



Massimizzazione del potenziale enologico per mezzo di diverse tecniche di vinificazione

Linea B.0.4

Prof. Luca Calamai



Dipartimento di Scienze delle Produzioni Vegetali, del
Suolo e dell'Ambiente Agroforestale

Piazzale delle Cascine, 18, 50144 - Firenze Italia

Tel. +39 055 32881 - Fax +39 055 333273

e-mail luca.calamai@unifi.it

6 Dicembre 2010

Indice

1 Introduzione.....	7
1.1.Stato dell'arte.....	7
1.2.Obiettivi del progetto.....	10
1.3.La cantina.....	10
1.4.L'organigramma del DIPSA.....	12
2 Materiale e Metodo.....	14
2.1 Lo schema sperimentale.....	14
2.2 Descrizione dei Livelli.....	16
2.2.1.Temperatura di fermentazione.....	17
2.2.2. Macerazione Pre Fermentativa.....	19
2.2.3.La Crioestrazione	22
(a cura del Prof. Alessandro Parenti-DEISTAF).....	22
2.2.4.Il Salasso.....	29
2.3 I vigneti, le prove sperimentali in campo, la vendemmia	31
2.3.1 2008.....	31
2.3.2 2009.....	42
2.3.3 2010.....	45
2.4 Prelievi	48
2008-2009-2010.....	48

2.5 I protocolli di vinificazione.....	50
2.6 Approccio Analitico.....	57
2.6.1 Metodiche di Laboratorio.....	57
2.6.2 Determinazione degli aromi (Metodo interno Prof. L. Calamai).....	58
2.6.3 Messa a punto del metodo.....	61
2.6.3.1 Preparazione del campione.....	61
2.6.3.2 Scelta della colonna cromatografica e delle condizioni strumentali.....	62
2.6.3.3 Scelta del tipo di fibra.....	63
2.6.4 Organizzazione e attività del panel di analisi sensoriale del Consorzio Toscana.....	67
2.7 Analisi Statistica.....	74
2.7.1 Parametri chimici.....	74
2.7.2 Analisi del profilo aromatico.....	77
3 Risultati e Discussione.....	79
3.1 2008_Svinatura.....	79
3.1.1 Intensità colorante.....	79
3.1.2 Flavonoidi Totali.....	82
3.1.3 Flavonoidi non antocianici	84
3.1.4 Antociani totali.....	87

3.1.5 Complessi Tannino-Antociani-Tannino (TAT) non decolorabili con SO2	88
3.1.6 Antociani liberi + complessi TA decolorabili con SO2	90
3.2 2008_Un Mese dopo la Svinatura.....	91
3.2.1 Intensità Colorante.....	92
3.2.2 Flavonoidi Totali.....	94
3.2.3 Flavonoidi non antocianici	96
3.2.4 Antociani totali.....	98
3.2.5 Complessi TAT non decolorabili con SO2.....	100
3.2.6 Antociani liberi + complessi TA decolorabili con SO2	101
3.3 2008_6 Mesi dopo la Svinatura.....	104
3.3.1 Intensità Colorante.....	104
3.3.2 Flavonoidi Totali.....	106
3.3.3 Flavonoidi non antocianici	109
3.3.4 Antociani totali	111
3.3.5 Complessi TAT non decolorabili con SO2	112
3.3.6 Antociani liberi + complessi TA decolorabili con SO2	114
3.4 2008_18 Mesi dopo la Svinatura.....	115
3.4.1 Intensità Colorante.....	115

3.4.2 Flavonoidi Totali.....	117
3.4.3 Flavonoidi non antocianici.....	119
3.4.4 Antociani totali.....	120
3.4.5 Complessi TAT non decolorabili con SO ₂ e Antociani liberi + complessi TA decolorabili con SO ₂	122
3.5 2009_Svinatura.....	123
3.5.1 Intensità colorante.....	124
3.5.3 Flavonoidi non antocianici.....	127
3.5.4 Antociani totali.....	128
3.5.5 Antociani liberi + complessi TA decolorabili con SO ₂	130
3.5.6 Complessi TAT non decolorabili con SO ₂	131
3.6 2009_6 mesi dalla Svinatura.....	134
3.6.1 Salasso.....	134
3.6.2 Intensità colorante.....	134
3.6.3 Flavonoidi Totali.....	135
3.6.4 Flavonoidi non antocianici.....	137
3.6.5 Antociani totali.....	138
3.6.6 Complessi TAT non decolorabili con SO ₂ +Antociani liberi + complessi TA decolorabili con SO ₂	139
3.7 2010.....	141
3.8 Confronto a 6 mesi dopo la svinatura 2008x2009.....	141

3.9 Profilo aromatico.....	149
3.9.1 Vini 2008.....	149
Vini alla Svinatura	149
3.9.2 Vini 2009	160
4 Conclusioni.....	169

1 Introduzione

1.1. Stato dell'arte

Uno degli obiettivi enologici principali nella moderna produzione vinicola è quello di riuscire ad ottenere e preservare il massimo livello qualitativo rispetto alla potenzialità intrinseca delle uve di partenza. La professionalità del produttore e dell'enologo risiede nella capacità di associare tecniche di vinificazione e affinamento diverse sulla base delle caratteristiche delle uve allo scopo di ottenere un risultato qualitativo atteso. Le tecniche scelte nella definizione dei protocolli di vinificazione riguardano fasi e ambiti diversi, dalle tecniche prefermentative (gestione delle uve alla raccolta, temperature di conservazione, trattamenti termici ed enzimatici), alla gestione delle fermentazioni (temperature di fermentazione, scelta dei ceppi di lievito, strategie nutrizionali e ossigenazioni) e infine naturalmente, parlando di vini rossi, all'estrazione del colore (tecniche di estrazione, durata della macerazione, frequenza delle operazioni, ecc).

Nella maggior parte dei casi la combinazione con cui le tecniche vengono associate deriva dall'esperienza del professionista e dai risultati positivi o negativi ottenuti con l'uso di una o dell'altra tecnica su uve più o meno simili a quelle che ci si trova a dover trasformare. Anche nella bibliografia scientifica, i lavori di ricerca hanno avuto sempre come obiettivo quello di valutare l'effetto o l'efficacia di una o dell'altra tecnica, applicata ad una fase di produzione, possibilmente su uve con caratteristiche diverse, ma nella maggior parte dei casi standardizzando le tecniche applicate alle altre fasi del processo. Difficilmente ci si è chiesti se i risultati di due o più tecniche enologiche applicate a fasi diverse del processo siano assimilabili, sinergiche o se al contrario agiscano in senso opposto ai fini del risultato finale. In altri termini (e in parte banalizzando il problema) se con la macerazione prefermentativa a freddo si ottengono risultati aromatici interessanti e con la tecnica del délestage si sono sempre avuti vini colorati e gustativamente equilibrati, associando le due tecniche avremo vini profumati e colorati o si otterranno risultati ancora diversi?

Conoscere le relazioni causa-effetto delle varie tecniche enologiche disponibili, allo scopo di combinarle correttamente nella costruzione dei protocolli di vinificazione, rappresenta quindi un approccio enologico innovativo e tecnicamente corretto. Ma quali tecniche confrontare e in quali termini? Nel trasferimento delle caratteristiche qualitative delle uve in un vino rosso, è sicuramente fondamentale il livello di maturità raggiunto dall'uva e soprattutto il grado di estraibilità polifenolica, così come la fase dell'estrazione dei costituenti della buccia, detta anche fase di macerazione. I parametri su cui l'enologo può agire in questa fase sono proprio la temperatura ed il tempo di mantenimento alla temperatura stabilita. Successivamente, durante le fasi di vinificazione, sempre al fine di massimizzare lo sfruttamento del potenziale dell'uva, si può agire con il controllo di altre variabili quali ad esempio la temperatura di fermentazione, la rimozione programmata dei vinaccioli e l'applicazione o meno della tecnica del salasso. Nella presente linea di ricerca del progetto Consorzio Tuscania si sono combinate tecniche enologiche diverse e applicate a tre diverse fasi

della vinificazione: le fasi prefermentative, la fermentazione e la macerazione.

1.2. Obiettivi del progetto

Nella durata complessiva di 3 anni, il progetto Toscana nella linea di ricerca B.0.4, ha affrontato la valutazione rigorosa e sistematica di alcune tecniche di vinificazione su uve di cultivar Sangiovese in purezza, per la produzione di vini di alta gamma in una cantina sperimentale costruita *ad hoc*. In particolare sono stati messi a confronto diversi sistemi di macerazione prefermentativa, temperature di fermentazione e la tecnica del salasso. Come accennato nell'introduzione visto l'elevato interesse enologico e scientifico particolare attenzione è stata posta nelle interazioni tra gli effetti combinati delle diverse tecniche.

1.3. La cantina

Brevemente di seguito viene descritta la cantina realizzata presso la Sambuca (Firenze). Senza entrare nel dettaglio delle tecnologie utilizzate per il controllo sistematico e

computerizzato della temperatura e delle diverse tecniche di vinificazione, che saranno trattate separatamente, ci soffermiamo sull'aspetto delle dimensioni delle vasche e sulla quantità di uva raccolta per anno nel corso della sperimentazione. L'uva raccolta annualmente, è stata circa di 320 quintali/anno per riempire un totale di 36 vinificatori. Le vasche in acciaio inox della capienza di 10 Hl, rappresentano un primo tentativo a scala meso-industriale di un approccio scientifico sperimentale a livello europeo.

Tranne rari casi, la quasi totalità dei lavori scientifici presenti in bibliografia si svolgono in condizioni di laboratorio su microvinificazioni e spesso nel migliore dei casi rivolgendo la propria attenzione su un solo parametro modificabile per volta. Questo perché tecnicamente le difficoltà da superare per lavorare a scala meso-industriale con un approccio scientifico e rigoroso è tale da scoraggiare la maggior parte degli scienziati coinvolti in questo settore. La volontà ferrea del Consorzio Tuscania ha invece permesso di affrontare tale sforzo, sia in termini economici che organizzativi in modo da preparare e portare a termine con successo questa sperimentazione.

1.4. L'organigramma del DIPSA

Per far comprendere al meglio l'impegno profuso per la sperimentazione nel progetto Tuscania linea B.0.4, sono di seguito riportate le persone che a vario titolo sono state coinvolte al presente progetto:

- Prof. Luca Calamai, professore associato responsabile e coordinatore della linea del progetto e curatore dello sviluppo delle metodiche analitiche GC-MS per lo studio del profilo aromatico dei vini.

- *Dott.ssa Irene Lozzi*, ricercatore a contratto ha svolto la maggior parte delle analisi analitiche di laboratorio. Ha partecipato alla stesura di tutti gli elaborati fino ad ora presentati ed inoltre ha attivamente lavorato alla compilazione del geodatabase del Consorzio.

- *Dott.ssa Paola Arfaioli*, tecnico di laboratorio, che ha partecipato alle diverse fasi di analisi in laboratorio.

- *Dott. Ottorino Luca Pantani*, ricercatore confermato che ha fornito un prezioso aiuto logistico per l'ottimizzazione delle procedure di campionamento, analisi e stoccaggio dei campioni e di supporto statistico per l'analisi dei dati.

- *Dott. Riccardo Romoli*, dottorando, che ha preso parte alle analisi aromatiche dei vini nel corso dell'ultimo anno di sperimentazione.

- *Dott. Federico Valori*, si è occupato inizialmente della stesura dei protocolli operativi di raccolta e del laboratorio. Nei successivi anni di sperimentazione ha seguito la parte di preparazione operativa della sperimentazione in campo e durante la vendemmia. In laboratorio ha preso parte alle analisi dei campioni, ai campionamenti. Inoltre ha partecipato alla stesura di tutti gli elaborati e presentazioni scientifiche della linea B.0.4., di propria pertinenza.

Di seguito vengono brevemente riportate le competenze che si sono rese necessarie alla preparazione dell'intero esperimento, che esulano la normale competenza richiesta dal progetto stesso (conoscenze di enologia e viticoltura, chimiche, ecc).

- Logistica della vendemmia: è stato utilizzato, per simulare i giorni della sperimentazione un programma di ottimizzazione gestionale ed un programma per la reazione di diagrammi di flusso (Project e DIA, open source).

- Creazione di un database per la gestione dei campionamenti e dei dati ottenuti dalle analisi chimiche. Software utilizzato R, Open Office (entrambi open source).
- Utilizzo di un programma CAD (Quantum open source) per la georeferenziazione fatta in campo dei campionamenti e della suddivisione dei vigneti in aree omogenee.

La complessità dell'intero esperimento ha richiesto una molteplicità di competenze e persone. Le fasi più critiche di preparazione hanno visto coinvolte continuamente almeno due persone per la sola messa a punto dei protocolli teorici per circa 8 mesi. Anche le diverse fasi della vinificazione hanno richiesto un notevole sforzo da parte di tutti i componenti del gruppo Tuscania.

2 Materiale e Metodo

2.1 Lo schema sperimentale

Lo schema sperimentale del progetto Linea B.0.4. Può essere riassunto nello schema riportato in Figura 1.

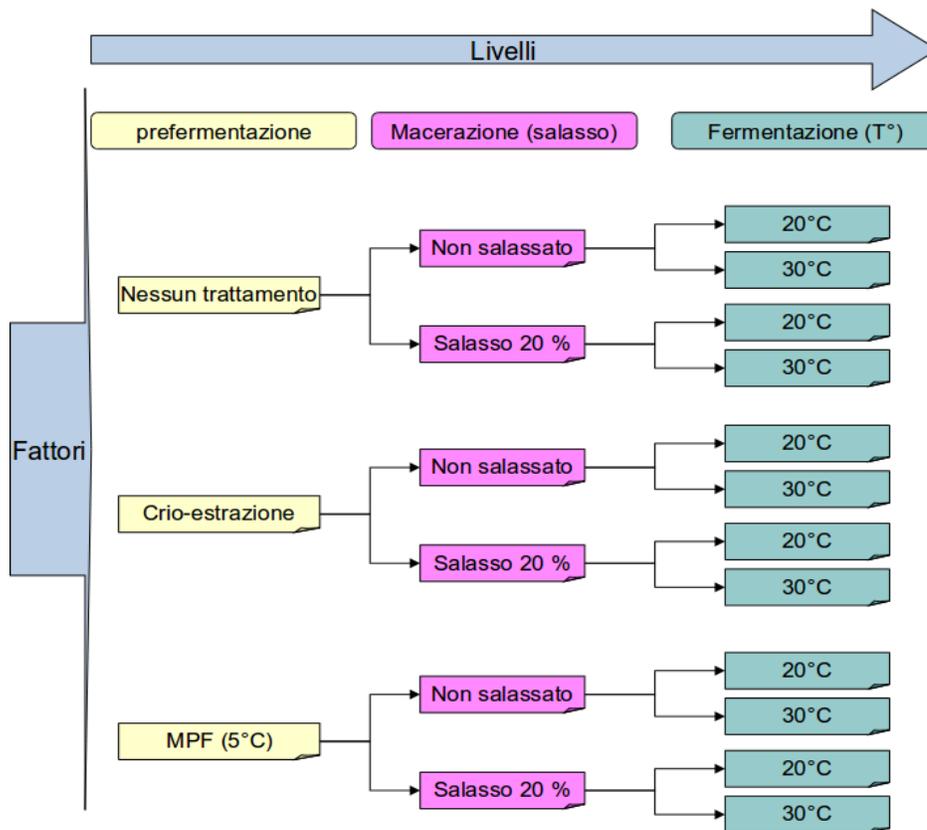


Figura 1: Schema Sperimentale

Ogni FATTORE di ogni LIVELLO è stato incrociato con gli altri, ottenendo un totale 12 tesi sperimentali. Ogni tesi è stata ripetuta in triplo (12 x 3), per un totale di 36 tesi, per circa 320 q. di uva raccolta. Ciò ha richiesto 36 serbatoi di fermentazione in acciaio inox da 10 hl termocondizionati e

accessoriati per l'automazione dei rimontaggi dotati di sistema di controllo e gestione centrale di temperature e rimontaggi.

2.2 Descrizione dei Livelli

Nella vinificazione del Sangiovese possono essere usati vari accorgimenti per ottenere vini a caratteristiche diverse utili per le fasi successive di taglio e assemblaggio, ad esempio:

- *Temperature di fermentazione diverse*
- Inoculo naturale di legno
- Inoculi di lieviti diversi
- Uso di tannini e coadiuvanti enologici
- Inoculi scalari
- Fermentazioni a fasi separate
- Rimontaggi
- *Salasso*
- *Macerazione prefermentativa*
- Macerazione postfermentativa
- Governo
- Deléstage

A seguito di numerose riunioni effettuate prima dell'inizio del progetto si è operato una scelta su quali fattori agire e quali tralasciare durante la sperimentazione. Il volano della scelta effettuata è da ricercarsi nella diffusione delle tecniche nelle aziende vinicole, nella loro conoscenza scientifica e ovviamente nella facilità di gestione a livello sperimentale.

I fattori presi in considerazione sono stati:

- TEMPERATURA DI FERMENTAZIONE
- TECNICHE PREFERMENTATIVE
- SALASSO

Una breve descrizione dei fattori presi in esame viene di seguito riportata.

2.2.1. Temperatura di fermentazione

Durante la fermentazione, come detto, l'enologo può agire sulla temperatura e sul tempo di mantenimento alla temperatura stabilita. Queste variazioni di temperatura comportano un effetto su diversi parametri di fermentazione e sul vino finito:

- Velocità della fermentazione.

- Capacità riproduttive e fermentative dei diversi ceppi di lievito che influenzano lo stato fisiologico delle membrane cellulari.
- Produzione e rilascio di acetaldeide, acido piruvico e di molecole del colore.
- Resa in alcol: con fermentazioni a temperatura bassa (20°C), si ha solitamente una maggiore resa in alcol, una minore formazione di metaboliti secondari ed una minore produzione di glicerolo.
- Concentrazione di prodotti volatili: è maggiore in fermentazioni che avvengono a temperature più basse.

Inoltre le variazioni della temperatura sono di norma utilizzate per ottenere diverso contenuto di:

- sostanze estrattive
- sostanze aromatiche
- in prodotti secondari della fermentazione.

Come riportato nello schema sperimentale le vasche sono state mantenute mediante controllo elettronico computerizzato alla temperatura di 20°C o 30°C per tutta la durata della fermentazione tumultuosa.

2.2.2. Macerazione Pre Fermentativa

Per quanto riguarda i vini bianchi negli ultimi anni sono stati messi a punto delle tecniche, ormai consolidate di utilizzo di gas inerti per il raffreddamento e la protezione dei mosti dalle ossidazioni. Anche per quanto riguarda i vini rossi si sono avute recentemente sperimentazioni su cultivar internazionali e nazionali con Pinot nero, Merlot, Cabernet, ed altri. In generale questa tecnica prevede l'uso di temperature comprese in un intervallo tra i 5 e i 16 °C, con lo scopo principale di mantenere la fase prefermentativa e di evitare l'avvio di fermentazioni spontanee (non desiderate), più che quello di sfruttare l'effettiva azione delle frigorificazioni erogate. Inoltre la macerazione a freddo è stata ottenuta generalmente con l'uso di scambiatori di calore, e le esperienze che riguardavano l'aggiunta diretta di criogeni al mosto o al pigiato si sono generalmente limitate all'uso di CO₂ in forma liquida o solida (neve carbonica o ghiaccio secco in pellet)

Nello specifico della cultivar Sangiovese Toscano, nonostante la tecnica della macerazione prefermentativa a

freddo abbia recentemente trovato un fiorente utilizzo e sviluppo, in termini sperimentali i risultati sono ancora molto lontani dall'essere definitivi ed universalmente accettati.

La MPF rappresenta nella sua semplicità concettuale una tecnica con molte variabili che possono condizionare fortemente il risultato dell'operazione: temperatura, tempo di esposizione, uso del criogeno, ne sono solo un semplice esempio. Inoltre anche la scelta del criogeno utilizzato nel sistema di refrigerazione, presenta aspetti interessanti relativi alle caratteristiche chimico-fisiche del prodotto utilizzato, in relazione al coefficiente di trasmissione del calore e della miscibilità con la pasta mosto. In generale si considera la tecnica della MPF come un allungamento della fase di macerazione in fase acquosa, grazie alle basse temperature. Questa tecnica quindi favorisce gli scambi tra buccia e mosto in assenza di alcol i quali determinano l'estrazione preferenziale del colore senza avere un'estrazione spinta dei tannini dei vinaccioli solitamente non graditi in elevate concentrazioni.

I vini ottenuti con la tecnica MPF generalmente presentano:

- Diminuzione dell'acidità totale.
- Netto aumento dei composti fenolici.
- Intensità colorante maggiore.
- Miglioramento nell'estrazione di tannini ed antociani.
- Miglioramento delle caratteristiche organolettiche non correlato ad una maggiore estrazione polifenolica.
- Vini più durevoli e persistenti.
- Struttura più rotonda e armoniosa.
- Miglior equilibrio.
- Dissoluzione lenta dei composti fenolici.
- Note più fruttate.
- Migliore estrazione composti presenti nelle bucce.

Le vasche sottoposte al trattamento MPF hanno subito il seguente trattamento:



Figura 2: Il nastro trasportatore

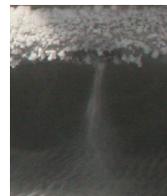


Figura 3: Dettaglio ugello

Il pigiodiraspatto è stato portato a +5°C nelle vasche mediante sistema di raffreddamento computerizzato e mantenuto a +5°C per 48 ore, dopodiché riportati a 20 °C con l'inoculazione dei lieviti.

