate dei parametri DO280, DO420, mg/L feccia e mg/L gruppi -SH feccia



Graf. 102 - Andamento dei gruppi -SH liberi in vino e fecce di chardonnay.



Graf. 103 - Andamento dei gruppi -SH liberi in vino e fecce di pinot grigio.

1.3.4 Conclusioni

L'osservazione delle dinamiche evolutive dei composti tiolici interferenti lo stato ossido riduttivo nei vini bianchi analizzati e osservati permettono di asserire come l'andamento dei gruppi -SH sia influenzato da molti fattori, varietali, viticoli e tecnologici tra i diversi affinamenti.

La barrique condiziona il decremento dei gruppi -SH nel medio periodo di affinamento probabilmente più per l'ossigeno che trafila dal cocchiere.

Di fatto questi contenitori dimostrano migliori performance di dispersione dei gruppi -SH delle fecce rispetto ai serbatoi di acciaio inox.

In barrique il decremento dei gruppi -SH è correlato ad un aumento del colore del vino.

L'ossidazione diminuisce il potere riducente della feccia per cui una protezione dagli agenti ossidanti permette la conservazione dei gruppi tiolici.

Le barriques usate garantiscono una maggiore stabilità e persistenza dei tioli liberi. Da qui l'osservazione che in legni nuovi si potrebbero impiegare vini integrali o sovra dosati di feccia.

1.4 La fermentazione in barrique chiusa

La crescente richiesta di soluzioni innovative dedicate a una enologia di qualità tesa all'ottenimento di vini identitari, capaci di evolvere positivamente nel tempo e scarsamente additivati in solfiti, ha stimolato l'evoluzione della tecnica della fermentazione in barrique chiusa orizzontale, in riduzione, dedicata all'ottenimento di vini di alta gamma anche bianchi.

Tale tecnica, impiegata marginalmente fin'ora nella produzione di alcuni vini rossi super premium o icon, con notevoli complicazioni operative imputabili allo smontaggio e rimontaggio dei fondi delle barrique, è stata provata nella vendemmia 2016 con due varietà di uva a bacca bianca, Chardonnay e Glera tonda con l'intento di ottenere dei vini fermentati in legno con contatto delle bucce, e quindi con estrazione alcolica dei tannini di buccia e vinacciolo.

La barrique è dotata di portella filo fondo che facilita le operazioni di riempimento e svinatura e permette di vinificare in purezza lotti di 180kg di uva sgranellata o mosto uva post diraspa pigiatura e di affinare 220l di vino.

Con il suo utilizzo è facile separare e fermentare uve dalle diverse caratteristiche compositive quali il terreno, l'esposizione, l'altitudine, l'età della vite, il vigore, il clone, la tecnica viticola ; è facile applicare diverse tecniche di vinificazione quali macerazioni prefermentative, acino intero, acino pigiato, lieviti indigeni o selezionati e macerazioni postfermentazione ed inoltre è possibile scegliere l'aroma ed averlo garantito grazie al brevetto Botti&Barrique NIR Garbellotto e Università di Udine.

E' esclusa qualsiasi frizione meccanica della massa mosto-uva in quanto è sufficiente rotolare la barrique per simulare un rimontaggio.

L'assenza del controllo termico non si è rivelato un problema per la piccola quantità di uva in gioco e dunque la ridotta capacità esotermica.

La fermentazione in legno abbatte i solfuri che possono prodursi durante la fermentazione ottenendo così vini più puliti fin dalle prime fasi e dal processo di svinatura per sgrondo e delicata pressatura è possibile ottenere un vino integrale atto a sostenere affinamenti in legno. Le prime osservazioni empiriche portano ad affermare che sussistono le condizioni per poter estrarre di più in maniera più soffice, isolando porzioni specifiche di vigneto con vocazione puntuale.

1.5 La vinificazione indigena integrale delle uve a bacca bianca con separazione solido-liquido per gravità

Alla luce di tutte le evidenze sperimentali acquisite si propone di seguito un protocollo di vinificazione delle uve bianche che riassume tutte le osservazioni conclusive prodotte in questo lavoro di tesi.

L'obiettivo enologico è quello di produrre un vino bianco capace di essere apprezzabile edonisticamente dalla primavera successiva alla vendemmia ed essere dotato di una capacità evolutiva positiva nel tempo con scarso contenuto di solfiti, al fine di superare tutti i limiti commerciali premessi nel prologo della parte sperimentale.

Matrice	Fase	Tipo di Intervento	Note
UVA	PROGRAMMA VENDEMMIA	ACQUISIZIONE KNOW HOW TECNICO	Monitoraggio curva di maturazione, tendenza climatica, stato sanitario, analisi sensoriale acini.
UVA	VENDEMMIA	RACCOLTA MANUALE E CERNITA	Selezionare solo le uve sane e a piena maturita' biologica e tecnologica. Utilizzo di cassette o bins, cernita del guasto, no ammostamento, no uva al sole. Trasporto celere ma non traumatico.
UVA	INIZIO VINIFICAZIONE	DIRASPATURA	Tavolo cernita con 4 operatori formati; controllo corpi estranei. Introdurre direttamente diraspato in tino tronco conico.
UVA	INOCULO	INTRODUZIONE PIEDE	Contemporaneamente al riempimento del tino, introdurre in diluizione il piede indigeno che dovrà rappresentare almeno il 5% in volume della massa definitiva. Il piede indigeno dovrà dimostrare vigore e profumare. Il limite è rappresentato dalla quantità di rame residuo sulle uve. Disporre in via cautelativa di lievito selezionato pronto all'uso.