2.2.3. La Crioestrazione **(a cura del Prof. Alessandro Parenti-DEISTAF)**

Particolare attenzione in questa sperimentazione è stata posta nella Crioestrazione. Si tratta di sottoporre ad un trattamento diretto l'uva diraspata non pigiata, spruzzandola sulla superficie con un criogeno a bassissima temperatura, estremizzando quindi di fatto il concetto di tecnica prefermentativa. Per aumentare l'efficienza del trattamento il mosto derivante dall'ammostamento in bins viene separato prima del trattamento. Il principale scopo della crioestrazione è quello di favorire l'estrazione in fase prefermentativa delle sostanze contenute nella buccia, in particolare polifenoli ed aromi. Dopo alcuni anni di studio sulla tecnica della crioestrazione prefermentativa si è giunti all'utilizzo dell'azoto liquido come criogeno e alla messa a punto di una metodica che lavora a fasi separate (oggetto

di brevetto) al fine di ottimizzare l'utilizzo delle frigoriferie erogate. Come altre tecniche volte a favorire l'estrazione, anche in questo caso l'efficacia del trattamento è fortemente legata alla tipologia dell'uva in ingresso. Per questo motivo, l'idea ingegneristica di base è quella di fornire una macchina che colpisca quasi esclusivamente la buccia e che sia in grado di modulare l'intensità del trattamento. Dopo alcuni anni di prove con macchine diverse, si è giunti alla versione utilizzata per il progetto Toscana così costituita:

Versione 2008

- Un tunnel di congelamento
- Un nastro trasportatore in acciaio forato idoneo per le basse temperature
- Un sistema per l'erogazione dell'azoto lungo il percorso del nastro trasportatore
- Un pannello di controllo ed un inverter per la regolazione della velocità del nastro e quindi dell'intensità del trattamento

La macchina è alimentata da un sistema vibrante in grado di separare la frazione liquida del pigiato ed inviare sul nastro solo gli acini (Fig. 4, 5, 6).



Figura 4: Il Criostrattore

Dimensioni esterne:

Lunghezza: 2,6 m; Larghezza: 1,3 m ; Altezza: 1,4 m

Dimensioni del tunnel:

Lunghezza: 2,0 m; Larghezza: 1,2 m; Altezza: 0,34 m



Figura 5: il sistema di alimentazione



Figura 6: Il crioestrattore

L'erogazione dell'azoto avviene tramite uscita dell'azoto liquido da tre barre forate posizionate in prossimità dell'uscita del tunnel. La macchina permette la regolazione delle barre sia sull'asse orizzontale che in altezza. In Fig. 6 e Fig. 2 sono riportati i dettagli del tubo forato e dello spruzzo di azoto.

Dopo la sperimentazione 2008 sono stati evidenziati alcune imperfezioni del sistema messo a punto, di seguito riassunte:

- Portata oraria del nastro piuttosto bassa: 8-10q/h.
- Nonostante gli accorgimenti usati (sgrondatore e nastro forato), non si è potuto evitare il formarsi di uno spesso strato di mosto ghiacciato sul nastro.
- E' stato osservato che il criogeno diventa gassoso un attimo prima di toccare la buccia, impedendo all'azoto liquido di andare direttamente a contatto con questa. Ciò si è tradotto in una minore efficienza del trattamento.
- Scarsa economicità del sistema: utilizzo di circa 1kg di azoto per ogni kg di uva trattata (circa 15cent€/kg di uva)

- Forte incidenza dei tempi morti a causa del lavoro frammentato in bins, cosa assolutamente necessaria per la sperimentazione e non modificabile.
- Tempi di lavoro: 20 minuti necessari per il trattamento di un bin (3,5q) + 10 minuti di tempi accessori.

A seguito delle osservazioni sopra riportate nell'anno 2009 sono state effettuate delle modifiche tali da migliorare le prestazioni e l'efficienza del crioestrattore:

- La camera interna è stata ridotta in altezza per diminuire la dispersione di frigoriferi.
- Le tre barre forate per l'erogazione dell'azoto sono state sostituite con due barre con ugelli criogenici con getto a ventaglio più una barra forata posizionata vicina all'ingresso del tunnel.
- È stata aggiunta, all'uscita del nastro, una barra in acciaio al fine di facilitare il distacco delle uve trattate e raschiare lo strato di mosto ghiacciato che si forma durante l'utilizzo.
- Esternamente sono stati apposti dei pannelli coibentanti.

Per valutare l'efficacia delle modifiche apportate al crioestrattore nella campagna 2009 sono riportate le determinazioni delle in Tabella 1 che riportano le misure effettuate direttamente sul crioestrattore durante le fasi di lavorazione:

Temp. media uva non trattata (°C)		Temp. media uva trattata (°C)	
uva	mosto di sgrondo	Prima dell'aggiunta di mosto di sgrondo	Dopo aggiunta di mosto di sgrondo
24,0	23,0	6,0	9,5

Tabella 1: Riepilogo temperature crioestrattore

Da notare che mediamente le differenze di temperatura misurate (ΔT) sono state di 18°C.

Inoltre come evidenziato fra le imperfezioni del crioestrattore versione 2008, i consumi di azoto, che incidono direttamente sul costo al Kg di uva trattata, sono

stati abbassati notevolmente. Di seguito il calcolo effettuato per determinare il consumo di azoto nell'anno 2009:

- Conoscendo la portata oraria di uva (800kg/h), il calore specifico del pigiato (3,6kJ/kg*°C) ed il delta termico ottenuto in seguito al trattamento (18°C) possiamo calcolare la potenza frigorifera che ha realmente colpito le uve:

$$Q = 800\text{kg/h} * 3,6\text{kJ/kg}^{\circ}\text{C} * 18^{\circ}\text{C} = 51840\text{kJ/h} = 14,4\text{kW}$$

- Conoscendo la quantità di azoto liquido utilizzato in un'ora di trattamento e l'energia contenuta in 1 kg dello stesso, è stato possibile calcolare la potenza frigorifera totale erogata con l'azoto liquido:

$$300\text{kg/h} * 360\text{kJ/kg} = 108.000\text{kJ/h} = 30\text{kW}$$

- Il rendimento ottenuto quindi è risultato essere:

$$\eta = 14,4\text{kW}/30\text{kW} = 0,48$$

Riassumendo:

- Utilizzo di 250-300g di N₂/kg di uva, circa un terzo rispetto al primo anno

- Costo del trattamento di circa 5€ cent/kg di uva contro i circa 15€ cent/kg di uva della precedente campagna 2008.

Le modifiche apportate quindi hanno portato ad un risparmio in termini di criogeno consumato per Kg di uva lavorata. Il sistema ha raggiunto un livello di prestazioni soddisfacente. Ulteriori modifiche ed eventuali modifiche potranno essere mirate ad un miglioramento del rendimento, sia agendo sul sistema di erogazione dell'azoto che su un maggiore allontanamento della parte liquida del pigiato.

2.2.4. Il Salasso

In generale la tecnica del salasso consiste nel prelevare una certa quantità di mosto dalla vasca di fermentazione. La parte rimanente del mosto continua la sua macerazione/fermentazione con un aumento della proporzione di sostanze aromatiche e di fenoli rispetto al mosto con il risultato sperato di ottenere un vino rosso più concentrato e più strutturato. In generale il salasso

favorisce la concentrazione dei composti polifenolici delle bucce in una quantità di mosto minore, il quale potrà risultare più colorato e con più alte concentrazioni di sostanze fenoliche rispetto alla fermentazione tradizionale. I vini ottenuti normalmente possiedono:

- Elevato contenuto sostanze estrattive
- Diverso equilibrio organolettico
- Diverso equilibrio aromatico

Nella sperimentazione i serbatoi sono stati completamente riempiti e subito portati al livello degli altri (da 10 a 8 hl) togliendo solamente la frazione liquida (Fig.7.)



Figura 7: Il salasso, le vasche sono riempite a 9,3 q e salassate fino a 8q.

2.3 I vigneti, le prove sperimentali in campo, la vendemmia

2.3.1 2008

La preparazione del primo anno di sperimentazione ha richiesto uno sforzo organizzativo molto intenso da parte di tutto il personale coinvolto nel progetto. In questa fase

bisogna sottolineare come, per la natura stessa del progetto, le linee di ricerca B.1.1. B.1.2 e B.0.4 abbiano trovato nelle fasi preparative della vendemmia, nella sua logistica ed attuazione una naturale sinergia di attività e forze utilizzate. Molto semplicemente per motivi pratici ed economici i vigneti delle sperimentazioni citate sono stati i medesimi e le medesime sono state le fasi preparatorie alla sperimentazione stessa. Pertanto per comodità sono di seguito riportate le sole fasi che riguardano la linea B.0.4, ma si raccomanda la verifica e l'integrazione con le relazioni delle altre linee di ricerca citate per comprendere al meglio l'intero sforzo organizzativo.

La difficoltà della fase preparatoria risiede fondamentalmente nell'evitare che gli effetti dei trattamenti fossero mascherati dalle variazioni delle uve portate in cantina, presupposto necessario per la sperimentazione era quindi, l'assoluta omogeneità dell'uva raccolta giornalmente.

Tutti i vigneti appartenevano alla medesima Azienda Agricola di Valmora località Massa Marittima (GR).

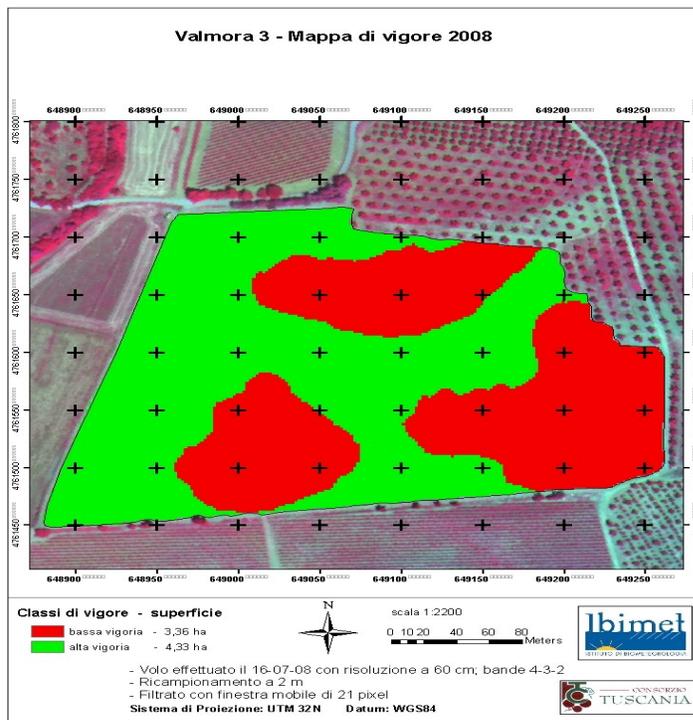
Logisticamente non è stato possibile una raccolta a mano di tutta la quantità di uva in un solo giorno (320 q.). In campo

avrebbe richiesto una quantità di vendemmiatori, camion bins ed altro personale in quantità economicamente improponibili. Inoltre nemmeno la ricettività della cantina avrebbe permesso lo smaltimento in un solo giorno di tutte le tesi sperimentali, che per definizione devono essere curate e seguite in modo maniacale. Pertanto la vendemmia è stata suddivisa in tre giorni diversi. Dividendo la raccolta in tre giorni statisticamente non è corretto considerare i tre giorni di raccolta come delle repliche dello stesso trattamento. Per questo motivo per ogni giorno di raccolta sono state riempite 12 vasche corrispondenti a tutti gli incroci dei fattori sperimentali. Infatti nonostante giornalmente tutte le 12 tesi siano state portate a termine, la natura stessa delle uve, seppur minimamente, cambia da un giorno ad un altro così come le condizioni ambientali della raccolta.

Si è perseguito quindi l'obiettivo di assicurare almeno giornalmente l'omogeneità delle uve. Per far questo si è adoperato un sistema di suddivisione del vigneto secondo mappe di vigoria dell'uva presente. Tali mappe sono state ottenute sulla base della valutazione degli indici di NDVI (Normalized Difference Vegetation Index) ricavati da

immagini acquisite con rilievi aerei effettuate nel luglio 2008 (le mappe elaborate e definitive dell'IBIMET sono arrivate ai responsabile della linea B.0.4 il 3 Settembre 2008, con inizio della vendemmia fissato il 25 Settembre). Grazie a tali mappe sono state individuate le zone a diversa vigoria vegetativa in 5 o 2 classi in modo da estremizzare le tesi alto/basso vigore (Fig.8 e 9).

Pro



34

Figura 8: Esempio di mappa di vigore suddivisa in 2 classi

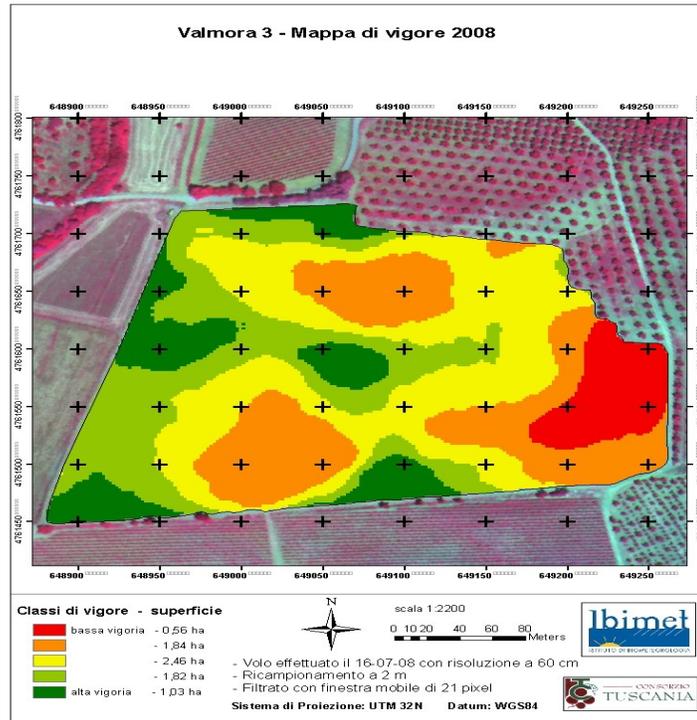


Figura 9: Esempio di mappa di vigore suddivisa in 5 classi

Per verificare l'attendibilità delle mappe sono stati effettuati diversi rilievi di campo prima dell'inizio della sperimentazione. Durante questi rilievi sono stati eseguiti una serie di campionamenti rappresentativi di tutte le zone di alto e basso vigore. Tali campionamenti hanno avuto il

duplice scopo di verificare l'attendibilità sul campo delle mappe elaborate al computer, e di quantificare la produzione delle diverse zone di alto e basso vigore. Tutto questo lavoro ha avuto sia il fine di poter raccogliere uva omogenea per l'intero progetto ma anche e soprattutto di mantenere lo stesso rapporto di alto/basso vigore nei diversi gironi di raccolta. Sui campioni raccolti, quindi, oltre ad analisi ponderali per la stima della produttività sono stati effettuate misurazioni densimetriche (con un sistema di densimetria concepito nella Linea di ricerca B.1.1). La superficie totale campionata è stata di circa 16 Ha. Dal periodo 22/08/2008 al 24/08/2008, sulla base dei risultati ottenuti in campo ed in laboratorio le mappe di vigore (in questo caso elaborate e suddivise in sole due classi) sono state riportate fedelmente in campo ridisegnando le classi alto/basso vigore direttamente sui vigneti. Suddividendoli fisicamente mediante del nastro fettucciato. Questo lavoro, molto impegnativo, data l'ampia estensione dei vigneti da suddividere (16 Ha), ha permesso di ottenere durante la vendemmia uve separate in cassette provenienti da zone del vigneto ad alto o basso vigore; questa fase è stata fondamentale per poter effettuare successivamente la

randomizzazione delle due tipologie di uva raccolte al fine di ottenere masse omogenee destinate al riempimento dei diversi serbatoi. Le aree dei vigneti fisicamente riportate in campo sono state poi suddivise in zone di raccolta per i 3 giorni di vendemmia (mediante programmi CAD) in aree con percentuali di alto/basso vigore identiche e con la stessa quantità di uva da vendemmiare giornalmente (Fig.10).



Figura 10: Esempio della divisione in aree omogenee di raccolta

Dal 23/09/2008 al 25/09/2008 si è svolta la vendemmia per il progetto B.0.4. La raccolta è stata eseguita a mano dalla

azienda contoterzista Tecnovite ed ha richiesto il lavoro di 3-5 squadre di operai. Da sottolineare come tutto il personale Tecnovite si è messo a disposizione seguendo le direttive del responsabile di campo e aiutando, con esperienza e professionalità, comprendendo in pieno le esigenze scientifiche del progetto che spesso si sono discostate dalle normali pratiche di raccolta. Questa disponibilità si è sempre confermata nei 3 anni di sperimentazione.

Nella vendemmia è stata raccolta l'uva necessaria per il riempimento di 36 vasche da 10 Hl ciascuna. Durante la vendemmia, vista la scarsa produttività di alcune porzioni di vigneto, si è resa necessaria un'ulteriore elaborazione di altri 3 vigneti nel caso in cui l'uva dei primi 16 Ha interessati dai diversi progetti, non fosse stata sufficiente (come in effetti si è verificato). Questo ulteriore sforzo ha concentrato in un solo giorno il lavoro di elaborazione delle nuove mappe di vigore e la suddivisione dei nuovi vigneti, con notevole impiego di energie e personale.

Sempre al fine di garantire l'omogeneità dell'uva raccolta per la sperimentazione, tutte le cassette raccolte dalle diverse zone a diversa vigoria dovevano essere rappresentate in modo uniforme in tutti i bins contenente

l'uva utilizzati poi come unità di lavoro in cantina. Per far questo si è messo a punto una serie di accorgimenti di "randomizzazione" delle uve in modo tale da randomizzare appunto, il contenuto dei bis di uva e quindi spalmare la variabilità su tutti i cassoni raccolti. Praticamente l'uva raccolta, una volta in cassetta è stata randomizzata al fine di ottenere 32 bins destinati al riempimento delle 12 vasche. Le cassette di uva, all'arrivo nel piazzale di conferimento, avevano già subito una parziale randomizzazione sia perché proveniente da gruppi di 4 filari, sia perché caricate e scaricate sul rimorchio in modo casuale dai vendemmiatori. Naturalmente sul piazzale di conferimento sono state mantenute separate le cassette provenienti da zone del vigneto con diversa vigoria. La divisione si è basata sulla presenza/assenza di fascette apposte sulle cassette al momento del loro riempimento direttamente in vigneto.

Il processo di randomizzazione vero e proprio è stato realizzato assegnando ad ogni cassetta, un numero casuale, generato da un programma di statistica e riferito al bin in cui la cassetta doveva essere svuotata. Operativamente, quindi, nel piazzale sono stati posizionati i bins numerati e

ciascuno è stato riempito con una sequenza casuale di cassette prelevate sia dall'insieme ad alto che a basso vigore. Lo schema per la randomizzazione è stato creato dopo la conoscenza del numero totale di cassette e sulla base del rapporto alto/basso vigore presente in vigneto. Questo sistema complesso e faticoso nella gestione, ha permesso di ottenere una serie di bins dal contenuto di uve omogeneo diminuendo la probabilità di confondere l'effetto dei trattamenti. Questa procedura è stata fedelmente ripetuta nei tre giorni e nei tre anni di sperimentazione (Fig.11).



Figura 11: Esempio di randomizzazione Valmora 2008

2.3.2 2009

Per il secondo anno consecutivo il Consorzio Tuscania ha indicato per la sperimentazione sempre i vigneti presso l'Azienda di Valmora (Massa Marittima,GR). Rispetto al 2008 è stato utilizzato per la linea B.0.4 il solo vigneto Valmora 1 (Fig.12). Nell'anno 2009 non sono stati effettuati voli e mappe di vigore, la sperimentazione ha quindi seguito ed utilizzato le mappe del 2008.

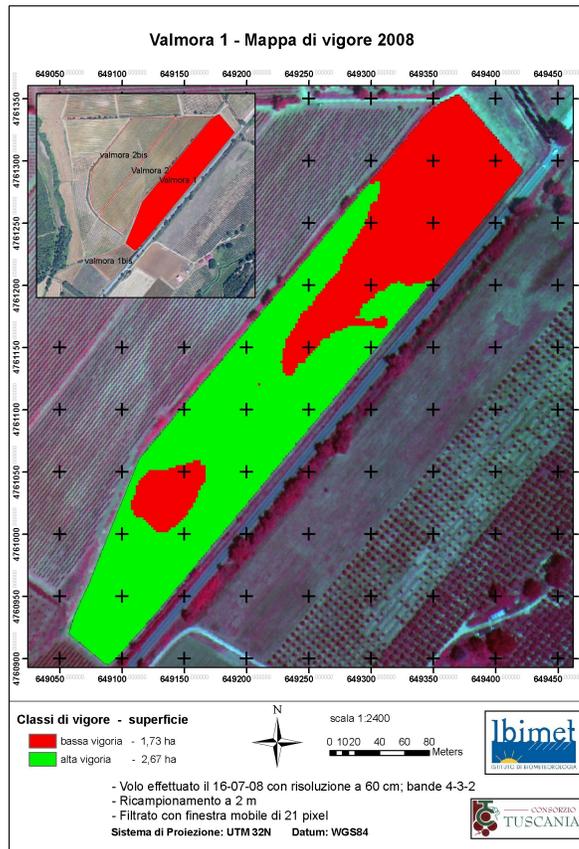


Figura 12: Vigneto sperimentazione 2009

Rispetto al 2008 è stata notevolmente migliorata la fase di campionamento per la determinazione delle zone ad alta e bassa vigoria. Questo miglioramento si è concretizzato in un campionamento molto più fitto per ogni vigneto sia a livello

di macro aree (utilizzando le mappe di vigore a 5 classi) che nel numero di campioni (grappoli interi) campionati per singolo filare con un campionamento proporzionale alla lunghezza del filare ed alla densità di impianto, con un minimo di 7 punti campionati per filare e un minimo di 7 grappoli a punto campionato. Rispetto al 2008 per aumentare l'affidabilità della divisione spaziale del vigneto le mappe di vigore sono state elaborate sovrapponendole con le foto aeree georeferenziate ed usando con un programma GIS (Quantum). La suddivisione a terra delle mappe di vigore è stata quindi garantita con un'approssimazione più elevata rispetto allo scorso anno.