MOSTO	MACERAZIONE	ESTRAZIONE BUCCE	Assicurare la temperatura della massa tra i 15 e i 20°C. Saturare di azoto lo spazio di testa.
MOSTO	OMOGENIZZAZIONE	RIMONTAGGIO CHIUSO e AGGIUNTA COADIUVANTI	Una volta trascorse 24h effettuare un rimontaggio al chiuso, valvola bassa-cappello, di modo da uniformare la distribuzione dei lieviti sullo spazio di testa. Aggiungere 20gr/hl DAP. Mantenere la temperatura tra 15 e 20°C.
MOSTO	ANALISI		Effettuare le analisi dei mosti di zuccheri, acidita' totale e ph.
MOSTO	CONTROLLO		Una volta avviata la fermentazione si assisterà alla levata del cappello; è sufficiente compiere un solo rimontaggio prima di far ri-levare il cappello ed organizzare la svinatura.
MOSTO	SVINATURA	SEPARAZIONE FASI	Una volta fermentato sulle bucce per 48-72h ed aver compattato bene il cappello, sarà sufficiente estrarre dalla valvola bassa il mosto-vino in fermentazione e stoccarlo in un serbatoio inox di modo da completare la fermentazione termocontrollata. Lasciar sgrondare il cappello per 24h. Una volta asciugato il cappello per gravità, sarà sufficiente trasferirlo quanto più delicatamente possibile alla pressa per esaurirlo. mantenere separato lo sgrondo dal pressato.
MOSTO - VINO	FERMENTAZIONE	NUTRIZIONE	Aggiungere 20 gr/hl di attivante organico in funzione delle analisi dell'APA dopo 48h. Assicurare il mantenimento della temperatura tra 16 e 18°C.
MOSTO - VINO	FERMENTAZIONE	CONTROLLO	Monitorare quotidianamente mattina e sera il contenuto zuccherino e la temperatura. Eventualmente intervenire con attivante minerale DAP. Se si notano rallentamenti fermentativi intervenire con 20gr/hl di cellulosa.
VINO	FERMENTAZIONE LENTA	CONTROLLO	Verificare l'esaurimento degli zuccheri e la temperatura che non deve superare i 20-22°C.

VINO	FINE FERMENTAZIONE	TRAVASI	Dopo 2 giorni di assenza di sviluppo di carbonica travasare per tre volte ogni 48h al fine di allontanare tutta la feccia grossolana depositata; ciò vale sia per il fiore che per il pressato.
VINO	STOCCAGGIO	CONTROLLO	Effettuare le analisi di alcol, zuccheri, acidita' totale e ph. Mantenere degustata la massa quotidianamente per la prima settimana; nel caso di insorgenza di riduzioni batonare.
VINO	STOCCAGGIO	CONTROLLO	Verificare l'esigenza di batonage e di integrazioni di solfiti.
VINO	STOCCAGGIO	AMMASSO	da valutare chiarifica e taglio delle due porzioni fiore e pressato.
VINO	STOCCAGGIO	CONTROLLO	Verificare l'esigenza di batonage e di integrazioni di solfiti.

1.6 La valutazione della reattività chimica assoluta della frazione polifenolica delle uve bianche

Al fine di mettere a punto un indice organico di maturazione di livello superiore a quelli esistenti si ipotizza di mettere in relazione alle curve classiche di monitoraggio dei composti caratterizzanti l'uva, e necessari all'ottenimento del vino desiderato, un sistema di valutazione basato sulla reattività complessiva del mosto-uva misurandone il potenziale attraverso una titolazione redox.

Nella messa a punto del metodo non si considera il solo aspetto enzimatico ossidasico, infatti nel caso specifico, oltre alla messa a punto del metodo con soluzioni modello, si è valutato il fatto di monitorare la maturazione di alcuni vigneti campione con il nuovo indice di reattività chimica assoluta dei polifenoli (RECAP).

Nella pratica si dovrà procedere con l'inibizione della tirosinasi al fine di poter disporre di mosto stabile con l'introduzione di EDTA.

È possibile pressare i campioni di uva in assenza di aria prima saturando una busta di nylon con gas inerte e poi mettere sotto vuoto i grappoli.

Tale procedimento corrisponde ad una decompartmentazione degli acini con fuoriuscita del mosto.

Si potrebbero simulare le condizioni di macerazione standard, pressioni di estrazione, presenza o meno di etanolo, e altri parametri tecnologici applicativi.

La titolazione redox della matrice fenolica di un campione prelevato a diverse condizioni e tempi potrebbe definire una curva di potenziale che incrociata con gli indici classici dovrebbe concedere una semplificazione cognitiva dello stato di maturazione dell'uva.

Da validare il protocollo preparatorio dei campioni per la presenza di metalli sulle pruvine.

CONCLUSIONI GENERALI

Lo studio sulle dinamiche evolutive dei vini bianchi del nord-est d'Italia ha permesso di chiarire in parte quali approcci tecnici siano funzionali alla dotazione nei vini di caratteristiche vantaggiose per affrontare in maniera più responsabile e consapevole il mercato globale e la sempre maggiore attenzione dei consumatori e degli organi legislativi.

Negli ultimi anni l'apertura di orizzonti commerciali su scala mondiale, con tutte le relative ricadute in termini di logistica e confronto qualitativo e competitivo, ha esposto le regioni del nord-est, sbilanciate sulla produzione dei vini bianchi, ad una serie di nuove sollecitazioni tecniche, commerciali e normative.

La miglior comprensione e informazione del consumatore sul valore del prodotto è aumentata, come è cresciuta trasversalmente la pianificazione tecnica e il livello globale di qualità in termini analitici, residuali e di ripetibilità delle produzioni. La dismissione o compartimentazione di additivi chimici quali i solfiti si traduce in un vantaggio competitivo di mercato (Bisson et al., 2002). Ecco dunque che la migliore comprensione delle dinamiche evolutive dei vini bianchi permette di conoscere e quindi scegliere più opportunamente i fattori interferenti lo stato ossido riduttivo del prodotto.

Il fondamento economico su cui si sviluppa il lavoro di ricerca rende concreto e applicativo l'approccio. Considerando le grandi aree di produzione dei vini bianchi del mondo, infatti, si nota come il valore delle produzioni (uve, vino e bottiglie, e di conseguenza del valore fondiario) transiti attraverso la capacità dei vini di mantenere le caratteristiche edonistiche caratterizzanti i diversi prodotti nel breve periodo evolvendole positivamente nel tempo.

Per aumentare il valore delle produzioni con le performance commerciali globali è necessario dunque aumentare l'attesa di vita dei vini, mantenendo la freschezza della beva che li caratterizza ma aumentandone al contempo la capacità di resistenza all'ossidazione.

La decisione di studiare gli aspetti legati ai fenomeni ossido riduttivi dei vini bianchi, superando le già diffuse indagini sui composti chimici responsabili e marcatori dell'invecchiamento dei vini, ha permesso un nuovo approccio olistico al problema.

La discriminazione tecnologica dei fattori conservativi e stabilizzanti del sistema redox nei vini bianchi ha rivelato come l'acido ascorbico non sia un fattore incidente positivamente la conservabilità di lungo periodo in quanto promotore nel lungo periodo delle cinetiche ossidative.

Di grande interesse si sono rivelati gli affinamenti sui lieviti soprattutto dei vini effervescenti e la comprensione delle dinamiche dei gruppi -SH che

possono permettere la riduzione dell'impiego dei solfiti senza compromettere la qualità organolettica dei vini come già anche riportato in letteratura (Roussis et al., 2007).