I campionamenti effettuati hanno sottolineato precocemente che a causa dell'elevatissima produzione del vigneto Valmora 1 e senza nessun tipo di intervento di diradamento, l'uva ottenuta nell'anno 2009 è stata di qualità molto inferiore rispetto all'anno 2008 e rispetto alle aspettative del progetto. Inoltre i rilievi di campo hanno evidenziato come le mappe di vigore 2008 non fossero applicabili all'anno 2009, indicando che le mappe di vigore sono valide nell'anno della loro elaborazione. La realtà emersa sperimentalmente, richiede quindi una verifica

annuale delle mappe specialmente in vigneti scarsamente gestiti come nel caso dei vigneti dell'Az. Valmora. Il protocollo di raccolta seguito nell'anno 2009 ha subito pochissime variazioni rispetto al protocollo 2008. L'omogeneità della raccolta è stata nuovamente assicurata dalla raccolta distinguendo alto e basso vigore, dalla randomizzazione ed aggiungendo anche una raccolta a filare sfalsati nei tre giorni per spalmare ulteriormente la variabilità del vigneto nei tre giorni di raccolta. Le date di campionamento e di vendemmia sono state rispettivamente: dal 25/08/09 al 28/08/09 e dal 30/09/09 al 02/10/09.

2.3.3 2010

Dopo il 2008 con uve di qualità media ed il 2009 con uve di bassa qualità, si era scelto di cercare vigneti a qualità elevata per avere un quadro esaustivo per la sperimentazione a seconda del tipo di uve trattate. Il Consorzio aveva individuato presso l'Azienda Castello di Meleto, in località Pieve Spaltenna, Comune di Gaiole (SI) i vigenti idonei da utilizzare. A luglio 2010, su questi vigneti

sono stati effettuati i voli per la elaborazione delle mappe di vigore con indice NDVI e la suddivisione in 5 e 2 classi di vigore. A settembre a seguito di un nuovo sopralluogo effettuato ed in base ai risultati delle analisi effettuate sull'uva, si è potuto appurare che, contrariamente alle aspettative, i vigneti sopraindicati non possedevano i necessari requisiti di qualità per il corretto svolgimento della sperimentazione. Inoltre nei giorni precedenti all'inizio della vendemmia si è verificato un pesante attacco di *Botrytis*

con la necessità di vendemmiare immediatamente tali vigneti onde evitare di perdere completamente il prodotto.

Tutto ciò ha reso necessario all'ultimo momento la rapida ricerca di nuovi vigneti, senza però poter effettuare i voli per la determinazione della vigoria e tutti i campionamenti ed attività routinarie programmate nel progetto.

I vigneti trovati dal Consorzio sono stati identificati il giorno 8/10/2010 presso l'Azienda Colognole in località Rufina (FI).

Malgrado queste problematiche la pronta organizzazione gruppo del ricerca, grazie anche alle indicazioni fornite dal Responsabile Aziendale dell'Azienda Colognole, ha reso possibile ottenere una suddivisione dei vigneti in aree di vigore secondo i requisiti necessari alla sperimentazione.

Fortunatamente i vigneti oggetto della sperimentazione a seguito dei pochi campionamenti comunque effettuati si sono rilevati per buona parte molto omogenei e con aree di vigoria facilmente distinguibili.

Dal '8/10/2010 al 11/10/2010 si è svolta la vendemmia per il progetto B.0.4 presso l'Azienda Colognole in località Rufina (FI), su uve Sangiovese.

Tutta la procedura di raccolta ha ricalcato le direttive degli anni precedenti, sempre raccolta a mano dall'azienda contoterzista Tecnovite. Vista la qualità dell'uva, i tempi e la logistica si è scelto di raccogliere l'uva necessaria per il riempimento di 36 vasche, a 7 q ciascuna. In totale sono stati raccolti 100 q/giorno per un totale di circa 300 q. Si è quindi ridotta la quantità di uva raccolta giornalmente. Anche la randomizzazione non ha subito variazioni rispetto agli anni precedenti.

2.4 Prelievi

- **2008-2009-2010**

I prelievi giornalieri dei campioni di vino in cantina durante e dopo la fase di fermentazione e svinatura hanno rispettato il seguente protocollo:

nell'etichetta identificativa del campione è stata riportata la numerazione progressiva della vasca e la data del prelievo seguita da apposite chiavi di codifica corrispondenti alle diverse fasi del processo (Fermentazione, svinatura, pressati, ecc).

Volume del prelievo 100 mL circa in bottiglie a doppio tappo in PP da 100 mL. + Aggiunta Antifermentativo (NaF, 0,2 % aggiunto in polvere). Per evitare contaminazioni in cantina l'antifermentativo è stato aggiunto direttamente dopo il prelievo, a mezzo di vials eppendorf contenenti l'esatto peso di antifermentativo.

Il prelievo è stato effettuato direttamente dai tini di fermentazione mediante l'apposito rubinetto assaggiavino. Prima e dopo il prelievo l'assaggiavino è stato pulito con acqua e la bottiglia del prelievo avvinata con circa 100 mL. . Le bottiglie giornalmente sono state conservate a temperatura ambiente per il tempo del campionamento. A

fine campionamento sono stati trasportate in laboratorio dove i campioni sono stati centrifugati e successivamente suddivisi nelle diverse aliquote a seconda delle diverse analisi da effettuare:

- 1X13 ml, per le analisi degli aromi (immediatamente congelati)
- 2X10 ml, per le analisi routinarie (colore, polifenoli, TA e TAT).
- Il rimanente (circa 50ml) è stata conservato in tubi Falcon per future ed eventuali analisi.

Si deve considerare che i prelievi dei campioni per le analisi di laboratorio sono stati giornalieri e che la mole di campioni è stata tale da richiedere l'applicazione di un programma di elaborazione per la messa a punto delle etichette (software statistico "R") e della gestione di tutti i dati in uscita dagli strumenti analitici. Inoltre a cascata è stato sviluppato un sistema di backup automatico ed una routine di controllo delle ridondanze dei risultati per evitare il più possibile errori umani.

Di seguito viene riportato il calendario dei prelievi effettuati nei tre anni di sperimentazione (Tabella 2.)

Anno di vendemmia	Periodo		
	Tesi	Fermentazione	Post-fermentazione
2008	B.0.4	Giornaliera per 14 gg (16gg MF	6 mesi, 18 mesi
2009	B.0.4	Giornaliera per 14 gg (16gg MF	6 mesi
2010	B.0.4	Giornaliera per 14 gg (16gg MFF)	

Tabella 2: Calendario campionamenti

2.5 I protocolli di vinificazione

(A cura del Consorzio Toscana)

Di seguito viene riportato il protocollo operativo di vinificazione.

L'uva, proveniente dall'Azienda Valmora (Massa Marittima, Grosseto) giunge in cantina in bins di 4 q.li di capienza tramite camion refrigerato (Giorgetti trasporti). L'arrivo delle uve è stimato per il tardo pomeriggio e quindi le uve vengono trasferite nella cella frigo in modo da poterle lavorare la mattina seguente. La temperatura della cella frigo è impostata a 15°C.

Il cantiere di lavorazione delle uve è così strutturato: sulla platea esterna antistante la cantina è posto lo Sthik con becco vibrante che riceve le uve dai bins (rovesciamento tramite muletto) e le omogeneizza conferendole alla

diraspatrice (IMMA) ad esso collegata. Subito sotto la diraspatrice è posto il gruppo pigiante (Demoisy) che scarica le uve pigiante nel sottostante bin di raccolta. Finita la pigiadiraspatura, il bin viene spostato sul piano di lavorazione di cantina dove viene pesato e assegnato al serbatoio corrispondente. L'assegnazione delle diverse tesi nei vari serbatoi è stata effettuata tramite randomizzazione dal Prof. Benedettelli, tenendo conto anche del diverso grado di irraggiamento che i serbatoi subiscono tramite le finestre della cantina.

La svinatura avviene dopo 14 giorni dall'immissione dell'uva in vasca e si effettua tramite la valvola del serbatoio utilizzata dalla pompa di rimontaggio, la quale è provvista di griglia all'interno, che ci permette una rapida e completa svinatura. Le vinacce vengono convogliate in ceste d'acciaio forate (T.E.M.) e pressate tramite il torchio verticale (T.E.M.). Da ogni serbatoio si ottengono circa 450 litri circa di vino fiore e 50 litri circa di pressato. Il vino pressato viene riunito per tesi (3 pressati → 1 tesi). Il giorno successivo alla svinatura, si prelevano 100 litri circa di vino fiore (capienza serbatoi stoccaggio 96 litri circa) e viene

posto in cella d'imbottigliamento a 20°C per indurre la fermentazione malo-lattica.

Linea B4:

Le uve, già randomizzate in campo, vengono riversate nei serbatoi assegnati con l'ausilio di una pompa Liverani (\varnothing 60 e/o 40). Il riempimento viene effettuato seguendo il piano sperimentale:

- Mpf0: nessun trattamento pre-fermentativo; le uve una volta pigiate vengono direttamente riversate in vasca.
- Mpf5: macerazione pre-fermentativa a freddo. Le uve pigiate vengono poste nei serbatoi già refrigerati, ed iniziano la discesa termica verso i 5°C. L'inizio del processo di Mpf5 avviene quando la temperatura del mosto scende sotto i 10°C. Dopo 48 ore di temperatura inferiore a 10°C, si arresta il processo.
- Mpf crio: le uve una volta pigiate vengono scaricate su di un tavolo di cernita forato che permette lo sgrondo del liquido. Tale nastro alimenta il crioestrattore (PARSEC) che sottopone le uve ad una "verniciatura" di azoto liquido. All'uscita del

crioestrattore un bin raccoglie le uve che verranno riversate in vasca.

Una volta in vasca, le uve, in base alla tesi sperimentale subiscono:

- Salasso 0: nessun trattamento, le uve vengono inoculate. La metodica di svinatura, pressatura, e prelievo vino fiore per stoccaggio è la stessa sopra descritta ed iniziano il processo fermentativo.
- Salasso 1: il mosto presente in vasca viene salassato in ragione del 20%. Le vasche che subiscono il salasso si riempiono a 9,3 q.li di mosto, anziché 8 q.li, in modo da condurre fermentazioni con lo stesso quantitativo di prodotto. Una volta ultimato il salasso, si inocula la massa.

Terminato il processo di salasso, prende avvio la fermentazione, che in base alla tesi sperimentale:

- Temperatura 20°C: la fermentazione viene condotta per tutta la sua durata a 20°C L'impostazione, il controllo e il mantenimento della temperatura è assicurato dal quadro di comando PARSEC.

- Temperatura 30°C: la fermentazione viene condotta a 30°C. La fermentazione conosce uno step iniziale a 26°C, per poi salire a 30°C. L'impostazione, il controllo e il mantenimento della temperatura è assicurato dal quadro di comando PARSEC. Tutte le vasche vengono riempite con 8 q.li di uva. Al momento del riempimento delle vasche di fermentazione, viene aggiunta anidride solforosa, sotto forma di metabisolfito di potassio in soluzione acquosa, in ragione di 15 gr/q.

Una volta ultimato il riempimento di tutte le vasche, si procede con l'inoculo dei lieviti. Il ceppo utilizzato è EC 1118 della ditta Lalvin, in ragione di 28 gr/Hl, inoculato seguendo il classico processo di reidratazione, che prevede una reidratazione in acqua, rapporto 10:1, a 38°C per 30 minuti. Durante la reidratazione si aggiunge attivante di fermentazione (GoFerm, ditta Lallemand) nella dose di 35gr/Hl. L'inoculo si effettua a circa 20°C, in modo da non sottoporre ad eccessivo stress le cellule di lievito.

Successivamente all'inoculo si avvia il processo di vinificazione con un rimontaggio immediato per omogeneizzare la massa.

Tutto il processo di vinificazione, numero di rimontaggi giornalieri, è regolato dalla densità del mosto. La lettura della densità (° BABO) viene effettuata alle ore 9 e alle ore 16. In base alla densità del mosto, tramite il quadro di controllo PARSEC si imposta la giusta fase di processo, come riportato in tabella 3:

Densità	Fase
> 1.080	1
> 1.065	2
> 1.055	3
> 1.000	4
< 1.000	5

Tabella 3: Tabella fase densità

Fase 1: numero rimontaggi 3, tempo lavoro 1 minuto, numero cicli 1, tempo pausa 0, valvola chiusa.

Fase 2: numero rimontaggi 4, tempo lavoro 1 minuto, numero cicli 3, tempo pausa 2 minuti, valvola aperta.

Fase 3: numero rimontaggi 4, tempo lavoro 1 minuto,
numero cicli 3, tempo pausa 2 minuti, valvola chiusa.

Fase 4: numero rimontaggi 3, tempo lavoro 1 minuto,
numero cicli 4, tempo pausa 2 minuti, valvola chiusa.

Fase 5: numero rimontaggi 2, tempo lavoro 1 minuto,
numero cicli 2, tempo pausa 2 minuti, valvola chiusa.

La svinatura si effettua a calendario, dopo 14 giorni di fermentazione. Per quanto riguarda le tesi che hanno subito la macerazione pre-fermentativa a freddo (Mpf5), la svinatura si ritarda di 48 ore, dato che la loro fermentazione è partita 48 ore in ritardo rispetto alle altre tesi.

2.6 Approccio Analitico

2.6.1 Metodiche di Laboratorio

Di seguito le metodiche analizzate e la bibliografia di riferimento. Considerando che sono metodiche molto note alla comunità scientifica non sono spiegate nel dettaglio. Contrariamente le tecniche utilizzate per la determinazione del profilo aromatico, trattandosi di strumentazioni con configurazioni molto particolari e metodiche sviluppate *ad hoc* saranno affrontate in dettaglio.

- Intensità Colorante
- Flavonoidi Totali
- Flavonoidi non antocianici
- Antociani totali
- Complessi TAT non decolorabili con SO₂
- Antociani liberi + complessi TA decolorabili con SO₂

Bibliografia di riferimento:

- Di Stefano R., Cravero M.C., Gentilini n. (1989). Metodi per lo studio dei polifenoli dei vini. *L'EnoteDeterminazione degli*

aromi (Metodo interno Prof. L.Calamai)cnico, (XXV, 5): 83-89.

- Di Stefano R., Cravero M.C (1989). I composti fenolici e la natura del colore dei vini rossi L'Enotecnico, (XXV, 10): 81-87.

- Piracci, A., and G. Spera. Il. Colore nei vini rossi. Confronto tra metodi di analisi. Vignevini, Bologna 13(6):53-8 (1986).

2.6.2 Determinazione degli aromi (Metodo interno Prof. L. Calamai)

Di seguito viene riportata la descrizione completa della metodica utilizzata.

Strumento utilizzato: Gas cromatografo Agilent 7890 GC equipaggiato con un campionatore automatico Gerstel MPS2 XL accoppiato a uno spettrometro di massa 5975C Mass selective detector.

Il *campionamento* delle sostanze volatili è stato ottenuto mediante la tecnica della microestrazione in fase solida (Solid Phase Micro Extraction, SPME) nello spazio di testa.

Condizioni di estrazione: 5 ml di campione addizionati con 2 g di NaCl (per aumentare la risposta dei composti meno volatili e polari)

Fibra utilizzata: 65 μ m carboxen/PDMS/ DVB esposta nello spazio di testa di vials da 20 ml in agitazione continua.

Temperatura di estrazione: 40 gradi, velocità agitazione: 250 rpm e tempo equilibratura: 5 minuti, tempo di estrazione: 5 minuti

Condizioni cromatografiche:

iniettore: Split splitless, temperatura iniezione 250 gradi, liner con diametro interno 0.75 mm,

Condizioni operative: splitless per 1 min., quindi split 100:1 per 20 min., quindi gas saver a 15 ml/ min fino alla fine della corsa.

Colonna: capillare J&W innovax 30 m, 0.25 mm id, 0.5 μ m df mn, per la separazione cromatografica degli analiti.

Gradiente di temperatura: 40 gradi °C per 1 min, quindi 2 °C/min fino a 60 gradi °C per 0 min, quindi 3 °C/min fino a 150 gradi °C per 0 min, quindi 10 °C/min fino a 200 °C per 0

min, quindi 25 °C/min fino a 260 gradi °C per 6.6 min.
tempo di analisi 55 minuti

Spettrometro di massa: temperatura della transfer line
260°C, temperatura della sorgente 230°, temperatura del

quadrupolo 150°C . range di scansione: 30-350 Thomson

Composto (ISTD)	Conc. ISTD (ppm)	Conc. soluz. Mosto 40 µl	Conc soluz vino 80 µl
etil acetato D8	625	5	10
butanolo perdeutero	625	5	10
etil caproato D11	15625	125	0,25
Metilesanolo	62500	500	1000
Etilfenoli ISTD	14,5575	0,11646	0.23292
Ac. Acetico D	62500	500	1000
Ac. Esanoico D11	62,5	0,5	1

Tabella 4: Standard interni e relative concentrazioni aggiunte

Determinazione quantitativa: è stata fatta creando una curva di calibrazione nel range quantitativo proprio per ogni singolo aroma trovato. E' stato inoltre utilizzata una miscela di standard interni (composti deuterati o composti marker non presenti nel vino) aggiunti al vino o al mosto in quantità di 80 e 40 microlitri, rispettivamente.

Questa metodica ha permesso di quantificare 30 - 40 composti (a seconda del tipo di campione) nei campioni di vino oggetto di studio.

2.6.3 Messa a punto del metodo

2.6.3.1 Preparazione del campione

Aliquote diverse (da 2 fino a 10 ml) di campioni di un vino "tipo" (costituito da una miscela di vini delle tesi sperimentali) in vials da 20 ml provviste di tappo a vite con setto perforabile inerte per SPME. Sono stati analizzati i campioni tal quali o aggiunti di 2 g di NaCl (necessari in quanto il sale aumenta la forza ionica della soluzione, favorendo la volatilizzazione dei composti e l'aumento della loro concentrazione nello spazio di testa delle vials), e varie

entrazioni degli standard interni fino a trovare la concentrazione adatta per i campioni considerati. Questi standard interni sono stati preparati in uno stock aliquotato in porzioni da 2 ml e stoccato a -80 °C. ogni aliquota è stata usata appena scongelata per le analisi. Si è deciso di aggiungere 40 µl (per i campioni di mosto) o 80 µl (per i campioni di vino) di questa miscela di standard interni per normalizzare le risposte dei diversi composti; questi composti sono analoghi deuterati appartenenti alle classi di composti presenti nel vino o, in alternativa, sono molecole simili non presenti nel campione (etil acetato D8, butanolo D10, etil esanoato D11, 5 metilesanolo, acido acetico D3, acido esanoico (o caproico) D11, 2,3 dimetilfenolo). Sono state scelte molecole appartenenti alle classi chimiche dei composti presenti nel vino, in modo da avere per ogni classe un composto meno trattenuto e uno più trattenuto cromatograficamente.

2.6.3.2 Scelta della colonna cromatografica e delle condizioni strumentali

La colonna utilizzata è di tipo HP-INNOWAX (J&W Scientific) in PEG (polietilenglicol) di 30 m di lunghezza e 0,25 mm di diametro interno, con uno spessore del film della fase stazionaria di 0,5 μm . Questa colonna, come da bibliografia e cataloghi, è usata tipicamente nell'analisi degli aromi degli alimenti e dei profumi, poiché specifica per separare particolarmente bene i composti contenenti gruppi -OH (alcoli e acidi) sono state provate altre colonne tipiche per l'analisi dei composti volatili (ad esempio J&W DB 624) le quali non hanno fornito però una soddisfacente separazione dei composti polari. Sono state provate diverse rampe di temperatura al fine di massimizzare la separazione dei picchi di interesse. Nel metodo sono riportate le condizioni finali.

2.6.3.3 Scelta del tipo di fibra

Sono disponibili in commercio diversi tipi di fibre SPME che si differenziano per lo spessore e le proprietà del rivestimento polimerico. Queste fibre sono state testate con i campioni dei vini oggetto di studio

In Figura 13 sono mostrate le diverse risposte ai diversi tipi di fibre SPME:

- la fibra CARBOVAX/DVB ha una fase simile a quella della colonna, quindi mostra una buona affinità per gli acidi e gli alcoli, ma ha una scarsa risposta sugli esteri;
- la PDMS mostra una scarsa risposta sull'etanolo, fattore positivo non essendo quest'ultimo un analita di interesse, ma presenta su altre classi di composti, specialmente alcoli e acidi a catena corta, una bassa affinità;
- la PDMS/DVB ha una buona sensibilità verso alcuni composti come il 2-metilpropanolo e il butanolo, ma non estrae bene gli acidi;
- la CARBOXEN/PDMS, contenendo carbone, ha un'elevatissima capacità di ritenzione dei composti più volatili e basso bollenti; ma, come si può osservare dalla figura 14, mostra degli scodamenti (*Carry-over* o effetto memoria) sui composti con elevato ingombro sterico (come l'etilesanoato, composto a 8 atomi di carbonio) o i composti

aromatici; per poter ovviare a questo inconveniente sarebbe necessario aumentare la temperatura di desorbimento della fibra, ma a temperature elevate, si presenta il rischio di decomposizione degli esteri;

Confronto fra 5 fibre SPME

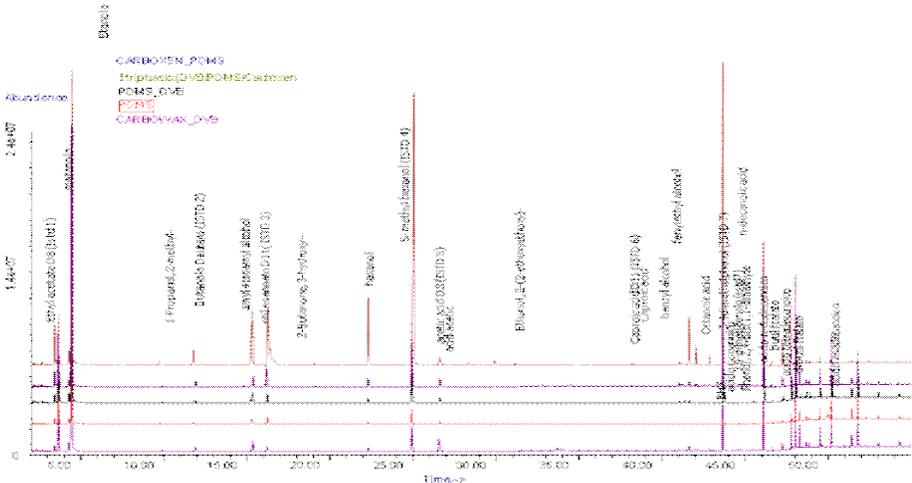


Figura 13: Confronto fra varie fibre SPME per i campioni di vino

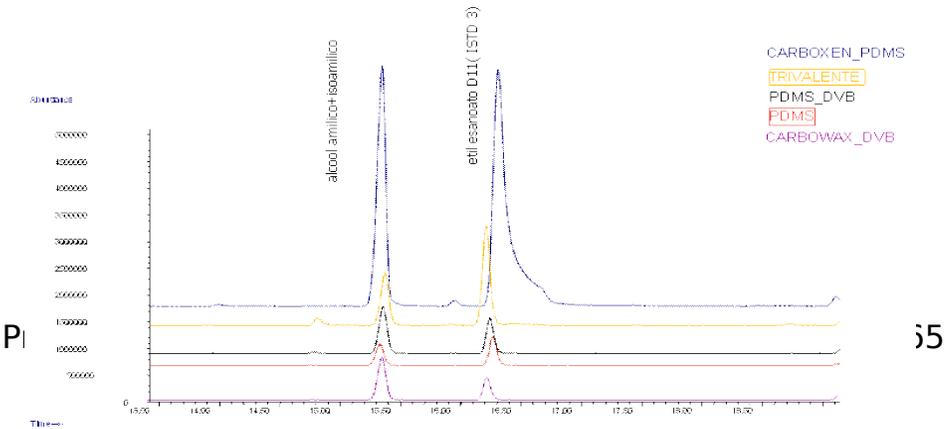


Figura 14: Confronto fra le fibre SPME particolare per l'etil esanoato

il miglior compromesso si ottiene quindi con la fibra trivalente, che permette di assorbire sostanze con vasto range di polarità, da acidi ad alcoli, ad idrocarburi.

Curve di calibrazione: la costruzione di curve di calibrazione è stata testata ricalcolando i cromatogrammi relativi alle iniezioni della miscela di composti standard con la tecnica

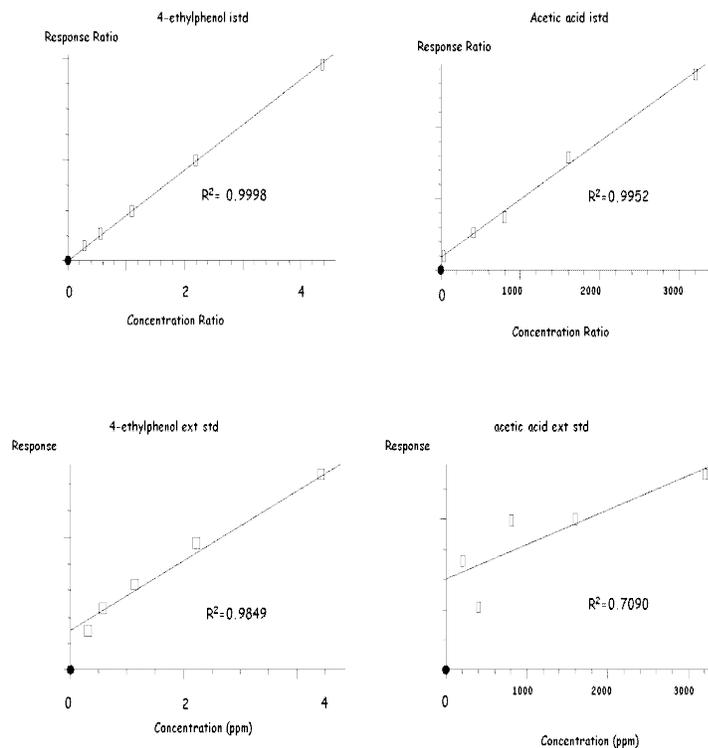


Figura 15: Curve di calibrazione calcolate con e senza standard interni

dello standard esterno o con la tecnica dello standard interno. I risultati, riportati in Figura 15 per alcuni analiti mostrano che, in assenza di una opportuna normalizzazione con lo standard interno, non si ottengono calibrazioni lineari.

2.6.4 Organizzazione e attività del panel di analisi sensoriale del Consorzio Toscana

(A cura di Alessandra Biondi Bartolini, Consorzio Toscana)

Attività 2008

L'allestimento del panel di analisi sensoriale del Consorzio Toscana ha previsto tre sedute di addestramento dei giudici nel corso delle quali si sono affrontati i seguenti argomenti e effettuate le esercitazioni relative:

- Addestramento al riconoscimento dei descrittori olfattivi dei vini rossi giovani effettuato su descrittori reali.
- Addestramento al riconoscimento e all'ordinamento dei descrittori gustativi di dolcezza/acidità/amaro/astringente.

- Addestramento alla descrizione delle sensazioni gustative dei vini rossi come previsto dal metodo messo a punto da ICV (Institute Cooperative du vin, Lattes, Francia)
- Profilo libero su alcuni dei vini delle linee enologiche del Progetto Tuscania.
- Tavola rotonda per la scelta dei descrittori.

Al momento dell'inserimento di nuovi giudici si sono ripetute le stesse fasi di addestramento.

Complessivamente si sono addestrati 28 giudici (tecnici e addetti del Consorzio, partner scientifici, partner tecnici).

I descrittori olfattivi sono stati scelti applicando il metodo del profilo libero e della tavola rotonda.

I descrittori scelti e risultanti dall'accordo del panel nella discussione avuta nella tavola rotonda sono stati

1. Fruttato
2. Frutti di bosco
3. Frutta conservata
4. Speziato
5. Verdure cotte
6. Vegetale fresco

7. Vegetale secco
8. Frutta in guscio
9. Terroso
10. Caramellato
11. Lievito

Per i caratteri visivi si è inserito nella scheda un unico descrittore inteso come intensità percepita del colore.

Per i caratteri gustativi si sono utilizzati i descrittori della scheda messa a punto da ICV sui quali il Panel era stato addestrato e più precisamente quelli di:

1. Volume
2. Acidità
3. Intensità tannica
4. Astringenza
5. Secchezza
6. Amaro

Per l'esecuzione del test analitico descrittivo si è quindi costruita una scheda con scala strutturata di 4 intervalli. La presenza di 4 intervalli elimina il rischio di ripetizione del valore centrale in caso di indecisione e insicurezza del giudice. L'intervallo di valori riportato nella scala è da 0 a 3

per i descrittori per cui è prevista la possibilità di assenza di percezione (come i descrittori olfattivi) e da 1 a 4 per gli altri per cui il giudice è obbligato ad esprimere l'intensità della percezione.

I vini 2008 delle linee sperimentali B1 e B4 sono stati sottoposti al panel in sette sedute prima dell'imbottigliamento. In ogni seduta i vini di una delle ripetizioni sono stati codificati e anonimizzati con un codice numerico di tre cifre e quindi sottoposti ai giudici in modo randomizzato e diverso per ognuno dei giudici.

Per le linee B11 e B4 si sono svolti anche test di gradimento e di valutazione edonistica sulla base della piacevolezza dei vini di ogni serie analizzata.

I risultati sono stati analizzati statisticamente allo scopo di valutare l'omogeneità del panel e l'attendibilità dei giudici.

Dopo una selezione dei giudici che ha escluso dall'elaborazione statistica i giudici meno attendibili e più distanti dal giudizio del panel si è applicato il metodo ANOVA di analisi della varianza allo scopo di evidenziare la variabilità e la significatività delle differenze nei parametri sensoriali percepite dal panel. Nella selezione dei giudici si

è tenuto conto anche della presenza degli stessi giudici nelle sedute delle tre ripetizioni della stessa linea di ricerca.

Sono stati analizzati i risultati ottenuti da 17 giudici selezionati per la linea B12 ,16 giudici per la linea B11 e 11 giudici per la linea B4.

Attività 2009-2010

Prima della stagione di attività 2009-2010 del Panel si è valutato attraverso l'analisi dei risultati l'utilizzo della scheda da parte dei giudici e si è osservato che, sebbene scelti e giudicati necessari in sede di tavola rotonda, alcuni dei descrittori non venivano utilizzati dal panel (come nel caso di frutta in guscio o terroso) mentre altri appartenenti allo stesso gruppo portavano a disperdere la stessa informazione (come vegetale cotto, erbaceo e vegetale secco). Inoltre si è osservato che i descrittori considerati negativi (terroso e lievito) venivano utilizzati nel caso in cui si dovessero descrivere difetti anche non contemplati dalla scheda. La presenza di note a margine della scheda ci ha portato anche a valutare la necessità di inserire nuovi

descrittori soprattutto relativi alla presenza di difetti, come il solforato, il chimico e la mela matura.

Per le sedute 2010 si è quindi rielaborata la scheda riducendo il numero di descrittori olfattivi:

1. fruttato
2. frutta conservata
3. speziato
4. vegetale
5. caramella Candy
6. chimico
7. solforato
8. acetaldeide (mela matura).

Il Panel è stato sottoposto a 2 ulteriori sedute di addestramento nelle quali si è spiegata e commentata la nuova scheda e si è svolto un test di riconoscimento dei descrittori olfattivi reali in vino e assegnazione alle categorie previste dalla scheda.

Per la valutazione dei giudici e l'addestramento del panel si sono eseguiti vini alcuni test triangolari per il riconoscimento di campioni diversi per i seguenti caratteri:

- sensazione calorica (alcol)
- acidità
- dolcezza
- astringenza
- mela matura acetaldeide
- solforato
- fruttato

Nel 2010 si sono sottoposti al panel i vini delle linee sperimentali:

A1 - microvinificazioni

B2 - microvinificazioni uso di inoculi misti

B11 3 repliche

B12 3 repliche

B4 3 repliche 2009

B4 3 repliche 2008 dopo 9 mesi dall'imbottigliamento

B5 fase 1 e fase 2 con scheda di sola valutazione olfattiva
nel corso della prova di micro-ossigenazione

B5 3 repliche a fine micro-ossigenazione

B4 4 test triangolari dei vini 2008 e 2009 di due tesi in rapporto con i relativi vini aggiunti di pressato.

I test descrittivi sono stati sottoposti ad analisi ANOVA della varianza.

Per la linea B4 è stato sviluppato un metodo di valutazione statistica adatto alla valutazione di scale strutturate ad intervalli discreti riportato nella relazione Modelli lineari generalizzati a effetti misti per l'analisi dei dati sensoriali del Prof. Stefanini e del Dott. Magrini.

2.7 Analisi Statistica

2.7.1 Parametri chimici

L'analisi statistica dei dati è stata parte integrante della presente sperimentazione. Lo schema sperimentale prevede lo studio delle interazioni dei diversi trattamenti al fine di valutare se eventuali differenze significative riscontrate siano sinergiche o competitive su un dato parametro

studiato. La complessità dei risultati ottenuta però è andata ben oltre le aspettative del progetto rendendo necessario un approccio modellistico che riuscisse a spiegare gli andamenti delle fermentazioni. Tale approccio è ben al di sopra delle competenze presenti nel DiPSA ed ha richiesto l'intervento di statistici di professione. Pertanto per quanto riguarda l'analisi complessiva di tutti i dati e le modellizzazioni dell'esperimento si rimanda alla relazione scientifica del Prof. Stefanini e Prof. Ottorino Luca Pantani. Nel presente report sono riportati i risultati dell'analisi ANOVA focalizzando il nostro interesse singolarmente su punti fermi della sperimentazione come ad esempio la svinatura, prelievi dopo 6 mesi o dopo 18 mesi, ed i relativi confronti ove possibile.

Per comprendere al meglio i limiti dell'approccio statistico alla presente sperimentazione si riportano brevemente i prerequisiti della ANOVA:

- si assume che la variabile di interesse si distribuisca normalmente nella popolazione e che i campioni siano estratti in maniera casuale dalla popolazione;
- la numerosità campionaria è rilevante

- nel confronto tra più campioni le varianze devono essere omogenee.

Il nodo cruciale è nel primo punto. Per quanto riguarda le dinamiche della fermentazione abbiamo campionato ed analizzato tutti i giorni tutte le vasche. Poiché il dato nei parametri rilevati ad ogni tempo è condizionato dai valori dei giorni precedenti, non è possibile considerare i dati raccolti ogni giorno come misure indipendenti. L'unica possibilità sarebbe considerarle come misure ripetute e considerare non il loro valore assoluto ma la differenza incrementale da un giorno all'altro.

Studiando quindi, gli incrementi del parametro da un prelievo al successivo, si va ad evidenziare il solo effetto del trattamento diminuendo quindi la dipendenza fra i dati. Questo sistema se pur teoricamente corretto ha come controindicazione il completo abbattimento dei gradi di libertà rispetto al numero globale di osservazioni effettuate. Infatti è chiaro come se utilizzando le analisi ripetute sia obbligatorio suddividere nei giorni le diverse osservazioni per le sole 36 vasche, si ottiene come risultato una drastica riduzione del numero di osservazioni. Inoltre nella linea sperimentale B.0.4 la temperatura delle vasche registrata al

momento dei prelievi diventa fattore principale (con i due livelli di 20 e 30°C) ed al contempo covariata del set di dati. Questo ulteriore passaggio necessario a comprendere le dinamiche e l'influenza dei singoli trattamenti enologici rende impossibile l'analisi statistica a causa di una singolarità della matrice ottenuta.

Per comodità verranno prima descritti i risultati dei singoli anni di sperimentazione poi le valutazioni fatte considerando l'insieme dei dati ottenuti ed i loro confronti.

2.7.2 Analisi del profilo aromatico

I dati dei campioni raccolti per quanto concerne il profilo aromatico, contengono informazioni sui molti composti aromatici presenti e si è resa necessaria una sintesi per evidenziare le differenze fra i trattamenti e/ o i livelli di trattamento.

I dati derivati dalla analisi quantitativa sono stati sottoposti ad analisi delle componenti principali (PCA). In questo modo sono state costruite delle variabili latenti (PCA scores) sulla base delle quali procedere ad una analisi discriminante capace di evidenziare differenze fra le tesi adottate. Con

questo approccio si possono prendere in considerazione tutti i composti assieme, (ciascuno pesato per la propria importanza) e valutare la differenza complessiva nel quadro dei composti volatili risultanti dalle varie tesi.

3 Risultati e Discussione

3.1 2008_Svinatura

Sono riportati di seguito i risultati alla svinatura dell'anno di sperimentazione 2008.

3.1.1 Intensità colorante

L'analisi statistica mette in evidenza che temperatura e salasso risultano significativi, così come l'interazione fra salasso e temperatura di estrazione Fig. 16, 17, 18.

L' intensità colorante è risultata più elevata nelle tesi sottoposte a salasso e a temperatura di fermentazione più alta, mentre non si è avuto effetto dei trattamenti MPF e Crio . Ciò è probabilmente dovuto ad una buona qualità delle uve in questa annata che avevano una facile estraibilità del colore.

Interessante appare la interazione fra salasso e temperatura di fermentazione (Fig.18), in cui risultano significativamente più alte le tesi sottoposte a salasso alla

temperatura di 30°C. Ciò indica un effetto cooperativo dei due trattamenti ed indica che per massimizzare l'effetto estrattivo del salasso bisogna condurre la fermentazione a più alta temperatura.

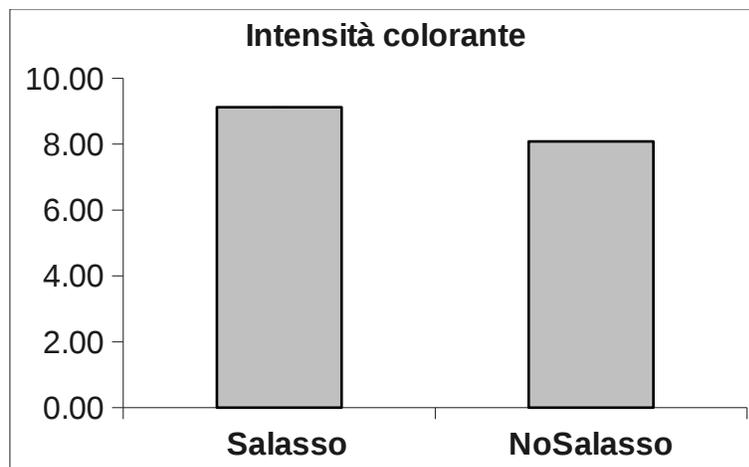


Figura 16: Intensità Colorante Trattamento Salasso

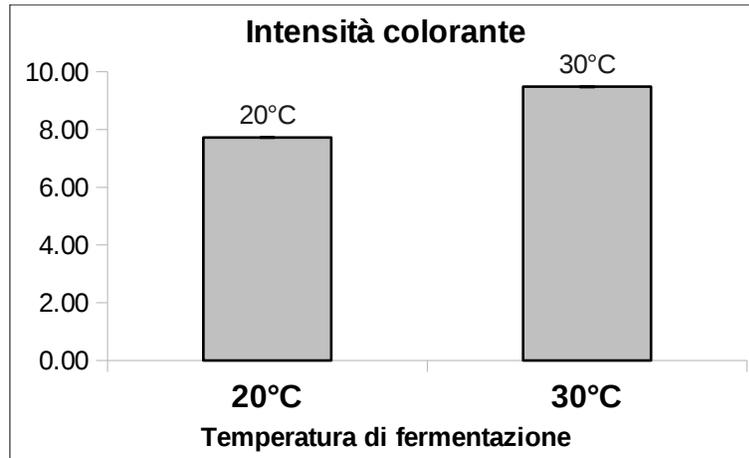


Figura 17: Intensità Colorante Trattamento Temperatura

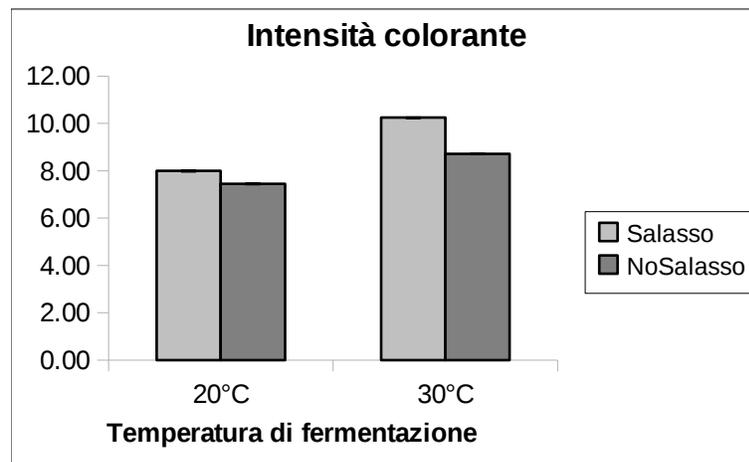


Figura 18: IC Interazione Salasso*Temperatura

3.1.2 Flavonoidi Totali

L'analisi della varianza indica significatività per tutti i trattamenti per questo parametro (Fig.19, 21, 20) che è direttamente correlato con la loro efficienza estrattiva. In particolare risulta più elevata l'estrazione dei flavonoidi totali nelle tesi a 30°C rispetto alle corrispondenti a 20°C come atteso dalle conoscenze di letteratura e nelle tesi sottoposte a salasso in confronto a quelle non salassate. Fra i trattamenti fermentativi risultano significativamente più basse le tesi sottoposte a MPF, mentre le tesi di controllo e quelle criomacerate risultano non significativamente diverse. Varie ipotesi possono essere formulate per spiegare queste evidenze, dalla precipitazione di sostanze polifenoliche durante la permanenza del mosto a bassa temperatura, alla più bassa estrazione dovuta alla temperatura, alla ossidazione durante la fase fermentativa.