Il monitoraggio del potenziale ossido riduttivo del vino permette di disporre di uno strumento supplementare nella predizione delle dinamiche evolutive vista la correlazione positiva anche con altri parametri e la linearità rispetto al tempo.

Differenti pratiche enologiche operate da diverse cantine producono diversi andamenti dei profili ossido riduttivi dei vini.

È stato notato come le tecniche estrattive di enzimaggio e macerazione pellicolare, di affinamento sulle fecce e in materiali diversi producano delle tendenze importanti nell'orientamento ossido riduttivo dei vini.

Emerge come nel corso della filiera si debba dotare il mezzo sin dall'inizio, in corrispondenza dell'ammontamento, dei contenuti ideali di resistenza all'ossidazione, evitando ovviamente di derivare verso condizioni organoletticamente sgradevoli imputabili a insorgenze di sentori di ridotto.

Nel corso della vinificazione conseguente, affinamento e imbottigliamento si dovrà rispettare il concetto di omeostasi ossido riduttiva e dunque di equilibrio tra le dotazioni riducenti proprie del vino ed ossidanti ambientali.

Ulteriori e più strutturate e approfondite indagini dovranno essere affrontate per comprendere sempre meglio quali siano le migliori linee guida produttive atte a consacrare i vini bianchi del nord est d'Italia nel sempre più competitivo ed esigente mercato globale.

GENERAL CONCLUSIONS

The study of the evolutionary dynamics of white wines of north-eastern Italy has allowed clarifying in part the technical approach needed to give the wines the appropriate characteristics to compete more responsibly and effectively in the global market and to focus more attention on consumers and legislative bodies.

In recent years, the opening of commercial horizons on a worldwide scale, with all its logistic, quality and competitive implications, has exposed the north-eastern regions, unbalanced in the production of white wines, to a series of new technical, commercial and regulatory demands.

The awareness and knowledge of consumers on the value of the product has increased, as has the overall technical planning and level of quality in terms of analysis, residuals and repeatability of the productions. The disposal or partitioning of chemical additives, such as sulphites, results in a competitive market advantage (Bisson et al., 2002). Therefore, better understanding of the evolutionary dynamics of white wines allows knowing and, therefore, choosing the most suitable factors that influence the redox state of the product.

The economic foundation on which the research is based makes the approach practical and pertinent. Considering the large production areas of white wines worldwide, it should be noted that the value of the productions (grapes, wine, bottles, and consequently, the land value) hinges on the wine's ability to maintain its hedonistic features that characterise the different products in the short term, turning them into positives over time.

To increase the value of the productions with the global commercial performances, it is therefore necessary to increase the shelf-life of the wines, preserving their freshness, while increasing their resistance to oxidation.

The decision to study the aspects related to the redox phenomena of white wines, going beyond the already widespread studies on responsible chemical compounds and ageing markers of wines, has defined a new holistic approach to address the problem.

The technological discrimination of preservative and stabilising factors of the redox system in white wines has revealed that ascorbic acid does not have a positive effect on the long term shelf-life, as it promotes kinetic oxidation in the long term.

Ageing on yeast lees, especially in sparkling wines has been of great interest, as has the understanding of the dynamics of the –SH groups that can allow reducing the use of sulphites without impairing the organoleptic quality of the wines, as already reported in literature (Roussis et al., 2007).

Monitoring of the redox potential of wine allows having an additional tool to predict the evolutionary dynamics, given the positive correlation also with other parameters and the linearity with respect to time.

Different winemaking practices performed by different wineries produce different patterns of wine redox profiles.

It was noted that the extraction techniques of fermentation by yeast and maceration on the skins, and the technique of ageing on lees and in different materials, produce important trends in the redox orientation of wines.

It is very clear that right from the start of the production chain, i.e. at the time of must preparation, the medium should be equipped with the contents suitable to resist oxidation, which obviously do not cause any unpleasant organoleptic conditions arising from the onset of reduced scents.

The concept of redox homeostasis, and therefore the balance between the actual reducing properties of wine and environmental oxidants, should be followed throughout the subsequent fermentation, ageing and bottling phases. Additional and more structured and thorough studies must be carried out in order to understand the most appropriate production guidelines for distinguishing the white wines of north-eastern Italy in the increasingly competitive and demanding global market.