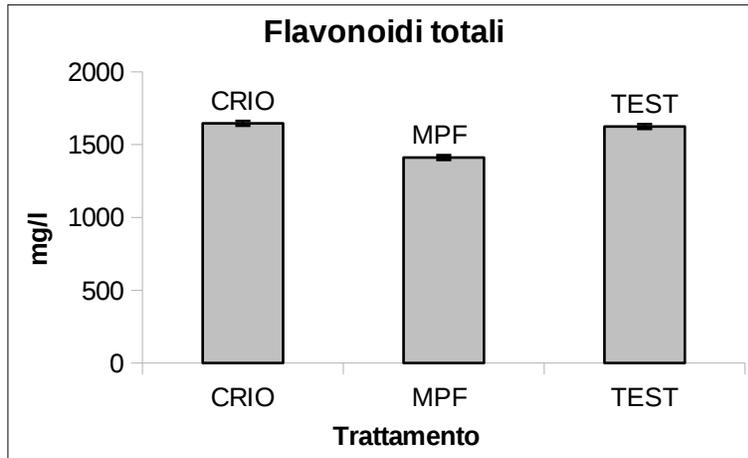


Figura 19: Flavonoidi Totali Macerazione

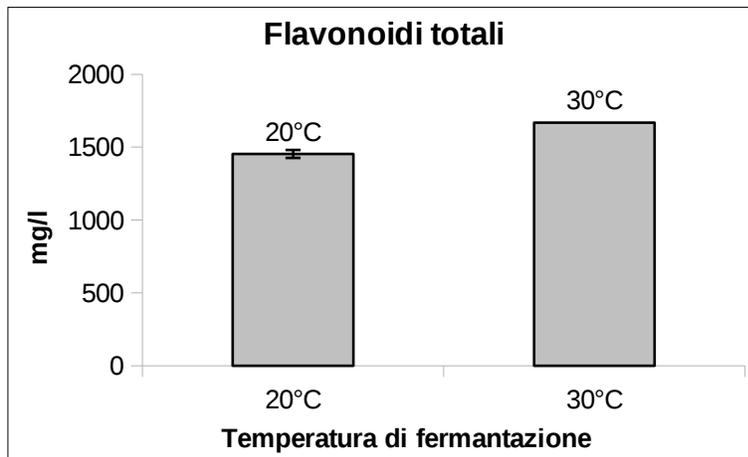


Figura 20: Flav.Tot. Temperatura

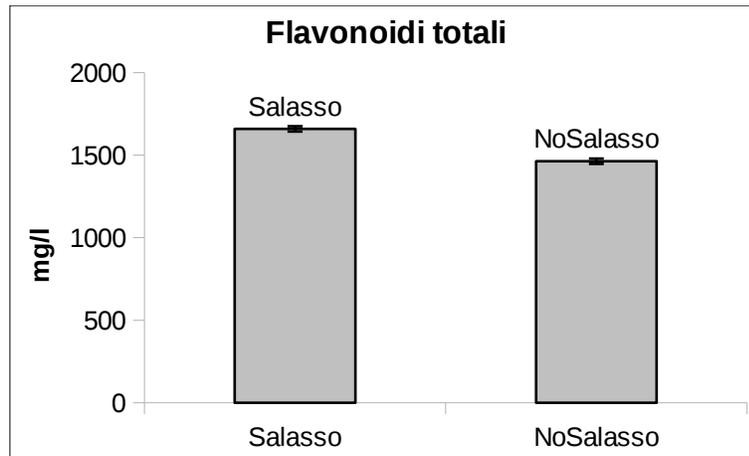


Figura 21: Flavonoidi Totali Salasso

3.1.3 Flavonoidi non antocianici

Le considerazioni fatte per i flavonoidi totali possono essere estese ai flavonoidi non antocianici, (Fig. 22, 23, 25, 26) dove si riscontrano significatività per i trattamenti di macerazione, temperatura e salasso. Risulta anche significativa l'interazione fra salasso e temperatura di fermentazione. La minore estrazione osservata per i flavonoidi totali si osserva anche per la frazione non antocianica, ad indicare che questa è la frazione che maggiormente risente della minore capacità estrattiva del

trattamento MPF. Questi dati sono in accordo con quanto riportato in letteratura sulla minore tannicità dei vini ottenuti per MPF.

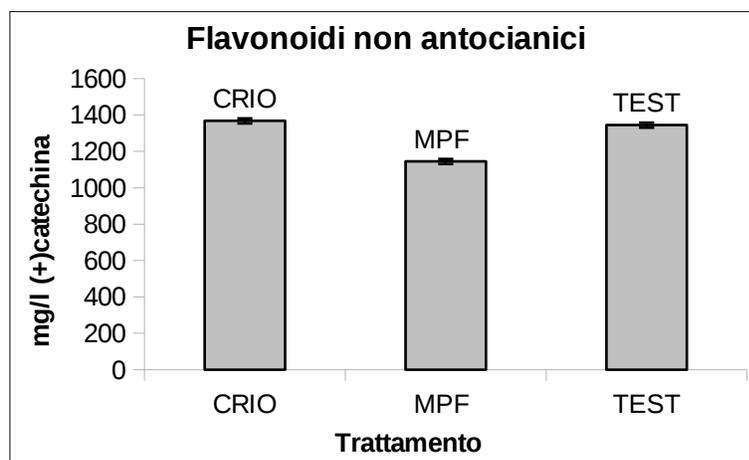


Figura 22: Flavonoidi non antocianici Macerazione

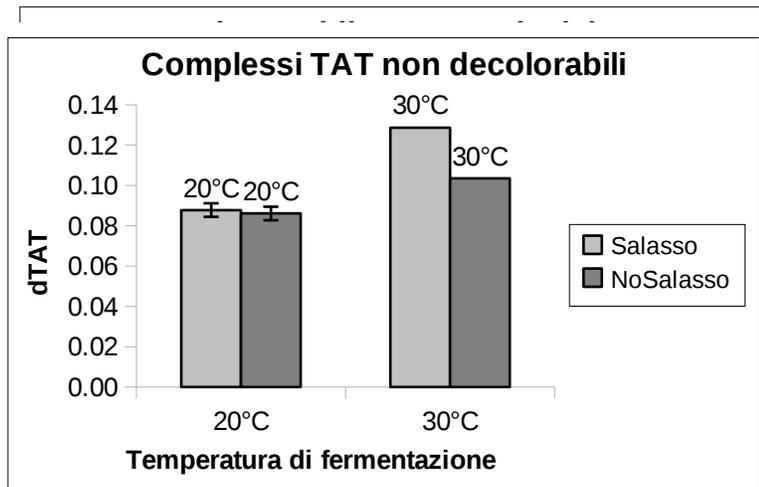


Figura 24: Complessi TAT non decolorabili Interazione Temperatura*Salasso

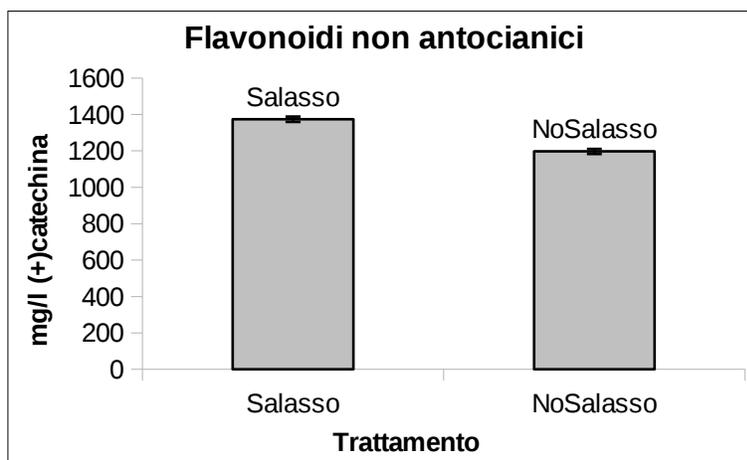


Figura 25: Flavonoidi non antocianici Salasso

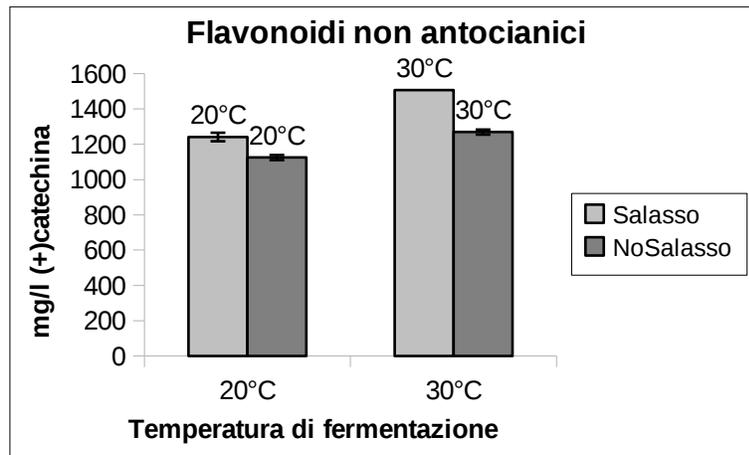


Figura 26: Interazione Flavonoidi non antocianici
Temperatura*salasso

3.1.4 Antociani totali

Per quanto riguarda gli antociani totali, si evidenzia significatività solo per il salasso (Fig.27). Ciò conferma che la maggiore capacità estraente dei trattamenti crio e temperatura, evidenziata per i polifenoli totali è in realtà a carico della componente polifenolica non antocianica. Evidentemente nel caso del salasso il maggior contenuto estrattivo dei vini sottoposti a questo trattamento è

probabilmente da imputare soltanto al maggior rapporto bucce /parte liquida.

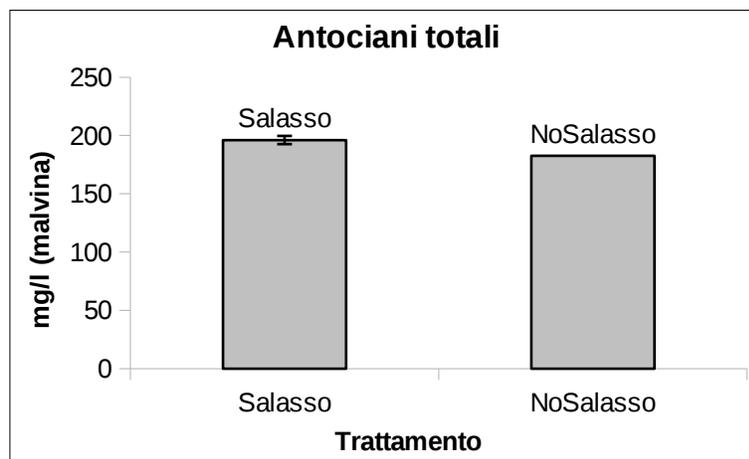


Figura 27: Antociani Totali Salasso

3.1.5 Complessi Tannino-Antociani-Tannino (TAT) non decolorabili con SO₂

Sono stati riscontrati valori significativamente più alti nelle tesi sottoposte a salasso, in quelle fermentate a

temperatura più alta (Fig. 28, 24, 29). Non sono risultate significativamente diverse le tesi sottoposte ai vari

trattamenti di macerazione prefermentativa. È risultata significativa l'interazione salasso/temperatura, ovverosia le tesi salassate possiedono quantità più elevate di complessi stabili all'aumentare della temperatura di fermentazione

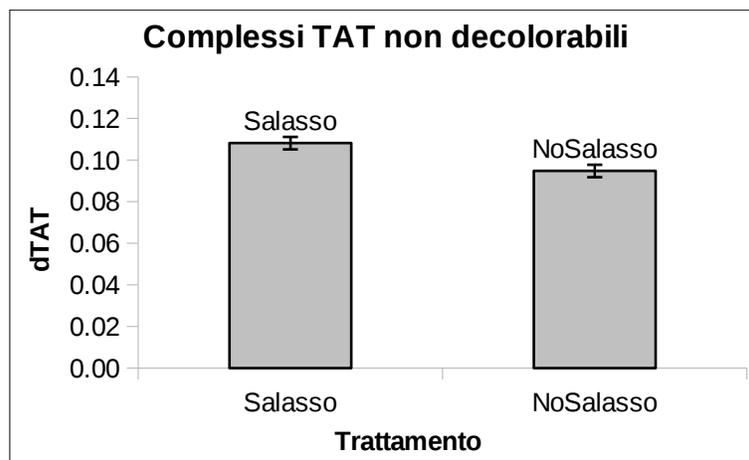


Figura 28: Complessi TAT non decolorabili Salasso

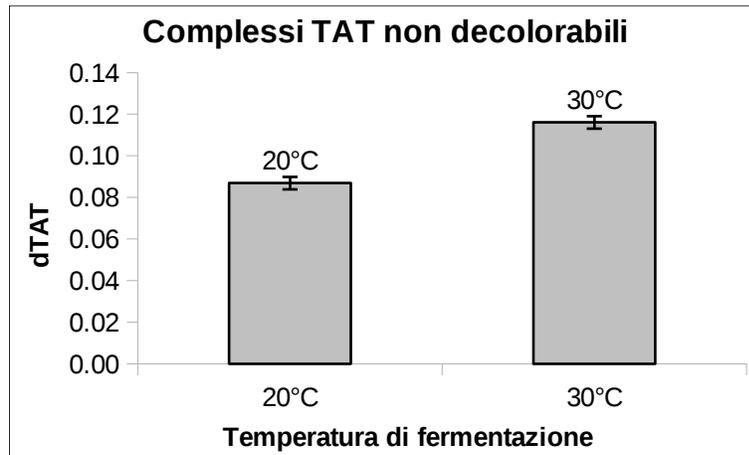


Figura 29: Complessi TAT non decolorabili Temperatura

3.1.6 Antociani liberi + complessi TA decolorabili con SO₂

Si evidenziano valori significativamente diversi per tutti i fattori oggetto di sperimentazione. In particolare le tesi MPF hanno mostrato valori più bassi rispetto ai controlli e alle tesi crio che risultano fra loro non diversi: valori significativamente più alti sono stati trovati nelle tesi sottoposte a salasso come pure in quelle fermentate a temperature più alte (Fig. 30).

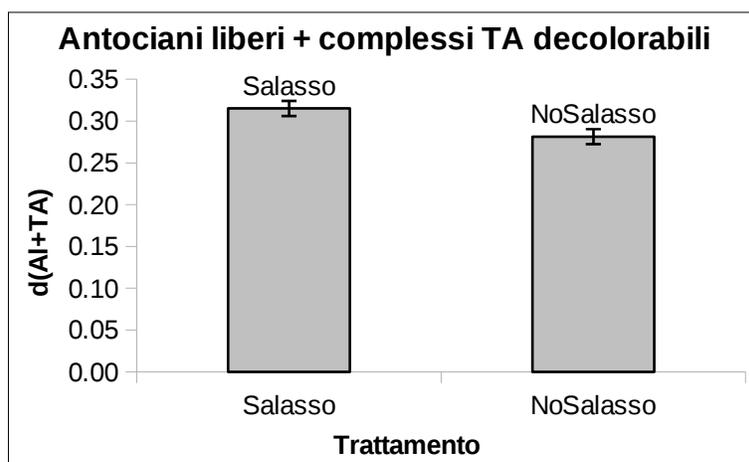


Figura 30: Antociani Liberi+Complessi TA decolorabili
Salasso

3.2 2008_Un Mese dopo la Svinatura

Sono riportati i medesimi parametri riportati alla svinatura ma relativi al campionamento effettuato ad un mese dalla svinatura dell'anno 2008.

Ad un mese dalla svinatura non tutte le vasche avevano portato a termine la fermentazione malolattica. Si è proceduto comunque al prelievo e alla analisi dei vini, per ottenere dati sulla dinamica della evoluzione dei composti antocianici e polifenolici

3.2.1 Intensità Colorante

A un mese dalla svinatura i vini provenienti da diverse tecniche di macerazione non mostravano differenze nella intensità colorante, come osservato alla svinatura, con valori assoluti sostanzialmente invariati l'intensità colorante è risultata più elevata nelle tesi sottoposte a salasso, nelle tesi vinificate a temperatura più elevata (Fig. 32, 31).La interazione fra salasso e temperatura di fermentazione, che risultavano significative alla svinatura non sono più tali dopo un mese ad indicare un riassetamento della componente colorata nelle tesi sottoposte a salasso e fermentate a 30 °C.

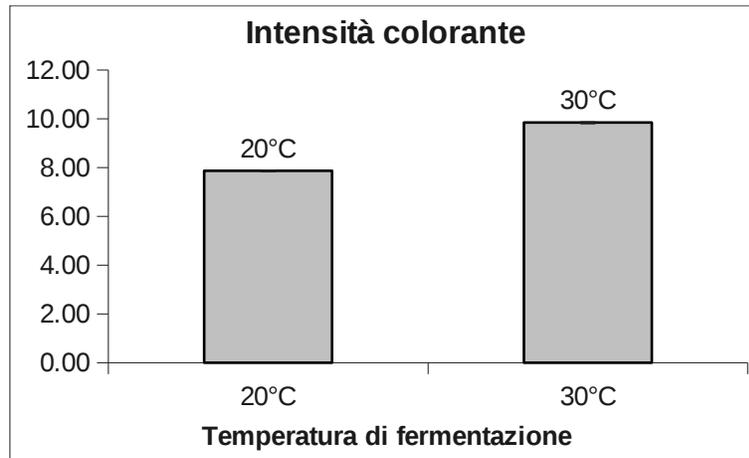


Figura 31: Intensità Colorante Trattamento Temperatura

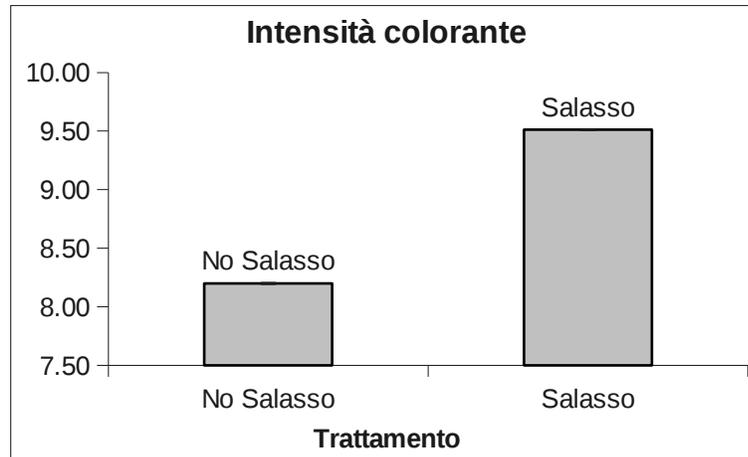


Figura 32: Intensità Colorante Trattamento Temperatura Salasso

3.2.2 Flavonoidi Totali

L'analisi della varianza indica significatività per tutti i trattamenti per questo parametro che è direttamente correlato con la loro efficienza estrattiva (Fig.33, 34, 35). Come osservato alla svinatura le tesi sottoposte a salasso hanno contenuti più alti di polifenoli totali così come quelle fermentate a 30 °C. per quanto riguarda i trattamenti prefermentativi si ha un più alto contenuto nelle tesi crio, un più basso, ma non significativamente diverso valore nei testimoni e un valore decisamente più basso nelle tesi MPF.

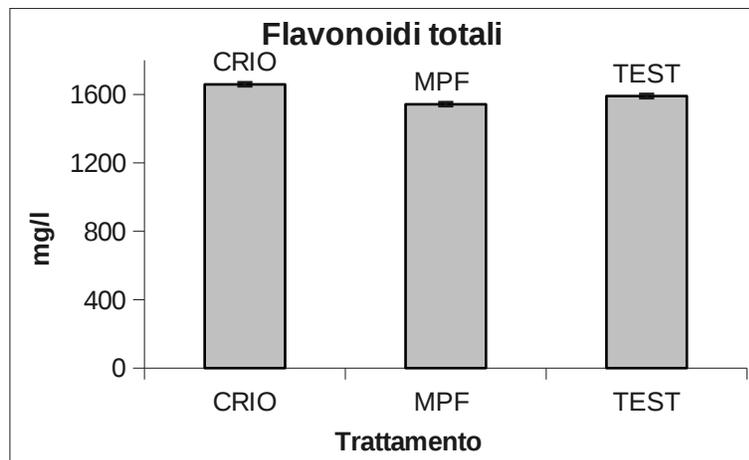


Figura 33: Flavonoidi Totali Macerazione

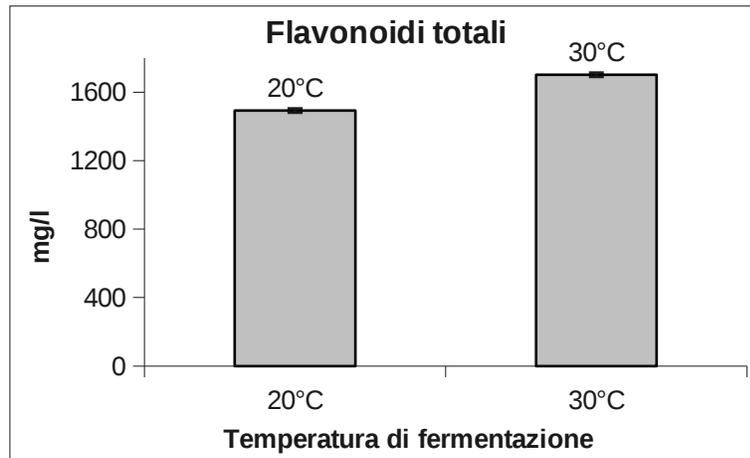


Figura 34: Flavonoidi Totali Temperatura

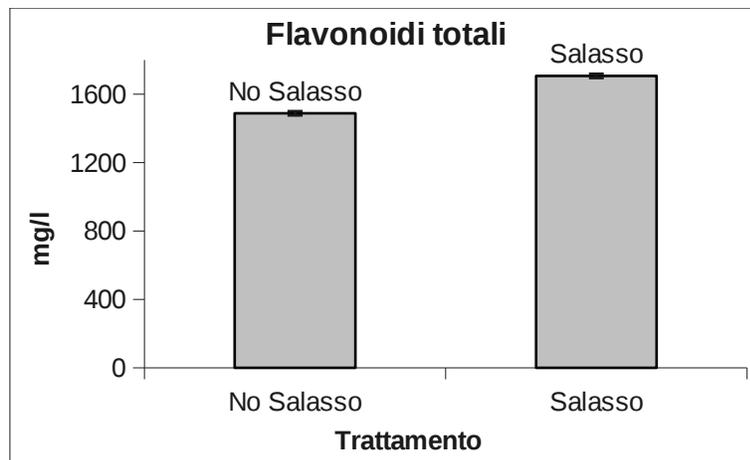


Figura 35: Flavonoidi Totali Salasso

3.2.3 Flavonoidi non antocianici

Come per i vini alla svinatura, le considerazioni fatte per i flavonoidi totali possono essere estese ai flavonoidi non antocianici, dove si riscontrano significatività per i trattamenti di criomacerazione, temperatura e salasso. Non risulta a questo tempo più significativa l'interazione fra salasso e temperatura di fermentazione (Fig 36, 37, 38).

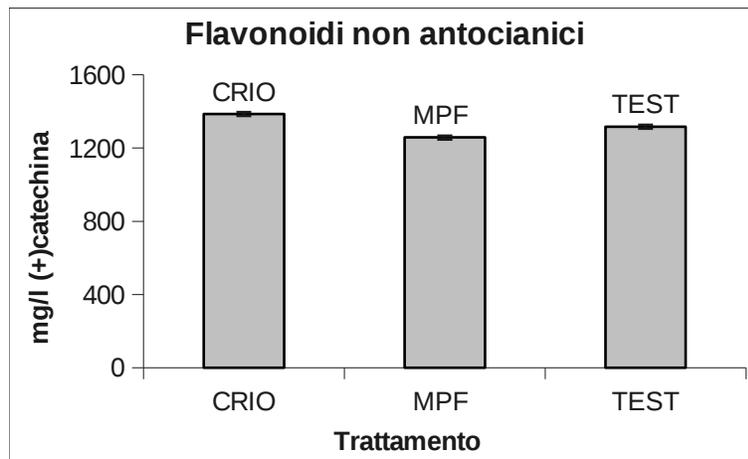


Figura 36: Flavonoidi non antocianici Macerazione

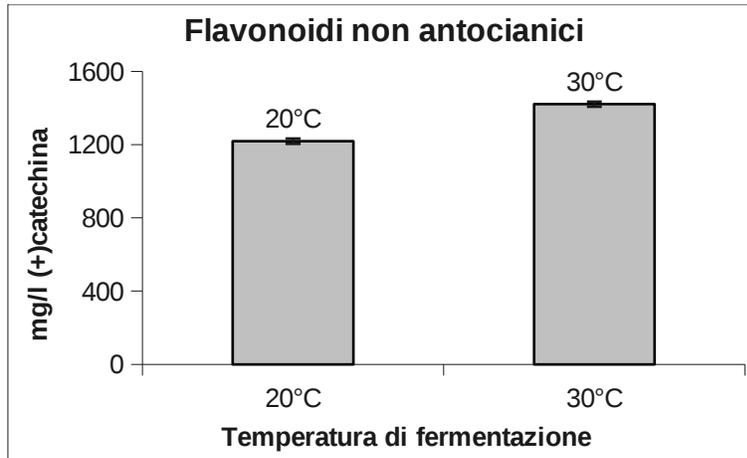


Figura 37: Flavonoidi non antocianici Temperatura

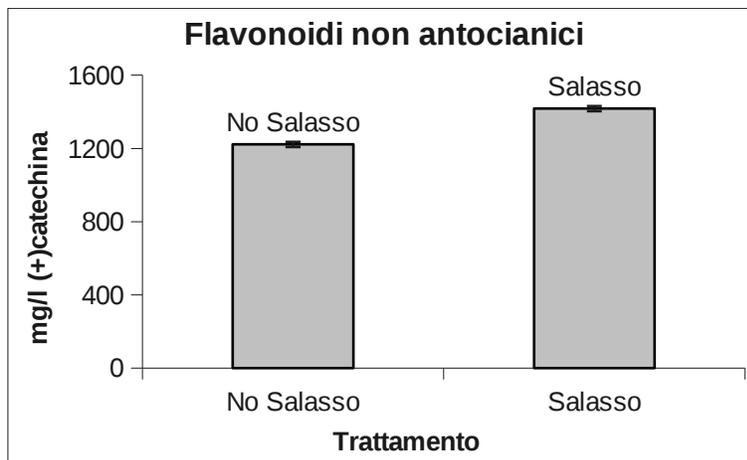


Figura 38: Flavonoidi non antocianici Salasso

3.2.4 Antociani totali

Per gli antociani totali, si evidenzia significatività per il salasso e per i trattamenti di macerazione. In particolare appaiono più ricche di antociani totali le tesi MPF e più basse le tesi crio, non appaiono significative le tesi fermentate a temperatura più alta mentre permane la maggiore concentrazione nelle tesi salassate (Fig.39, 40).

Questo andamento è sostanzialmente cambiato rispetto alla svinatura, dove era significativo il solo trattamento del salasso. Le analisi a 6 mesi e 18 mesi potranno smentire o confermare questo andamento.

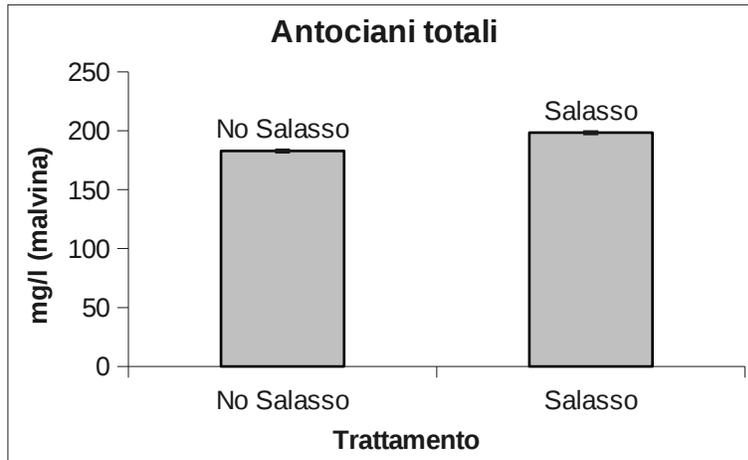


Figura 39: Antociani totali Salasso

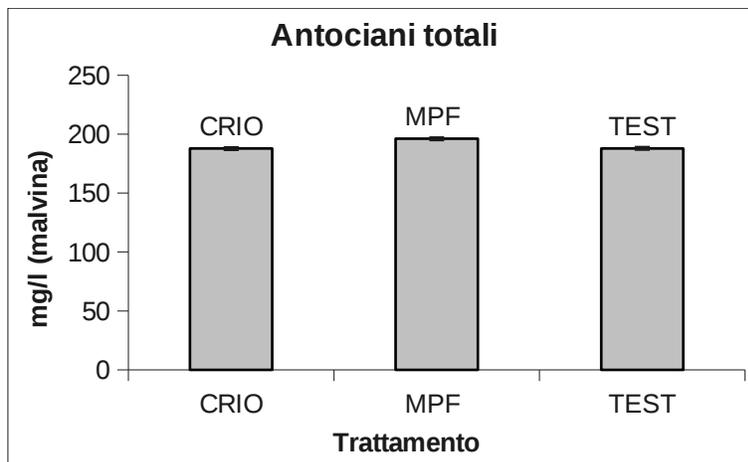


Figura 40: Antociani Totali Macerazione

3.2.5 Complessi TAT non decolorabili con SO₂

Sono stati riscontrati valori significativamente diversi soltanto nelle tesi sottoposte a i trattamenti di macerazione. In particolare risultano più alti i valori dei vini da MPF e più bassi quelli ottenuti dai testimoni. Le tesi criomacerate hanno un comportamento intermedio e non significativamente diverso dalle altre due tecniche enologiche. Rispetto alla svinatura si è totalmente cambiata la situazione infatti l'unico trattamento significativo è stata la macerazione prefermentativa, salasso e temperatura e la loro interazione non sono più significative. Anche questo caso dovrà essere valutato a 6 mesi e 18 mesi.

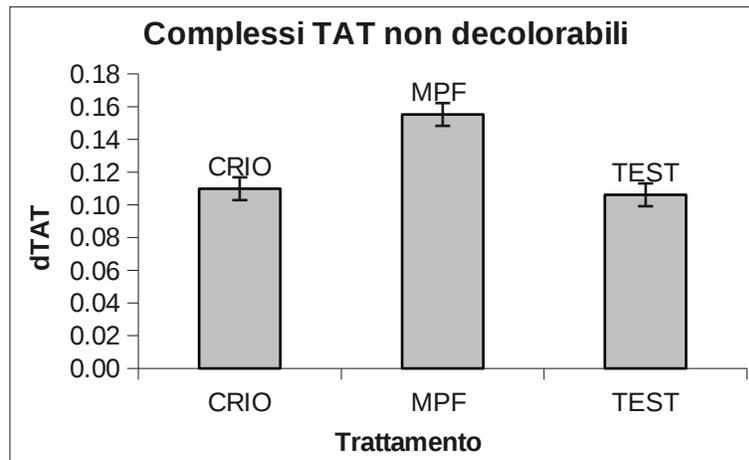
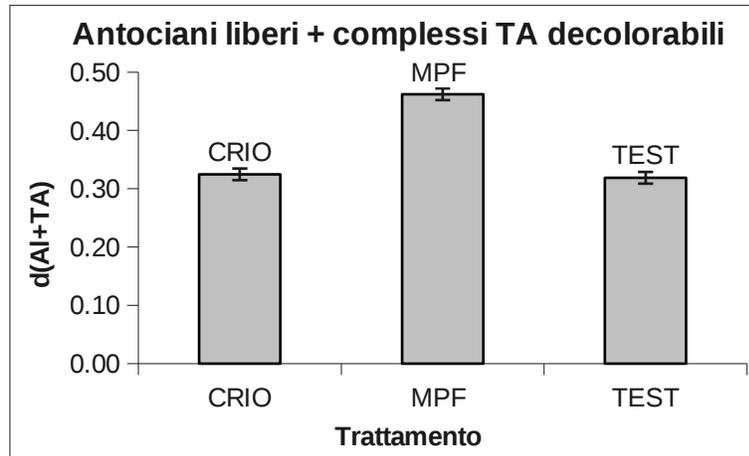


Figura 41: Complessi TAT non decolorabili Macerazione

3.2.6 Antociani liberi + complessi TA decolorabili con SO₂

Si evidenziano valori significativamente diversi per tutti i fattori oggetto di sperimentazione come osservato alla svinatura. In particolare le tesi MPF hanno mostrato valori più alti rispetto ai controlli e alle tesi crio che risultano fra loro non diversi. Questa situazione è opposta rispetto a quella trovata alla svinatura in cui le tesi MPF risultavano più basse. Valori significativamente più alti sono stati trovati nelle tesi sottoposte a salasso come pure in quelle

fermentate a temperature più alte. Il fattore replica non appare in questo caso significativo (Fig.42, 43, 44).



*Figura 42: Antociani liberi + complessi TA decolorabili
Macerazione*

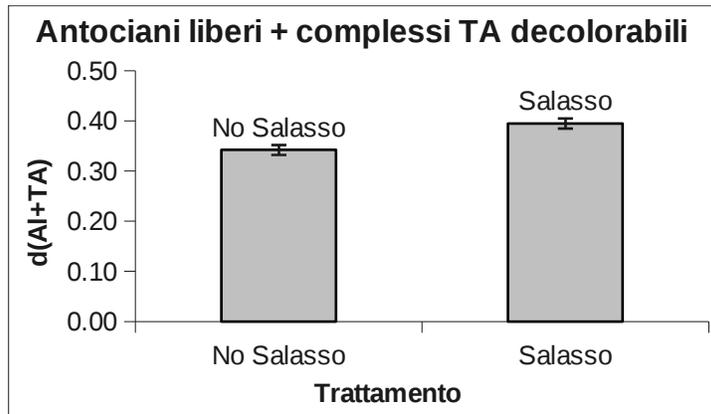


Figura 43: Antociani liberi + complessi TA decolorabili
Salasso

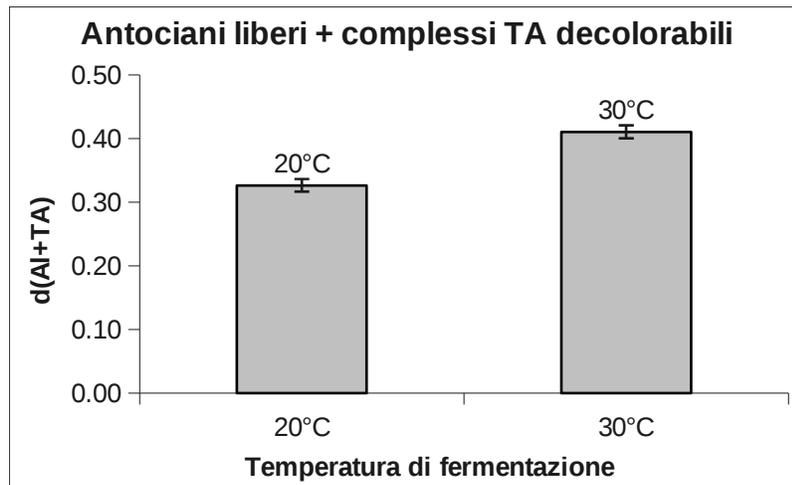


Figura 44: Antociani liberi + complessi TA decolorabili
Temperatura

3.3 2008_6 Mesi dopo la Svinatura

Anche per i vini analizzati a sei mesi dalla svinatura quando i processi di stabilizzazione erano ormai presumibilmente portati a termine, si evidenzia, in quasi tutti i parametri una differenza statisticamente significativa del fattore replica.

3.3.1 Intensità Colorante

Risultano statisticamente diversi i fattori salasso e temperatura di fermentazione. In particolare risultano a maggiore intensità colorante i vini ottenuti a temperature di 30 °C e quelli sottoposti a salasso. Come già osservato dopo 1 mese, non risultano più significative le interazioni fra i trattamenti salasso e temperatura evidenziate invece alla svinatura (Fig.45, 46).

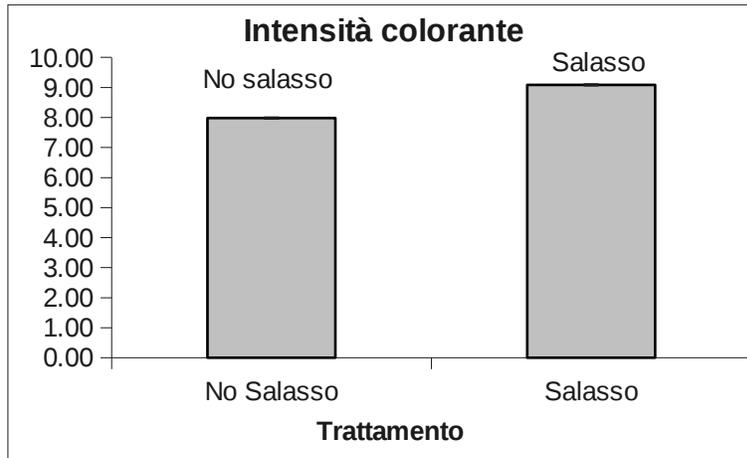


Figura 45: Intensità colorante Salasso

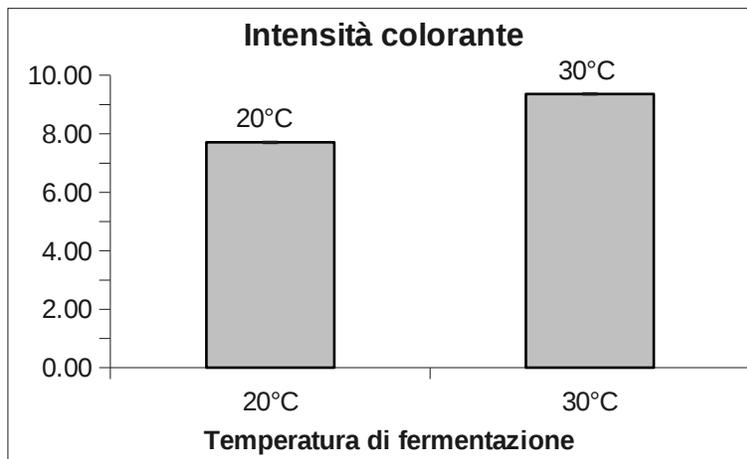


Figura 46: Intensità colorante Temperatura

3.3.2 Flavonoidi Totali

L'analisi della varianza indica significatività per tutti i trattamenti per questo parametro che è direttamente correlato con la loro efficienza estrattiva. In particolare risulta più elevata l'estrazione dei flavonoidi totali nelle tesi crio, mentre il valore più basso si trova nei testimoni. Questa situazione indica una diversa evoluzione della componente polifenolica fra i diversi trattamenti di macerazione. Infatti le tesi MPF che erano le più basse alla svinatura, ora sono intermedie fra le tesi crio a contenuto polifenolico più alto e i testimoni (valori più bassi). Ciò è dovuto ad una maggiore perdita di queste componenti nelle tesi testimone (Fig. 47, 48, 49).

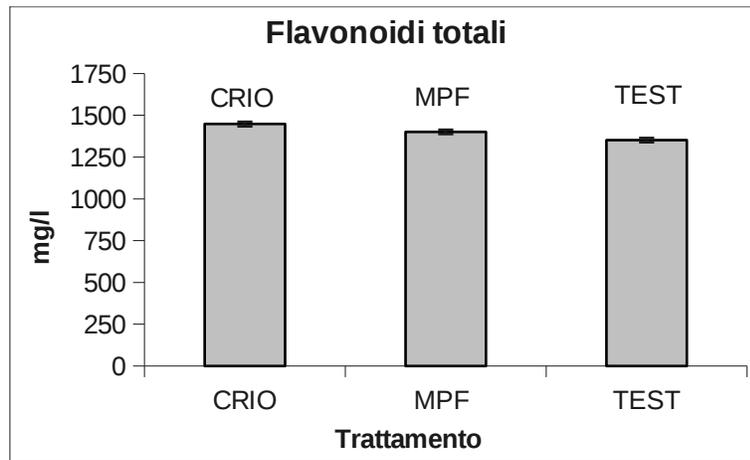


Figura 47: Flavonoidi Totali Macerazione

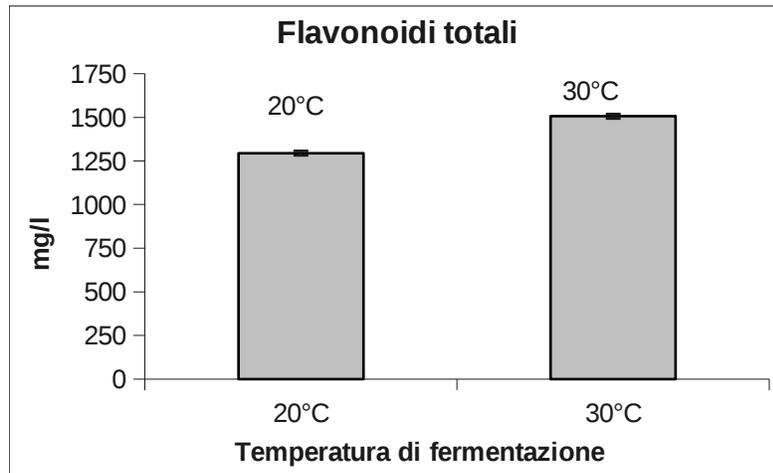


Figura 48: Flavonoidi Totali Temperatura

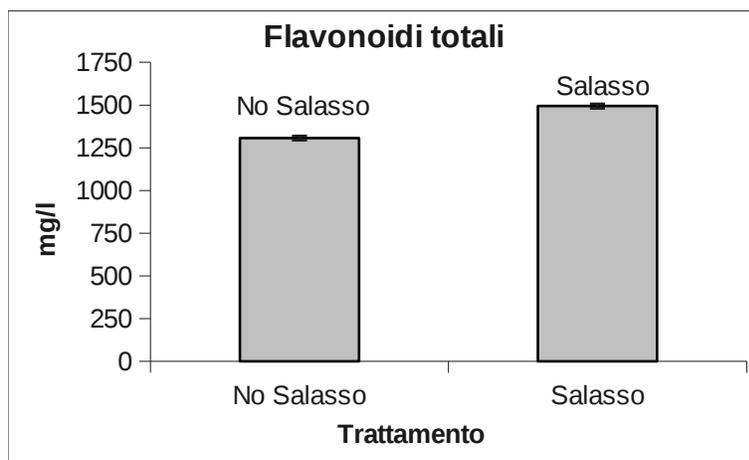


Figura 49: .Flavonoidi Totali Salasso

3.3.3 Flavonoidi non antocianici

Le considerazioni fatte per i flavonoidi totali possono essere estese ai flavonoidi non antocianici, dove si riscontrano significatività per i trattamenti di criomacerazione, temperatura e salasso (Fig. 50, 51, 52). Si conferma l'andamento degli MPF, valori più alti a temperature più elevate e l'effetto positivo del salasso.