BIBLIOGRAFIA

- Alexandre H., and Guillon-Benatier M., (2006). *Yeast autolysis in sparkling wine – a review*. *Aust. J. Grape Wine Res.*, 12, 119-127.
- Alexandre H., Heintz D., Chassagne D., Guilloux-Benatier M., Charpentier C., and Feuillat M., (2001). *Protease A activity and nitrogen fraction released during alcoholic fermentation and autolysis in enological condition*. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 26, 235-240.
- aa. vv., (1543) *magnifico consiglio di conegliano*.
- Antonelli a., Castellari l., Zambonelli c., Carnacini a., (1999). “*yeast influence on volatile composition of wines*”. *j. agric. food chem.*, 47, 1139.
- Arnold W.N., (1980). *Yeast Cell Envelopes. Biochemistry, Biophysics and Ultrastructure Volume 2*. In W.N.Arnold (Ed), *Autolysis* (pp. 93-103). Boca Raton: CRC Press.
- Aznar, M., Lopez, R., Cacho, J. F. and Ferreira, V. 2001. *Identification of impact odorants of aged red wines from Rioja. GC-Olfactometry, Quantitative GC-MS, and odor evaluation of HPLC fractions*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 2924-2929.
- AZZOLINI M., FEDRIZZI B., TOSI E., FINATO F., VAGNOLI P., SCRINZI C., ZAPPAROLI G., (2012). “*Effects of Torulaspora delbrueckii and Saccharomyces cerevisiae mixed cultures on fermentation and aroma of Amarone wine*”. *Eur. Food Res. Technol.* 235: 303–313.
- Barisan L. (2010). *Strategie di sviluppo di un sistema vitivinicolo di successo: il caso del prosecco*. Tesi di Dottorato, Università degli Studi di Padova.
- Barril Célia, Clark Andrew C. e Scollarya Geoffry R. *Chemistry of ascorbic acid and sulfur dioxide as an antioxidant system relevant to white wine [Rivista]*. - [s.l.] : Analytica Chimica Acta, 2012. - 732.
- Baumes, R., Bayonove, C., Barillere, J. M., Escudier, J. L., Cordonnier, R. 1988. *La maceration pelliculaire dans la vinification en blanc – Incidences sur la composante volatiles des mouts*. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 22, 209-223.
- Bayonove, C., Cordonnier, R. and Dubois, P. 1975. *Etude d’une fraction caractéristique de l’arôme du raisin de la variété Cabernet Sauvignon: mise en évidence de la 3-isobutil-2-methoxypirazine*. *CR Acad. Sci. (Paris)* 281, 75-78.
- Benitez Patricia [et al.] *Influence of metallic content of fino sherry wine on its susceptibility to browning [Rivista] // Food Research International*. - 2002. - p. 785-791.
- Berna Amalia Z. [et al.] *Geographical origin of Sauvignon Blanc wines predicted by mass spectrometry and metal oxyde based electronic nose [Rivista] // Analytica Chimica Acta*. - 2000. - p. 146-152.
- Bertuccioli, M., Daddi, P. and Sensidoni, A., 1983. *Evaluating wine quality by the application of statistical methods to analytical GC data*. In: *Sensory quality in food and beverages: definition, measurement and control*. A. A. Williams and R. K. Atkin (Eds.) *Society of Chemical Industry, London*, pp. 353-358.
- Biagini A. (2014). *Caratterizzazione dei vini bianchi longevi friulani*. Tesi di Laurea Magistrale, Università degli Studi di Padova, Udine, Verona.
- Bidan, P. 1975. *Relation entre la teneur des vins en alcools supérieurs et la teneur des mouts en substances azotées, en particulier en acides aminés*. *Bulletin O.I.V.*, 48, 842-867.
- Biondi Bartolini A., Cavini F. e de Bosquet M. *Ossigeno e vino [Libro]*. - Firenze : Parsec Edizioni, 2008.
- Blanchard, I., Tominaga, T., Dობourdieu, D. 2001. *Formation of furfurylthiol exhibiting a strong coffee aroma during oak barrel fermentation from furfural released by toasted staves*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 4833-4835.
- BOATTO V., BARISAN L., POMARICI E., (2016). *Rapporto annuale 2015 – “Il capitale umano: un valore per la denominazione”*. *Distretto del Conegliano Valdobbiadene (TV), Centro studi di distretto*.

- Bouchilloux, P., Darriet, P., Dubourdieu, D. 1996, *Mise au point d'une méthode de dosage de la 4-mercapto-4-méthypentan-2-one dans les vins de Sauvignon*. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 30, 23-29.
- Bramwell, A. F., Burrell, J. W. K., Riezebos, G. 1969. *Characterisation of pyrazines in galbanum oil*. *Tetrahedron Letters*, 37, 3215- 3216.
- Brand-Williams W., Cuvelier M.E. e Berset C. *Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity [Rivista]*. - *Massy : Food Science and Technology*, 1994. - 25-30 : Vol. 28.
- Brotto L. (2008). *Il ruolo di alcune variabili chimiche e fisiche dei sistemi di chiusura sull'evoluzione del vino in bottiglia*. *Tesi di Dottorato, Università degli Studi di Udine*.
- Bueno Monica [et al.] *Chemical and sensory characterization of oxidative behavior in different wines [Rivista] // Food Research International*. - 2010. - p. 1423-1428.
- Babayán T.L., and Bezrukov M.G., (1985). *Autolysis in yeast*. *Acta Biotechnol.*, 5, 129-136.
- Buttery, R. G., Seifert, R. M. Guadagni, D. G., Ling, L. C. 1968. *Characterization of some volatile constituents of bell peppers*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 17, 1322-1327.
- CALÒ A., COSTACURTA A., (2004). *“Dei vitigni italiani ovvero delle loro storie, caratteri e valorizzazione”*. Ed. Matteo, Dosson di Casier (TV).
- CALÒ A., COSTACURTA A., CANCELLIER S., CRESPIAN M., MILANI N., CARRARO R., GIUSTI M., SARTORI E., ANACLERIO F., FORTI R., CIPRIAN L., DI STEFANO R., PIGELLA R., BOTTERO S., GENTILINI N., (2000). *“Delle viti Proseccche. Ovvero della distribuzione tra Prosecco tondo e Prosecco lungo”*. Ed. Libra, Pordenone.
- CALÒ A., PARONETTO L., RORATO G., (1996). *“Storia regionale della vite e del vino in Italia. Veneto”*. Ed. Unione Italiana Vini, Milano.
- CANCELLIER S., GIACOBBI P., COLETTI A., SOLIGO S., MICHELET E., COLETTI M., STOCOCO A., (2003). *“Vecchi vitigni del Veneto”*. Ed. Veneto Agricoltura, Legnaro (PD).
- Caridi A., (2006). *Enological functions of parietal yeast mannoproteins*. *Antonie Van Leeuwenhoek*, 89, 417-422.
- Cappelli, Vannucchi (2005) *Chimica degli alimenti*.
- CARIDI A., TINI V., BENEVELLI M., ZAMBONELLI C., (1996). *“Caratteristiche Enologiche di Hanseniaspora guillirmondii”*. *Vini d'Italia*, 32, 51.
- CARPENÈ A., VIANELLO A., (1874). *“La vite e il vino in provincia di Treviso”*. Ed. Loescher, Torino.
- CAVAZZA A., GRANDO M. S., ZINI C., (1992). *“Rilevazione della flora microbica di mosti e vini. Vignevini, 9-92 17-20*.
- CIANI M., (1997). *Role, enological properties and potential use of non-Saccharomyces wine yeasts*. In *Recent Research Developments in Microbiology* ed. Pandalai, S.G. pp. 317–331. Trivandrum, India: Research Signpost.
- CIANI M., FERRARO L., FATICHENTI F., (2000). *“Influence of glycerol production on the aerobic and anaerobic growth of the wine yeast Candida Stellata”*. *Enzyme Microbial Technol.*, 27, 698. 103
- CIANI M., MACCARELLI F., (2000). *“Oenological properties of non-Saccharomyces yeast associated with wine-making*. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 14, 199.
- Charpentier C. e Feuillat M. *Yeast autolysis*. In: *Wine microbiology and biotechnology*. G.H. Fleet (Ed.). pp 225-242. Harwood Academic Publishers, Chur, Switzerland (1993).
- Charpentier C., and Freyssinet M., (1989). *The mechanism of yeast autolysis in wine*. *Yeast*, 5, 181-186.
- Charpentier C., Aussenac J., Charpentier M., Prome J.C., Duteurtre B., and Feuillat M., (2005). *Release of nucleotides and nucleosides during yeast autolysis: kinetics and potential impact on flavor*. *J. Agric. Food Chem.*, 53, 3000-3007.