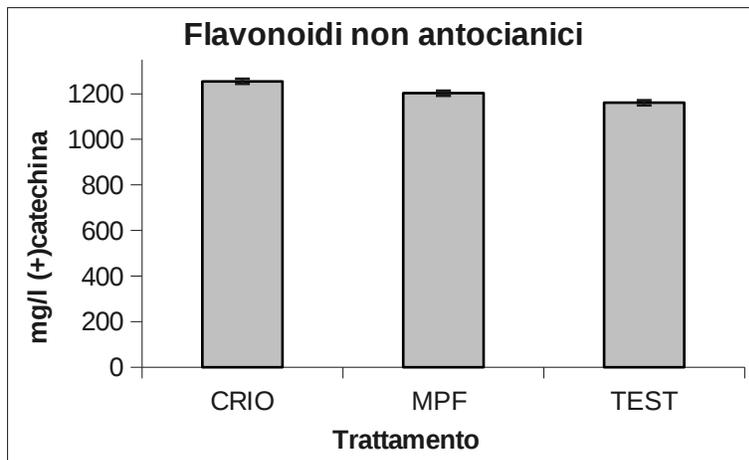


Figura 50: Flavonoidi non antocianici Macerazione

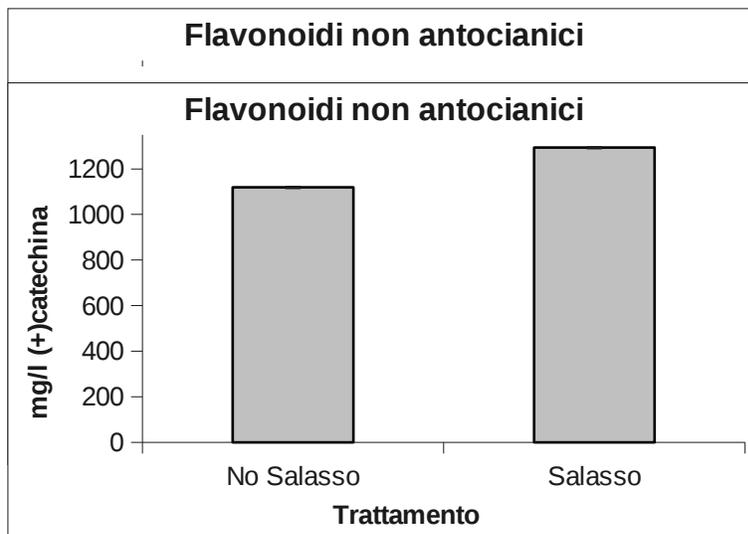


Figura 52: Flavonoidi non antocianici Salasso

3.3.4 Antociani totali

Per quanto riguarda gli antociani totali, si evidenzia la significatività per il salasso e la temperatura. L'effetto del salasso si conferma fin dalla svinatura, mentre per la temperatura l'effetto appare per la prima volta. Del resto anche ad un mese l'effetto crio era significativo mentre si perde a 6 mesi. Dopo 6 mesi il vino ormai si considera stabilizzato e non dovrebbero verificarsi nuove fluttuazioni. (Fig. 53, 54).

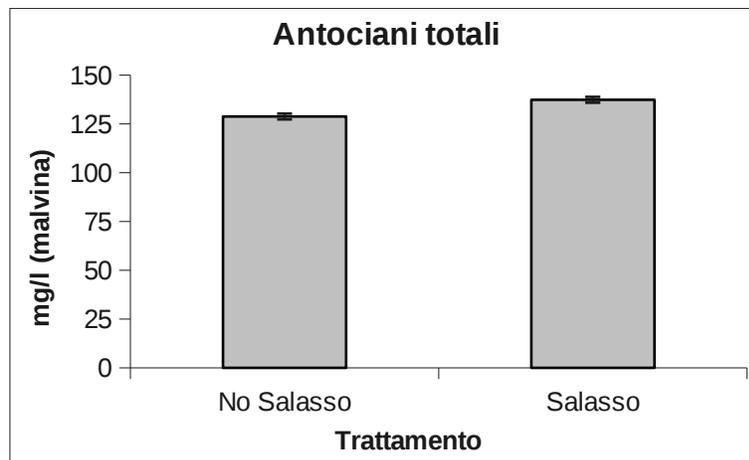


Figura 53: Antociani Totali Salasso

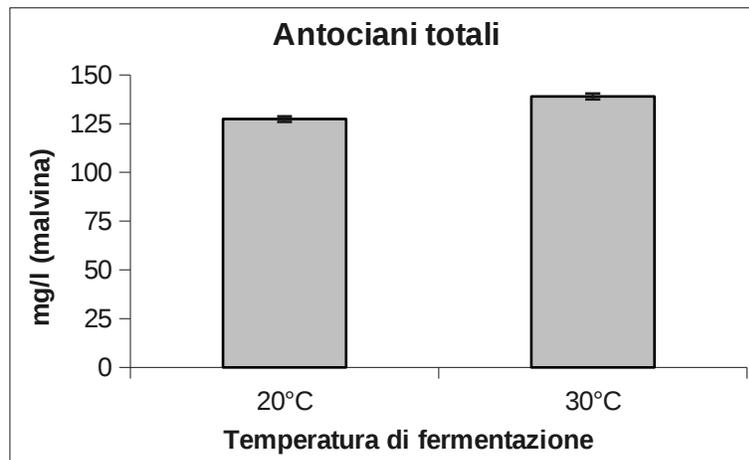


Figura 54: Antociani Totali Temperatura

3.3.5 Complessi TAT non decolorabili con SO₂

Si evidenziano valori significativamente più alti nelle tesi sottoposte a salasso e in quelle fermentate a 30 gradi. Il fattore replica non risulta più significativo (Fig. 55, 56). Anche in questo caso tutti i trattamenti di macerazione non hanno avuto effetti significativi. Sembrerebbe confermata la riduzione dell'effetto dei trattamenti di macerazione nel tempo.

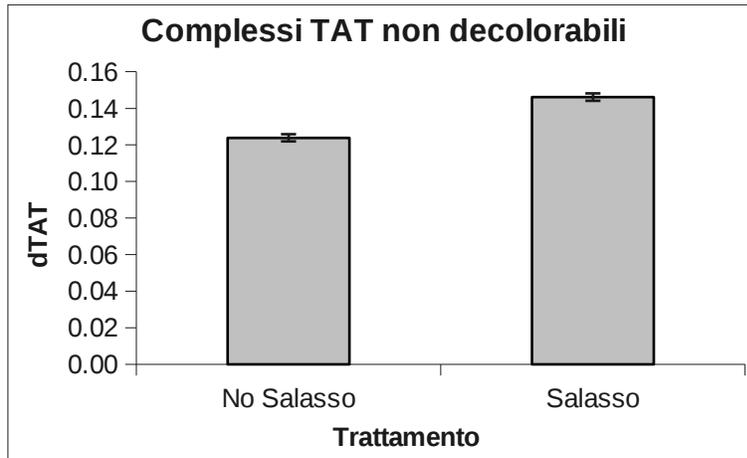


Figura 55: Complessi TAT non decolorabili Salasso

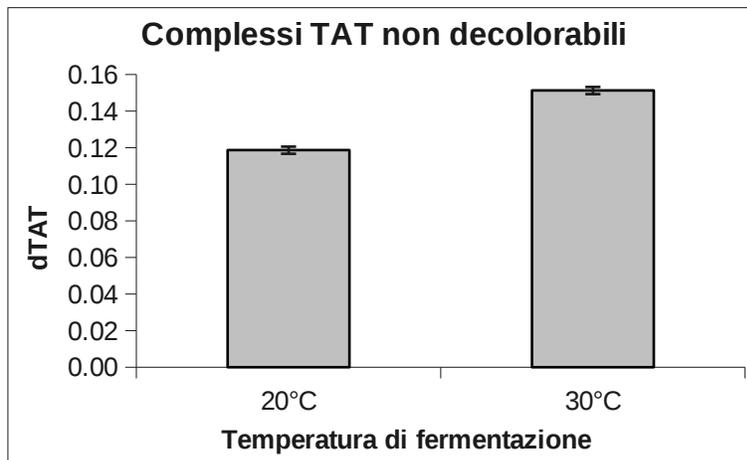


Figura 56: Complessi TAT non decolorabili Temperatura

3.3.6 Antociani liberi + complessi TA decolorabili con SO₂

Si evidenziano valori significativamente diversi e più alti nelle tesi sottoposte a salasso e in quelle fermentate a 30 gradi. Le significatività delle differenze fra le tesi sottoposte a diversi trattamenti prefermentativi non sono più evidenti nei vini stabilizzati. Ciò indica che queste frazioni hanno subito cambiamenti durante il processo di stabilizzazione evolvendo verso forme più stabili e polimerizzate oppure precipitando nel processo di stabilizzazione tartarica (Fig. 57, 58).

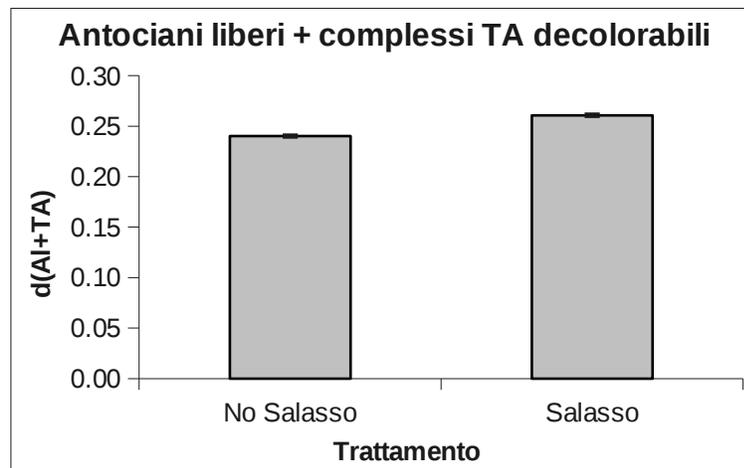


Figura 57: Antociani liberi + complessi TA decolorabili
Salasso

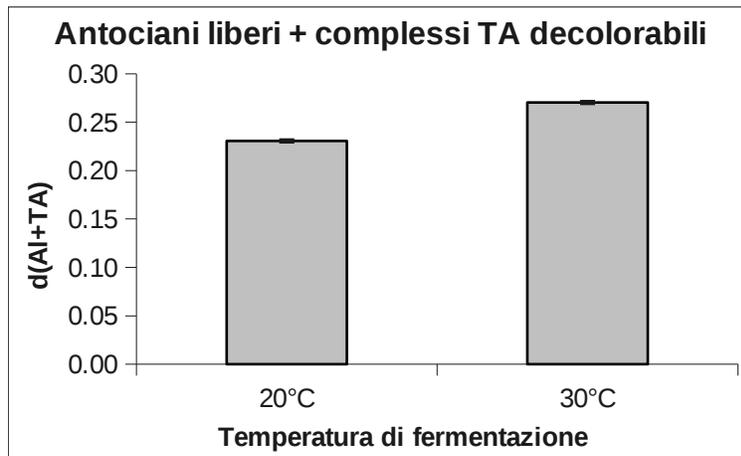


Figura 58: Antociani liberi + complessi TA decolorabili
Temperatura

3.4 2008_18 Mesi dopo la Svinatura

Dopo 18 mesi dalla svinatura in tutti i parametri analizzati le repliche risultano essere ancora significative, ulteriore conferma che nonostante il lavoro di randomizzazione la variabilità intrinseca dell'uva è altamente rilevante nei vini finiti.

3.4.1 Intensità Colorante

I valori dell'intensità colorante dopo 18 mesi risultano in valore assoluto superiori ai 6 mesi. I campioni trattati con la tecnica del salasso risultano significativamente più elevati rispetto ai non salassati, a conferma che tale trattamento incide in modo durevole su questo parametro (Fig. 59). Anche la temperatura mantiene lo stesso andamento significativo dopo 18 mesi (Fig. 60)

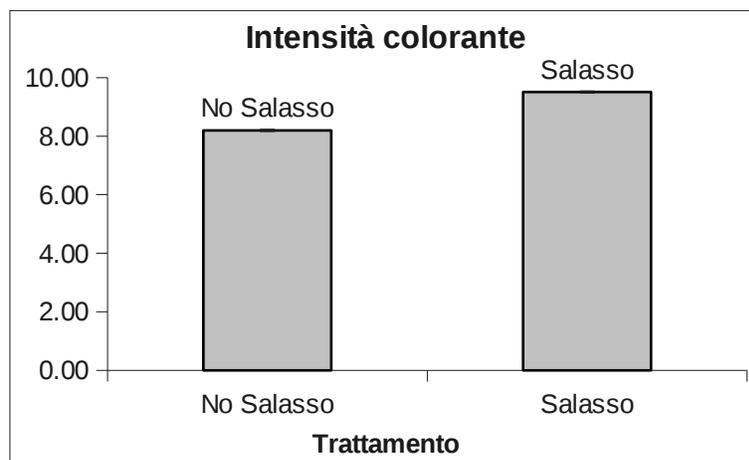


Figura 59: Intensità colorante Salasso

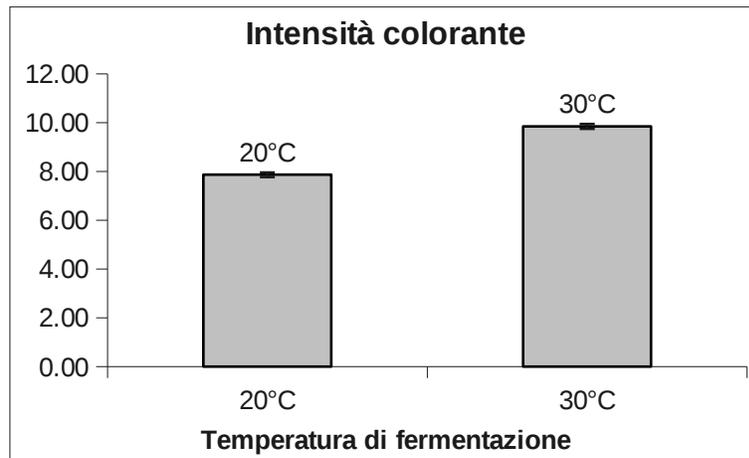


Figura 60: Intensità colorante Temperatura

3.4.2 Flavonoidi Totali

Per quanto riguarda i flavonoidi totali si deve rilevare come sebbene il salasso e la temperatura abbiano lo stesso effetto significativo visto per l'intensità colorante (con un incremento nel tempo del valore dei flavonoidi totali) la macerazione rispetto ai 6 mesi perde di significatività (Fig.61, 62). Questo vuol dire che le differenze a 6 mesi legate alla diversa macerazione non sono significative. Viene confermato lo stesso, visto a 6 mesi, per i parametri di antociani totali, TAT e Al+TA (grafico non riportato).

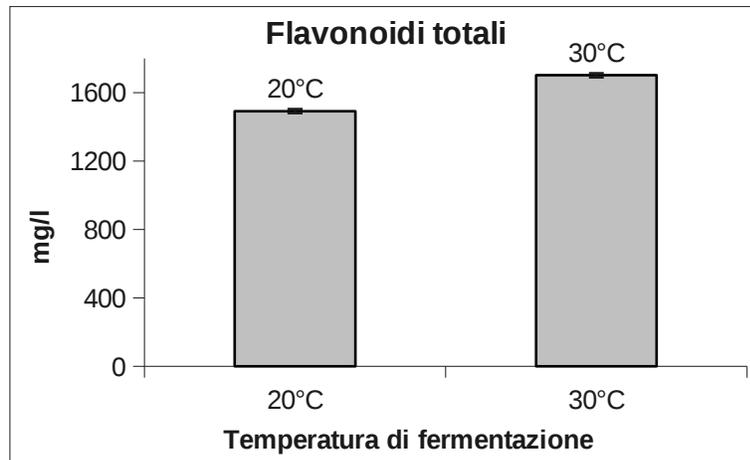


Figura 61: Flavonoidi totali Temperatura

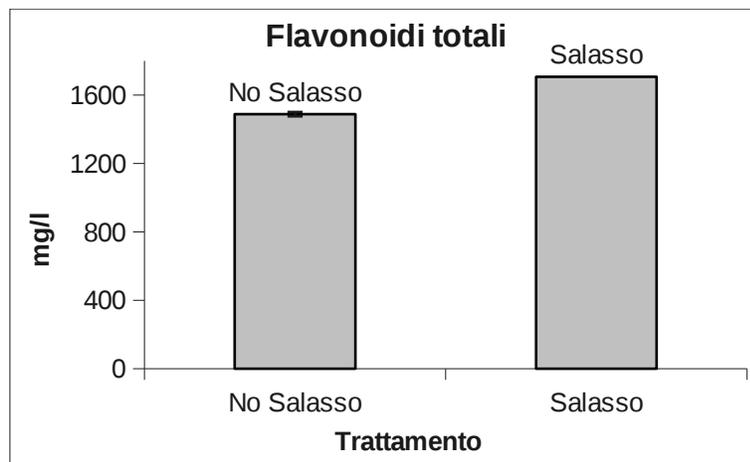


Figura 62: Flavonoidi totali

3.4.3 Flavonoidi non antocianici

Anche in questo caso sono confermate tutte le considerazioni fatte per l'intensità colorante ed i flavonoidi totali (Fig.63, 64) e cioè che il salasso risulta significativamente più alto così come la più alta temperatura di fermentazione, mentre non si hanno significatività per i trattamenti di macerazione.

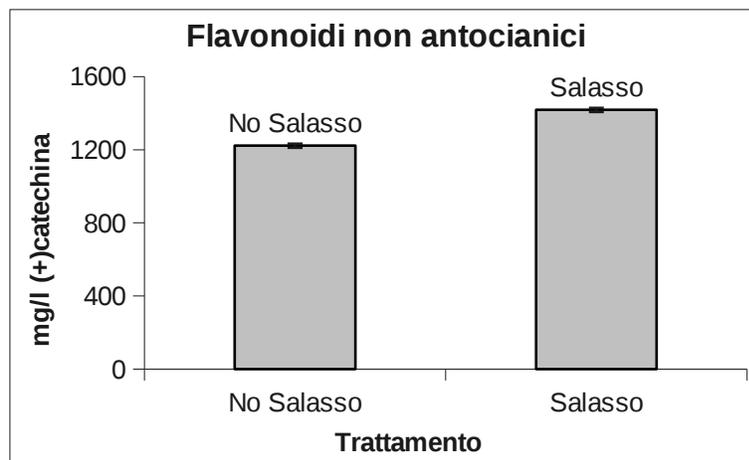


Figura 63: Flavonoidi non antocianici Salasso

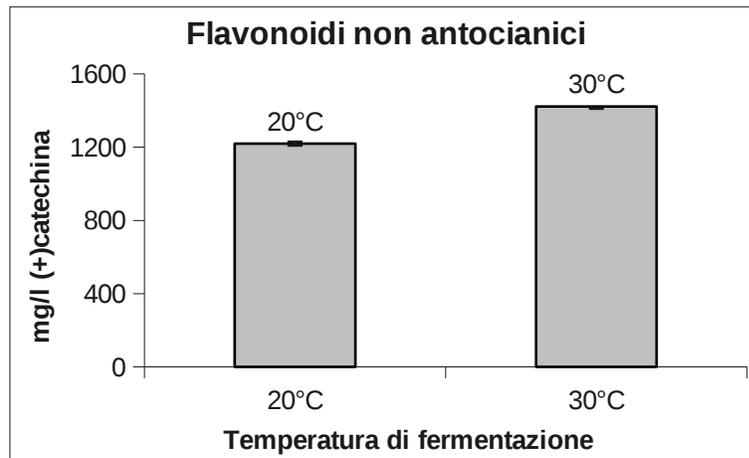


Figura 64: Flavonoidi non antocianici Temperatura

3.4.4 Antociani totali

Anche in questo caso sono confermate tutte le considerazioni fatte per l'intensità colorante ed i flavonoidi totali e flavonoidi non antocianici (Fig.65, 66).

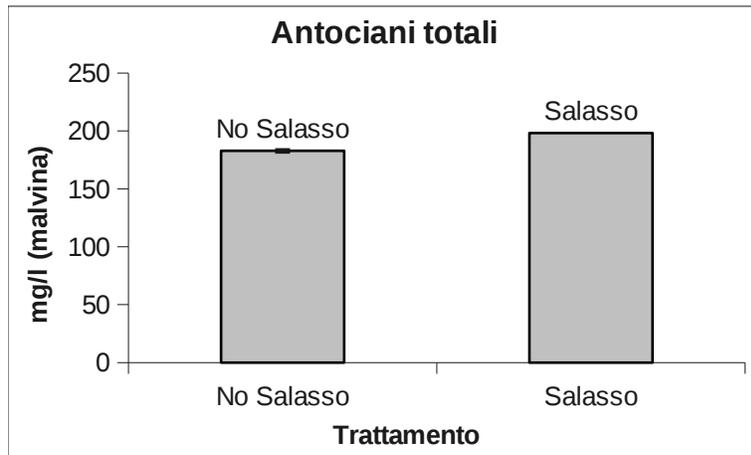


Figura 65: Antociani totali Salasso

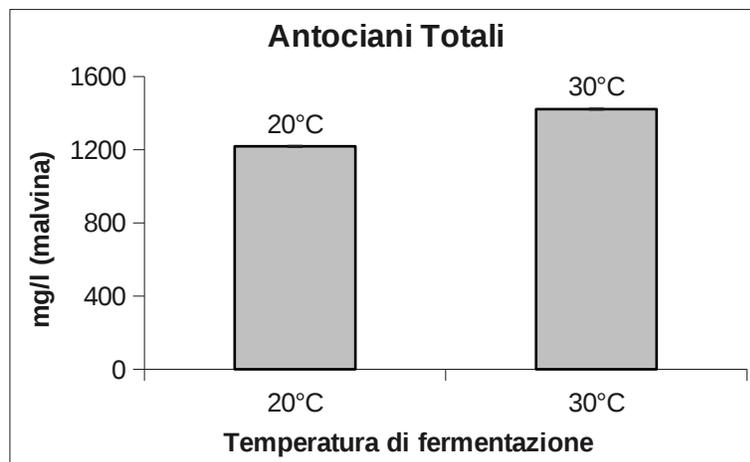


Figura 66: Antociani totali Temperatura

3.4.5 Complessi TAT non decolorabili con SO₂ e Antociani liberi + complessi TA decolorabili con SO₂

Anche in questo caso sono confermate tutte le considerazioni fatte per gli altri parametri: il salasso e la temperatura di 30 °C risultano essere significative con un incremento anche in valore assoluto del parametro rispetto alle analisi dopo 6 mesi. Per quanto detto e per evitare inutili ridondanze i grafici sono qui omessi.