- Connew S., (1998). *Yeast autolysis. A review of current research. Aust. NZ Wine Ind. J.*, 13, 61-64
- Chatonnet, P., Boidron, J. N. and Pons, M. 1990. *Elevage des vins rouges en futs de chene: evolution de certains composés volatils et de leur impact aromatique. Sciences des Aliments*, 10, 565-587.
- Chatonnet, P., Dubordieu, D., Boidron, J. N. 1995. *The influence of Brettanomyces/Dekkera sp yeast and lactic bacteria on the ethylphenols. American Journal of Enology and Viticulture*, 46, 463-468.
- Chatonnet, P., Dubordieu, D., Boidron, J. N. and Pons, M. 1992. *The origin of ethylphenols in wines. Journal of the Science of Food and Agriculture*, 60, 165-178.
- Coletti A. (2016). *Lieviti indigeni e selezionati nella produzione del Conegliano Valdobbiadene Docg. Tesi di Laurea Magistrale, Università degli Studi di Padova, Udine, Verona.*
- Comuzzo P. (2003). *Effetto di derivati industriali di lievito sulla stabilità colloidale e sulla percezione aromatica dei vini. Tesi di Dottorato, Università degli Studi di Udine.*
- CONSORZIO DI TUTELA DEL CONEGLIANO VALDOBBIADENE PROSECCO SUPERIORE D.O.C.G, (2016). *Materiali vari tratti nel mese di maggio 2016, dal sito <http://www.prosecco.it>.*
- Darriet, P., Tominaga, T., Dubourdieu, D. 1995. *Identification of a powerful aromatic component of Vitis vinifera L. var. Sauvignon wines: 4-mercapto-4methylpentan-2-one. Flavour Fragrance Journal*, 10, 385-392.
- Davis, C. R., Wibowo, D., Eschenbruch, R., Lee, T. H., Fleet, G. H. 1985. *Practical implications of malolactic fermentation: A review. American Journal of Enology and Viticulture*, 36, 290-301
- Del Barrio-Galan Ruben, Perez-Magarino Silvia e Ortega-Heras Miriam *Effect of the aging on lees and other alternative techniques on the low molecular weight phenols of Tempranillo red wine aged in oak barrels [Rivista] // Analytica Chimica Acta. - 2012. - p. 53-63.*
- Del Barrio-Galan Ruben, Perez-Magarino Silvia e Ortega-Heras Miriam *Effect of the aging on lees and other alternative techniques on the low molecular weight phenols of Tempranillo red wine aged in oak barrels [Rivista] // Analytica Chimica Acta. - 2012. - p. 53-63.*
- Del Barrio-Galan Ruben, Perez-Magarino Silvia e Ortega-Heras Miriam *Techniques for improving or replacing ageing on lees of oak aged red wines: The effects on polysaccharides and the phenolic composition [Rivista] // Food Chemistry. - 2011. - p. 528-540.*
- Del Canuto Francesco [et al.] *Il Vino Italiano [Libro]. - Cavriago (RE) : Edizioni Associazione Italiana Sommeliers, 2010. - Vol. 2A.*
- Delfini C. (1995) *Scienza e Tecnica di microbiologia enologica.*
- Dubois, P. 1989. *Apport du fût de chêne neuf à l'arôme des vins. Revue Française d'Oenologie*, 120, 19-24.
- Dupin Isabelle V. S. [et al.] *Saccharomyces cerevisiae Mannoproteins That Protect Wine from Protein Haze: Their Release during Fermentation and Lees Contact and a Proposal for Their Mechanism of Action [Rivista] // Journal of Agricultural and Food Chemistry. - 2000. - p. 3098-3105.*
- EPIFANIO SI, GUTIERREZ AR, SANTAMARIA MP & LOPEZ R (1999). *"The influence of enological practices on the selection of wild yeast strains in spontaneous fermentation". Am. J. Enol.Vitic.* 50: 219–224. 104
- Etiévant, P.X. 1991. *Wine. In Volatile compounds of food and beverages. Maarse, H. Ed. Marcel Dekker Inc., New York., pp. 483-587.*
- Faraone G., *Valutazione dell'affinamento sulle fecce di vini bianchi alla luce di nuovi parametri analitici. Tesi di Laurea, Università degli Studi di Udine e Trento (2016).*
- Ferreira, V., López, R., and Aznar, M. 2002a. *Olfactometry and aroma extract dilution analysis of wines. In: Molecular methods of plant analysis, vol. 21. Analysis of Taste and*

- Aroma. Jackson J.F. and Linskens H. F. (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, pp. 89-122.
- Ferreira, V., Ortin, N., Escudero, A., López, R., and Cacho, J. 2002b. Chemical characterization of the aroma of Grenache rosé wines: aroma extract dilution analysis, quantitative determination, and sensory reconstitution studies, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 4048-4054.
- Feuillat M. Yeast macromolecules: origin, composition, and their enological interest. *Am. J. Enol. Vitic.* 54:211-213 (2003).
- Fornairon-Bonnefond C., Camarasca C., Moutounet M., and Salmon J.M., (2002). New trends on yeast autolysis and wine ageing on lees: A bibliographic review. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 36, 49-69
- Flanzy, C., 1998. *Oenologie fondamentales scientifiques et technologiques*. Lavoisier Tec &Doc.
- Gallardo-Chacón J.J, Vichi S., Urp P., López-Tamames E., Buxaderas S. (2010) Antioxidant activity of lees cell surface during sparkling wine sur lie aging. *Int J Food Microbiol* 143:48–53.
- GAZZETTA UFFICIALE n° 141 del 7.06.1969. Riconoscimento della Denominazione di Origine Controllata del Prosecco di Conegliano e Valdobbiadene.
- Genovese, A., Gambuti, A., Piombino, P., Moio, L. 2006. Aroma compounds of sweet wines obtained from late harvested and botrytized non-aromatic grapes. *Acta Horticulturae* (in press).
- Godden P [et al.] Wine bottle closures: physical characteristics and effect on composition and sensory properties. [Rivista]. - [s.l.] : Aus. J. Grape Wine Res., 2001. - 7.
- Gonzalez-Ramos Daniel e Gonzalez Ramon Genetic Determinants of the Release of Mannoproteins of Enological Interest by *Saccharomyces cerevisiae* [Rivista] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. - 2006. - p. 9411-9416.
- Guadalupe Zenaida e Ayestaran Belén Polysaccharide Profile and Content during the Vinification and Aging of Tempranillo Red Wines [Rivista] // *Journal of Agricultural Food Chemistry*. - 2007. - p. 10720-10728.
- Guilloux-Benatier Michele e Chassagne David Comparison of Components Released by Fermented or Active Dried Yeasts after Aging on Lees in a Model Wine [Rivista] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. - 2003. - p. 746-751.
- Gunata, Z., Bayonove, C., Baumes, R., Cordonnier, R. 1985. The aroma of grapes. I. Extraction and determination of free and glycosidically bound fractions of some grape aroma components. *Journal Chromatography*, 331, 1, 83-90.
- Guth, H. 1997a. Identification of character impact odorants of different white wine varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 3022-3026.
- Guth, H. 1997b. Quantification and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 3027-3033.
- Hale, M. D., MC Cafferty, K., Larmie, E., Newton, J., Swan, J. S. 1999. The influence of oak seasoning and toasting parameters on the composition and quality of wine *American Journal of Enology and Viticulture*, 50, 495-502.
- Hardy, P. S. 1970. Changes in volatiles of muscat grapes during ripening. *Phytochemistry*, 9, 709-715.
- Henick-Kling, T. 1993. Malolactic fermentation. In: *Wine Microbiology and Fermentation*. Ed. G. H. Fleet, (Harwood, Camberwell, Vic.), pp. 289-326.
- Hernawan T., and Fleet G.H., (1995). Chemical and cytological changes during the autolysis of yeast. *J. Ind. Microbiol.*, 14, 440-450.
- Houg M.D. and Maddox I.S., (1970). Yeast autolysis. *Process Biochem.*, 5, 50-52
- Klis F.M., Mol P., Hellingwerf K., and Brul S., (2002). Dynamics of cell wall structure in *Saccharomyces cerevisiae*. *FEMS Microbiol. Rev.*, 26, 239-256.

- Howell, K. S., Swiegers, J. H., Elsey, G. M., Siebert, T. E., Bartowsky, E. J., Fleet, G. H., Pretorius, I. S., de Barros Lopes, M. A. 2004. Variation in 4-mercapto-4-methyl-pentan-2-one release by *Saccharomyces cerevisiae* commercial wine strains. *FEMS Microbiology Letters*, 240, 125-129.
- Ibanez Jorge G. [et al.] *Metals in alcoholic beverages: A review of sources, effects, concentrations, removal, speciation, and analysis [Rivista] // Journal of Food Composition and Analysis*. - 2008. - p. 672-683.
- Johnson Hugh e Robinson Jancis *Atlante Mondiale dei Vini [Libro]*. - Milano : Mondadori, 2008.
- Jurado Marco, Josè [et al.] *Classification of Spanish DO white wines according to their elemental profile [Rivista] // Food Chemistry*. - 2012. - p. 898-903.
- Karbowiak T. [et al.] *Wine Oxidation and the Role of Cork [Rivista]*. - Dijon : *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2010. - 50. Caratterizzazione
- Katumi, H and Samuta, T. 1999. Grape maturity and light exposure affect berry methoxypyrazine concentration. *American Journal of Enology and Viticulture*, 50, 194-198.
- Komano H., Rockwell N., Wang G.T., Krafft G.A., Fuller R.S., (1999). Purification and characterization of the yeast glycosylphosphatidylinositol-anchored, monobasic-specific aspartyl protease yapsin 2 (Mkc7p). *J. Biol. Chem.*, 271, 24421-24437.
- Kotseridis, Y., Baumes, R. L., Skouroumounis, G. K. 1998b. Synthesis of labelled [2H4] β -damascenone, and [2H2]2-methoxy-3-isobutylpyrazine, [2H3] α -ionone and [2H3] β -ionone for quantification in grapes, juices and wines. *Journal Chromatography A*, 824, 71-78.
- Kristl Janja, Veber Marjan e Slekovec Metka *The application of ETAAS to the determination of Cr, Pb and Cd in samples taken during different stages of the winemaking process [Rivista] // Analytical and Bioanalytical Chemistry*. - 2002. - p. 200-204.
- Lacey, M. J., Allen, M. S, Harris, R. L. N., Brown, W. V. 1991. Methoxypyrazines in Sauvignon blanc grapes and wines. *American journal of Enology and Viticulture*, 42, 103-108.
- Lambrechts, M. G. and Pretorius, I. S. 2000. Yeast and its importance to wine aroma. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 21, 97-129.
- Liberatore Maria Teresa [et al.] *Aroma quality improvement of Chardonnay white wine by fermentation and ageing in barrique on lees [Rivista] // Food Research International*. - 2010. - p. 996-1002.
- Lizee Marion *Antioxidant Capacity of Sulphur Dioxide in Model Wine Solution: A Comparison with Complementary Wine Additives [Atti di convegno] // Tesi di Laurea Vinifera EuroMaster*. - 2013.
- Lubbers S. *Caractérisation de macromolécules d'origine levurienne du vin. Etude des interactions avec des substances d'arome. Application a la stabilisation tartrique des vin. Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne (1993)*.
- Lurton L., Segain J.P., and Feuillat M., (1989). Etude de la protéolyse au cours de l'autolyse de levures en milieu acide. *Sci. Aliments*, 9, 111-124.
- Marais, J. and Pool, H. J. 1980. Effect of storage time and temperature on the volatile composition and quality of dry white table wines. *Vitis*, 19, 151-164.
- Marais, J., Versini, G., van Wyk, C. J., Rapp, A. 1992. Effect of region on free and bound monoterpene and C13-norisoprenoid concentrations in Weisser Riesling wine. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 13, 71-77.
- Martineau, B. and Henick-Kling, T. 1995. Formation and degradation of diacetyl in wine during alcoholic fermentation with *Saccharomyces cerevisiae* strain EC 118 and Malolactic fermentation with *Leuconostoc oeni* strain MCW. *American Journal of Enology and Viticulture*, 46, 442-448.

- Martinez-Rodriguez A.J., and Polo M.C., (2000). Characterization of the nitrogen compounds released during yeast autolysis in a model wine sistem. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 1081-1085.
- Martinez-Rodriguez A.J., Carrascosa A.V., Martin-Alvarez P.J., Moreno Arribas V., and Polo M.C., (2002). Influence of the yeast strain on the changes of amino acid, peptides and proteins during sparkling wine production by the traditional method. *J. Ind. Microbiol. Biot.*, 29, 314-322.
- Meneghetti M.(2014). Nuovi parametri per lo studio dell'evoluzione dei vini spumanti sui lieviti. Tesi di Laurea Magistrale, Università degli Studi di Padova, Udine, Verona.
- MILETO A., (2012). "Microspumantizzazione e analisi sensoriale di vini Prosecco prodotti in differenti zone". Tesi di Laurea Magistrale Interateneo in Viticoltura Enologia e Mercati Vitivinicoli, Università degli Studi di Padova, Udine, Verona.
- Martins Rui C. [et al.] Oxidation Management of White Wines Using Cyclic Voltammetry and Multivariate Process Monitoring [Rivista] // *Agricultural and Food Chemistry*. - 2008. - p. 12092–12098.
- Moine-Ledoux V., and Dubourdieu D., (2000). Role yeast mannoproteins with regard to tartaric stabilization of wine. *Bull. L'O.I.V.*, 75, 471-482.
- Moren-Arribas M.V., and Polo M.C., (2009). *Wine chemistry and biochemistry*. Springer Science Bussiness Media, LLC.
- Moreno-Arribas V., Pueyo E., Polo M.C., and Martinez-Alvarez P.J., (1998). Changes in the amino acid composition of the different nitrogenous fraction during the aging of wine with yeast. *J. Agric. Food Chem.*, 70, 309-317.
- Moret Ivo, Scarponi Giuseppe e Cescon Paolo Chemometric Characterization and Classification of Five Venetian [Rivista] // *Agricultural food chemistry*. - 1994. - p. 1143-1153.
- Muranyi Zoltan e Kovacs Zsuzsanna Statistical evaluation of aroma and metal content in Tokay wines [Rivista] // *Microchemical Journal* . - 2000. - p. 91-96.
- Mestres, M., Busto, O., Guasch, J. 2000. Analysis of organic sulfur compounds in wine aroma. *Review. Journal of Chromatography A*, 881, 569-581.
- Moio, L., Di Marzio, L., Genovese, A, Piombino, P., Squillante, E., Castellano, L. and Mercurio, V. 2002a. I descrittori sensoriali ed i componenti volatili ad elevato impatto olfattivo dell'aroma del vino Fiano. *Vignevini*, 4, 115-123.
- Moio, L., Gerbaux, V., Naudin, R. 1995. Influenza delle condizioni di elaborazione in "barrique" sull'aroma del vino bianco. In "Atti 2° Congresso nazionale di Chimica degli Alimenti", Società Chimica Italiana – gruppo di Chimica degli Alimenti, vol. II, pp. 825-831.
- Moio, L., Ugliano, M., Gambuti, A., Genovese, A., Piombino, P. 2004b. Influence of different clarification treatments on the concentration of selected free varietal aroma compounds and glycoconjugates of Falanghina (*Vitis vinifera* L.) must and wine. *Am. J. Enol. Vitic.*, 51, 7-12.
- Moio, L., Ugliano, M., Gambuti, A., Piombino, P., Genovese, A., Pessina, R., Rinaldi, A. 2004. Oenological practices to improve flavour quality of monovarietal wines: a five years study on wines from Italian autochthonous grapes. In: *Proceedings XXVIIIth world congress of vine and wine*. Vienna (Austria), 4-9 luglio.
- Moio, L., Ugliano, M., Genovese, A., Gambuti, A., Pessina, R., Piombino, P. 2004c. Effect of antioxidant protection of must on volatile compounds and aroma shelf life of Falanghina (*Vitis vinifera* L.) wine. *J. Agric. Food Chem.*, 52: 891-897.
- Moio, L., Ugliano, M., Pessina, R., Genovese, A. 2002b. Effect of prefermentative must clarification treatments on free and bound volatile compounds of white wines obtained from non-aromatic grapes. In *Proceedings of the 27th OIV symposium*. Bratislava, 24-28 June.
- Murat, M. L., Masneuf, I., Darriet, P., Lavigne, V., Tominaga, T., Dubourdieu, D. 2001b.

Effect of Saccharomyces cerevisiae yeast strains on the liberation of volatile thiols in Sauvignon blanc wine. American Journal of Enology and Viticulture, 52, 136-139.

Nicolini G. (2009) Variabilità indotta da lieviti commerciali in vini bianchi sperimentali. *Doc.Tec. l'Enologo 2009, 89-96.*

Nykanen, L. L., Nykanen, I., Suomalainen, H. 1977. Distribution of esters produced during sugar fermentation between the yeast cell and the medium. *Journal of the Institute of Brewing, 83, 32-34.*

NIST CHEMISTRY WEBBOOK. (www.webbook.nist.gov/chemistry/).

Numez Y.P., Carrascosa A.V., Gonzales R., Polo M.C., and Martinez-Rodriguez A., (2006). Isolation and characterization of a thermally extracted yeast cell wall fraction potentially useful for improving the foaming properties of sparkling wine. *J. Agric. Food Chem., 54, 7898-7903.*

OIV Commission Regulation (EC) No 2676/1990. Determining Community methods for the analysis of wines. [Rapporto]. - 2005.

OIV Maximum acceptable limits of various substances contained in wine [Rapporto]. - 2011.

Paneque Patricia [et al.] Metal content in southern Spain wines and their classification according to origin and ageing [Rivista] // *Microchemical journal*. - 2010. - p. 175-179.

Pati Sandra [et al.] Influence of ageing on lees on polysaccharide glycosyl-residue composition of Chardonnay wine [Rivista] // *Carbohydrate Polymers*. - 2010. - p. 332-336.

Pearce, T. J. P., Peacock, J. M., Aylward, F., Haisman, D. R. 1967. Catty odours in food: reactions between hydrogen sulphide and unsaturated ketones. *Chem. Ind.- London 37, 1562-1563.*

Pérez Prieto, L. J., López-Roca, J. M., Martínez Cutillas, A., Pardo Minguéz, F., Gómez-Piton M., Charpentier C., and Troton D., (1988). Cell wall and lipid changes in *Saccharomyces cerevisiae* during aging of Champagne wine. *Am. J. Enol. Vitic., 39, 221-226.*

Plaza, E. 2002. Maturing wines in oak barrels. Effects of origin, volume, and age of the barrel on the wine volatile composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50, 3272-3276.*

Pohl Pawel What do metals tell us about wine? [Rivista] // *Trends in Analytical Chemistry*. - 2007. - p. 941-949.

POZZALI M., (2010). Report "Conegliano Valdobbiadene dove il Prosecco è Superiore (where Prosecco is Superiore)". Edizioni Food srl 2010. Stampe Reggiani Spa, Divisioni Arti Grafiche, Varese.

Rapp, A. and Mandery, H. 1986. New progress in wine and wine research. *Experientia, 42, 873-884.*

Rapp, A. and Marais, J. 1993. The shelf life of wine: change in aroma substances during storage and ageing of white wines. In: G. Charalambous (Editor), *Shelf life studies of foods and beverages chemical, biological, physical and nutritional aspects*, Elsevier Science publisher B.V., p. 891-921.

Rauhut, D. 1993. Yeast – production of sulfur compounds. In: *Wine Microbiology and Biotechnology*. Ed. G.H. Fleet (Harwood Academic Publisher: Chur, Switzerland) pp. 183-223.

Ribéreau-Gayon P. [et al.] *Trattato di Enologia I [Libro]*. - [s.l.] : Edagricole, 2010.

Ribéreau-Gayon P. [et al.] *Trattato di Enologia II [Libro]*. - [s.l.] : Edagricole, 2010.

Rodrigues A [et al.] Influence of Fining and Tartaric Stabilisation Procedures on White Wine Mannoprotein Content [Rivista]. - Lisbona : S. Afr. J. Enol Vitic, 2012. - 1 : Vol. 33.

Rodrigues A. [et al.] Characterization of Mannoproteins during white wine (*Vitis vinifera* L. CV. Encruzado) ageing on lees with stirring in oak wood barrels and in a stainless steel tank with oak staves [Rivista] // *Journal des Sciences de la Vigne et*

Rowe Jeffrey D. [et al.] *Systematic Identification of Yeast Proteins Extracted into Model Wine during Aging on the Yeast Lees* [Rivista] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. - 2010. - p. 2337-2346.

ROSINI G., FEDERICI F., MARTINI A., (1982). "Yeast flora of grape berries during ripening". *Microb. Ecol.*, 8, 83. 105

Sefton, M. A., Francis, I. L., Williams, P. J. 1990. *Volatile norisoprenoid compounds as constituents of oak woods used in wine and spirit maturation*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38, 2045-2049.

Sefton, M. A., Francis, L., Williams, P. J. 1994. *Free and bound secondary metabolites of Vitis vinifera grape cv. Sauvignon blanc*. *Journal of Food Science*, 59, 142-147.

Simpson, R. F. 1979. *Some important aroma components of white wine*. *Food Technol. Aust.*, 31, 516-522.

Simpson, R. F. and Millar, G. C. 1984. *Aroma composition of Chardonnay wine*. *Vitis* 23, 143-158.

Swiegers, J. H. and Pretorius, I. S. 2005. *Yeast modulation of wine flavour*. *Advances Applied Microbiology*, 57, 131-175.

Sioumis Nikos [et al.] *Kinetics of browning onset in white wines: influence of principal redox-active polyphenols and impact on the reducing capacity* [Rivista] // *Food Chemistry*. - 2006. - p. 98-104.

Sonni Francesca [et al.] *Antioxidant Action of Glutathione and the Ascorbic Acid/Glutathione Pair in a Model White Wine* [Rivista]. - [s.l.] : *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011. - 59.

Suarez-Lepe J.A. e Morata A. *New Trends in yeast selection for winemaking* [Rivista] // *Food Science and Technology*. - 2012. - p. 39-50.

Tariba Blanka *Metals in Wine - Impact on Wine Quality and Health Outcomes* [Rivista] // *Biol Trace Elem Res*. - 2011. - p. 143-156.

TOMASI D. E GAIOTTI F., (2011). "I terroirs della Denominazione Conegliano Valdobbiadene. Studio sull'origine della qualità"; CRA (Centro di Ricerca per la Viticoltura)- Consorzio di Tutela del Conegliano Valdobbiadene DOCG 2011, stampe T-Studio s.n.c. Soave, Verona.

TOMASI D., CETTOLIN C., CALÒ A. E BINI C., (2004). "I suoli ed i climi della fascia collinare del comune di Conegliano e loro attitudine alla coltivazione del vitigno Prosecco (Vitis sp)". *Istituto sperimentale per la viticoltura, amministrazione comunale di Conegliano (TV)*.

Tominaga, T., Baltenweck-Guyot, R., Peyrot de Gachons, C., Dubourdieu, D. 2000a. *Contribution of volatile thiols to the aromas of white wines made from several Vitis vinifera grape varieties*. *American Journal of Enology and Viticulture*, 51, 178-181.

Tominaga, T., Masneuf, I., Dubourdieu, D. 1995. *A S-cysteine conjugate, precursor of aroma of white sauvignon*. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 29, 227-232.

Ugliano Maurizio [et al.] *Evolution of 3-Mercaptohexanol, Hydrogen Sulfide, and Methyl Mercaptan during Bottle Storage of Sauvignon blanc Wines. Effect of Glutathione, Copper, Oxygen Exposure, and Closure-Derived Oxygen* [Rivista]. - [s.l.] : *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011. - 59.

UNI ISO 8589, (1990). *Analisi sensoriale. Criteri generali per la progettazione di locali destinati all'analisi*. Ente nazionale Italiano di Unificazione e International Organization for Standardization.

Usseglio-Tomasset L., Castino M. *I colloidi solubili di natura glucidica dei mosti e dei vini. Parte III*. *Riv. Vitic. Enol.* 28:401-412 (1975 b).

Volpe M.G. [et al.] *Heavy metal uptake in the enological food chain* [Rivista] // *Food Chemistry*. - 2009. - p. 553-560.

ZAMBONELLI C., (2003). *“Microbiologia e biotecnologia dei vini”*. Edagricole – Edizioni Agricole de Il Sole 24 ore Edagricole S.r.l.

ZOECKLEIN B. W., FUGELANG K. C., GUMP B. H., WHITON R. S., (2002). *“Comparison of analytical methods for prediction of prefermentation nutritional status of grape juice”*. *American Journal of Enology and Viticulture*, 53, 4, 325-329 106

RINGRAZIAMENTI

Un doveroso ringraziamento sincero a mia moglie Cristina, a mia figlia Ginevra e al futuro Leonardo;

ai miei genitori, ai miei fratelli e cognati, ai miei suoceri e a Tiziana.

Alla squadra Uva Sapiens.

Al dr. Franco Battistutta, dr.ssa Lara Tat e dr. Piergiorgio Comuzzo.

Al Prof. Zironi, al Prof. Begalli e al Prof. Riponi.

Agli enologi Coletti, Meneghetti, Biagini, Faraone e Notarfranco.

Alla insoddisfazione e alla curiosità, alla concretizzazione degli esempi.