Antociani liberi + complessi TA decolorabili con SO₂

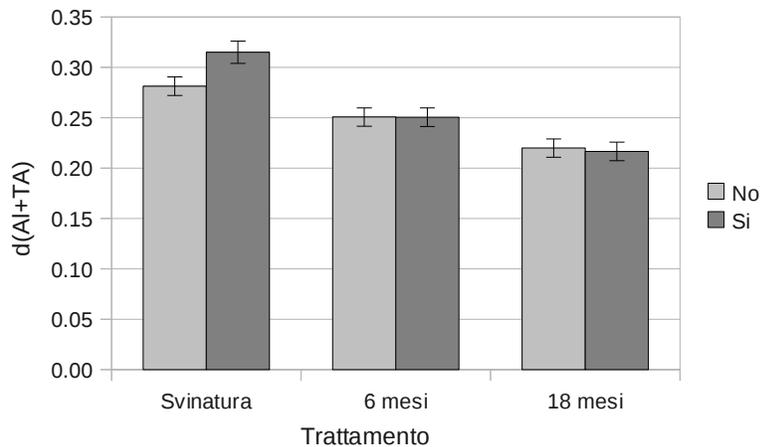


Figura 67: Antociani liberi + complessi TA non decolorabili Salasso

3.5 2009_Svinatura

In questa sezione saranno riportati i risultati della sperimentazione del 2009. Non sono presenti i dati dopo 1 mese perché dall'esperienza del 2008 abbiamo visto che buona parte della variabilità che ritroviamo nei risultati è legata al vino ancora in evoluzione e resta molto difficile confrontare gli andamenti fra anni diversi. I dati a 18 mesi quando presenti saranno oggetto di una pubblicazione scientifica separata. Da notare come per quanto riguarda i dati della svinatura questi risultano sempre inferiori rispetto al 2008. Questa tendenza è molto probabilmente legata al fatto che i tempi di analisi del 2009, per motivi squisitamente logistici di personale del laboratorio, si sono prolungati rispetto al 2008. Questa differenza, che non si è verificata per il 2010, è legata alla normale precipitazione che avviene nel vino nel tempo. Il problema viene superato confrontando le due annate dopo 6 mesi dalla svinatura dove tale inconveniente non sussiste. Per il medesimo motivo non sono stati confrontati i dati ottenuti alla svinatura con quelli dopo 6 mesi del 2009.

Anche per il 2009 i dati delle cinetiche di fermentazione sono stati analizzati con strumenti statistici avanzati e complessi anche in relazione ai risultati del 2008 nella relazione del Prof. Stefanini e Prof. Pantani.

3.5.1 Intensità colorante

L'intensità colorante mostra un dato significativo nella salasso e nella macerazione (Fig 68, 69). La temperatura mostra un valore di p di 0,059, quindi non significativo ma vicino al limite del 5%. Probabilmente questo valore rientrerebbe nella significatività riattribuendo l'errore degli altri trattamenti non significativi. L'andamento della MPF sembra rispecchiare quanto visto precedentemente dove alla svinatura risulta più basso rispetto al Crio, ma non difforme dal Test. Questo andamento dovrà essere tenuto considerato nell'analisi dei dati a 6 mesi.

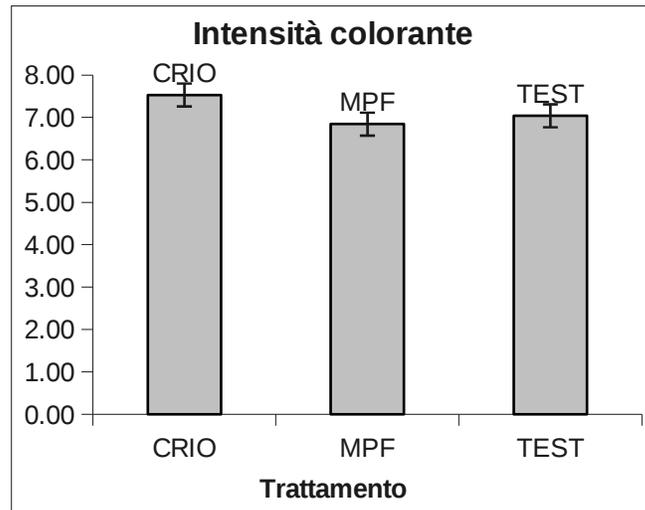


Figura 68: Intensità colorante Macerazione

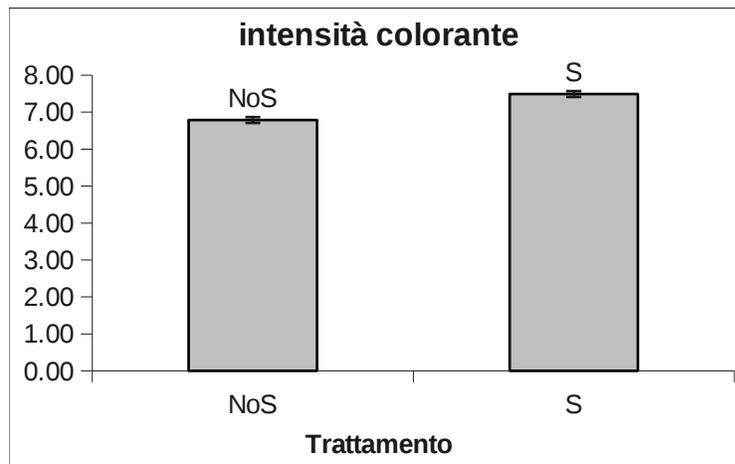


Figura 69: Intensità colorante Salasso

3.5.2 Flavonoidi Totali

I flavonoidi totali confermano l'effetto del salasso, ma gli altri trattamenti non hanno avuto effetto. Resta da capire se la qualità delle uve possa in qualche modo giocare un ruolo ai fini di questo risultato. Uve peggiori possono richiedere più tempo per mostrare l'effetto di estrazione confermato con successo nel 2008 (Fig.70).

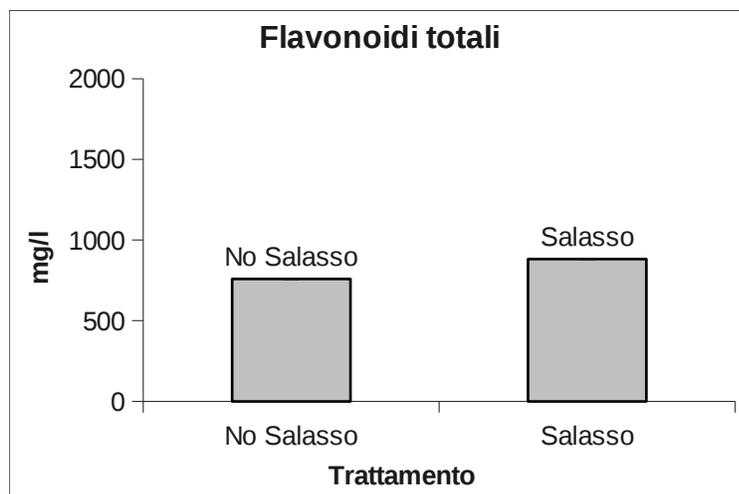


Figura 70: Flavonoidi Totali Salasso

3.5.3 Flavonoidi non antocianici

I FNA mostrano nel salasso l'unico effetto significativamente diverso. Tesi salassate mostrano valori più alti, come sempre. Anche la temperatura mostra lo stesso andamento del 2008, salvo la differenza della macerazione (in accordo con il risultato dei flavonoidi totali) e dell'interazione. Questo ultimo dato confermerebbe la mancanza di effetto dei trattamenti di macerazione, di nuovo la risposta deve essere ricercata nei valori a 6 mesi (Fig.71, 72).

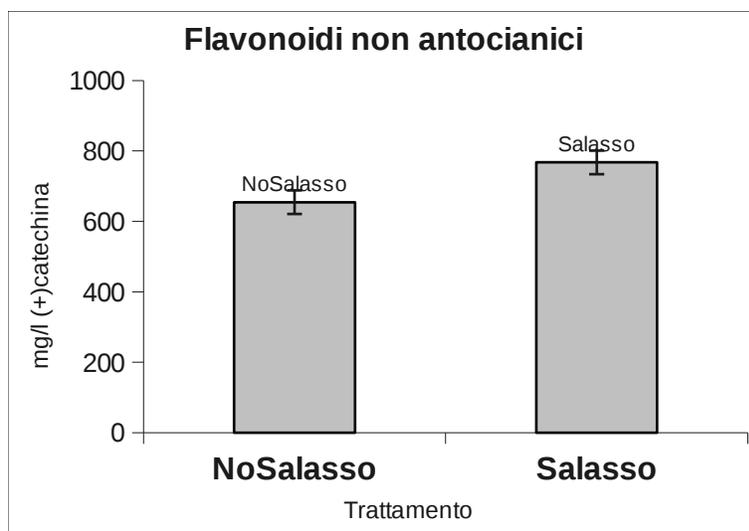


Figura 71: Flavonoidi non antocianici salasso

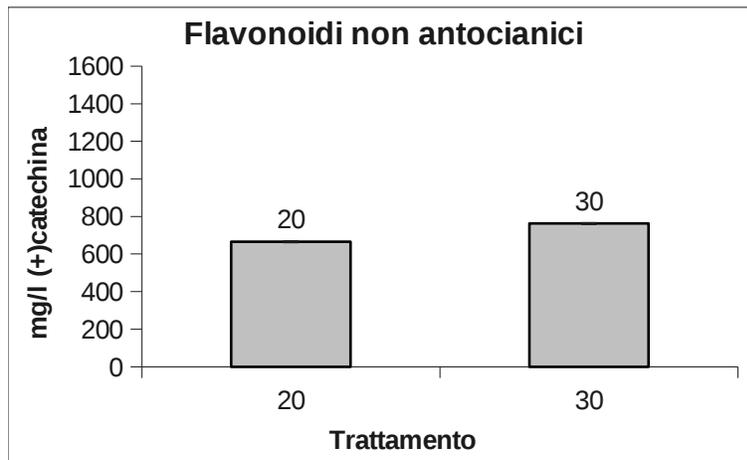


Figura 72: Flavonoidi non antocianici Temperatura

3.5.4 Antociani totali

Andamento del salasso come previsto ed a conferma del dato 2008 (Fig.74). Altra significatività nella macerazione. L'effetto delle tecniche fermentative MPF in testa, se non spiccano sui flavonoidi totali o flavonoidi non antocianici hanno effetto sulla componente antocianica. In particolare MPF mostra valori superiori al crio ed al testimone. Anche il Crio rispetto al testimone differisce positivamente (Fig.73).

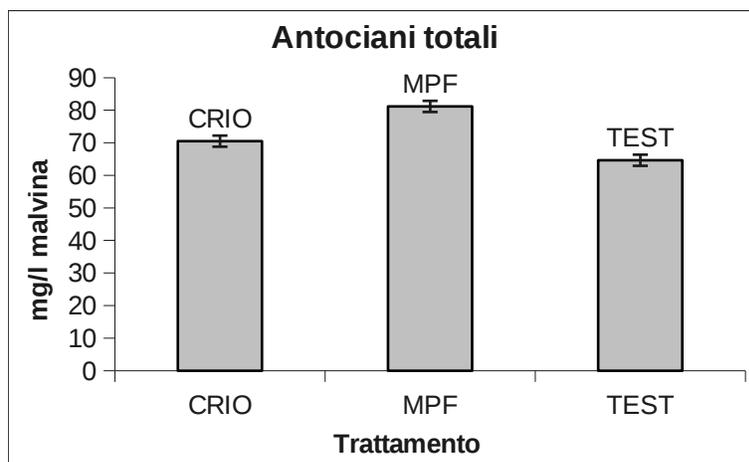


Figura 73: Antociani totali Macerazione

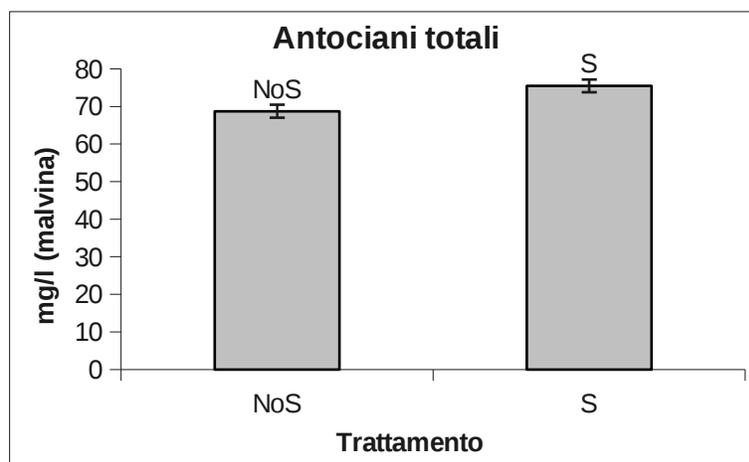


Figura 74: Antociani totali Salasso

3.5.5 Antociani liberi + complessi TA decolorabili con SO₂

Salasso e macerazione hanno effetto sul parametro AI+TA. Per il salasso la dinamica ormai chiara si ripete. Per quanto riguarda la macerazione abbiamo un effetto del crio che significativamente ha valori più alti del Test e MPF che fra loro non differiscono. Rispetto al 2008 anche in questo caso si perde l'effetto della temperatura (Fig.75, 76).

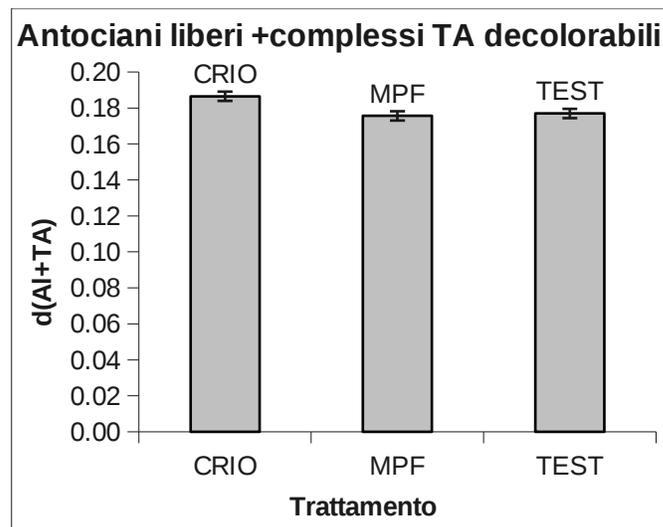


Figura 75: Antociani liberi + complessi TA decolorabili

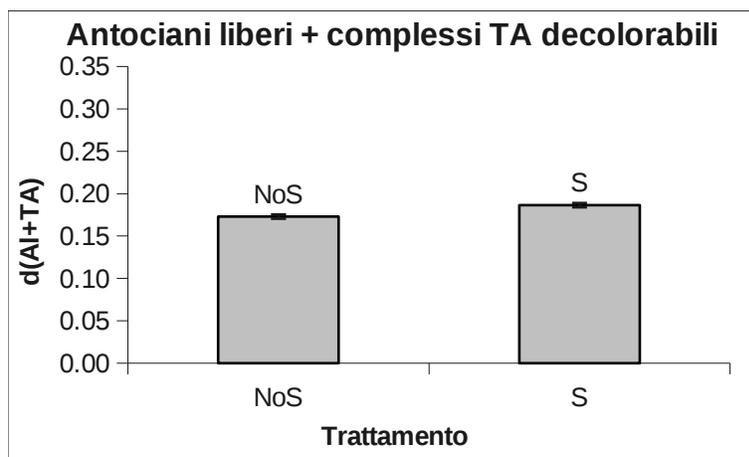


Figura 76: Antociani liberi + complessi TA decolorabili

3.5.6 Complessi TAT non decolorabili con SO₂

Per quanto riguarda i complessi TAT non decolorabili, alla svinatura risultano significativi tutti i trattamenti, come riportato in Fig. 77, 78, 79. In particolare per quanto riguarda la macerazione il trattamento crio è significativamente più elevato rispetto agli altri trattamenti. Salasso e temperatura di 30 °C confermano il loro effetto significativo.

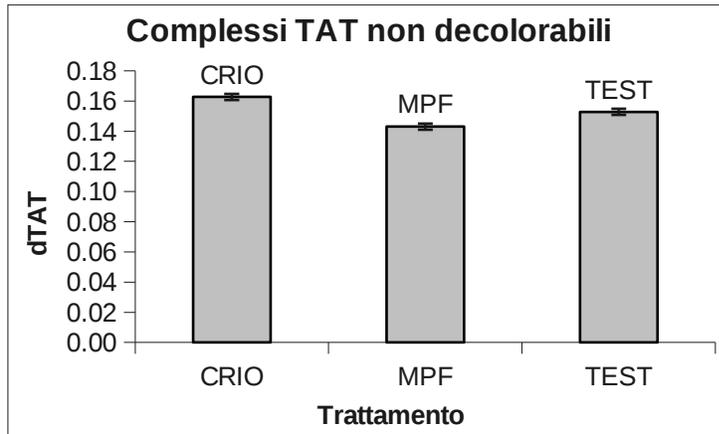


Figura 77: Complessi TAT non decolorabili Macerazione

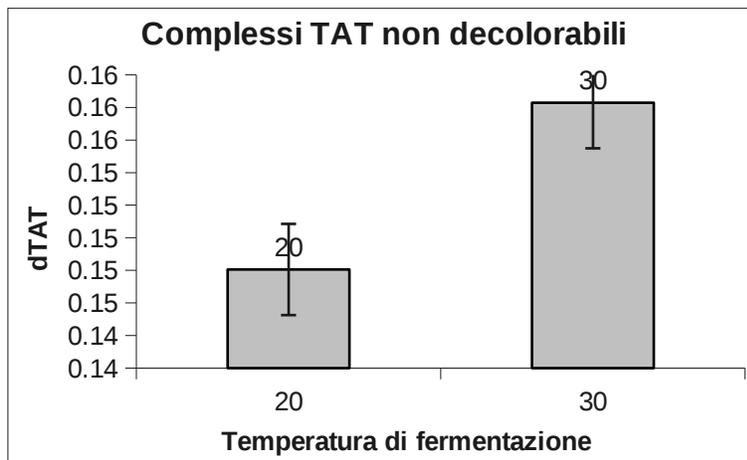


Figura 78: Complessi TAT non decolorabili Temperatura

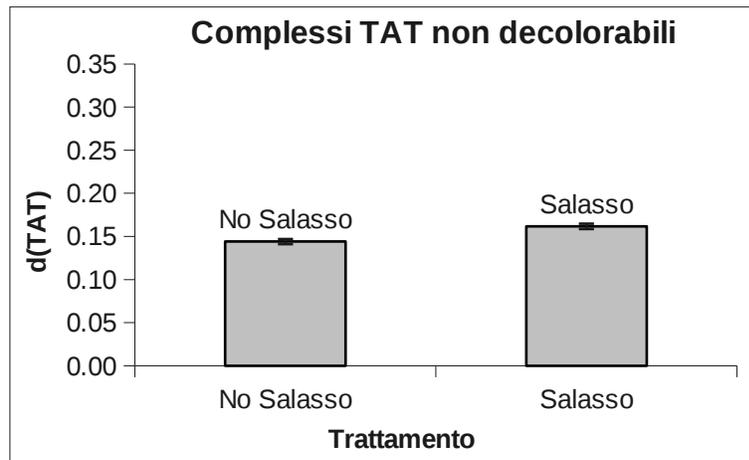


Figura 79: Complessi TAT non decolorabili Salasso

3.6 2009_6 mesi dalla Svinatura

Per riportare i dati a 6 mesi dalla svinatura si operato alcune scelte per comodità. In tutti i parametri analizzati il trattamento salasso è significativo e l'andamento vede la tecnica del salasso far aumentare il valore di tutti i parametri. Non si riporteranno quindi tutti i grafici ma solo una tabella riassuntiva dei valori.

3.6.1 Salasso

	IC	FLAV	FNA	AN.TOT	TAT	AL+TA
NoS	5,682	1036,512	827,076	128,648	0,092	0,188
S	6,798	1207,429	1034,392	142,551	0,112	0,224
Err.Std	0,474	1,131	25,713	12,318	0,004	0,013

Tabella 5: Valori medi dei parametri Salasso

Come detto il salasso mostra valori sempre significativamente più alti rispetto alle tesi non salassate.

3.6.2 Intensità colorante

Come nel 2008 la temperatura influisce positivamente sull'intensità del colore. L'effetto della macerazione come già visto per i vini del 2008 si perde dopo 6 mesi dalla svinatura Fig.80.

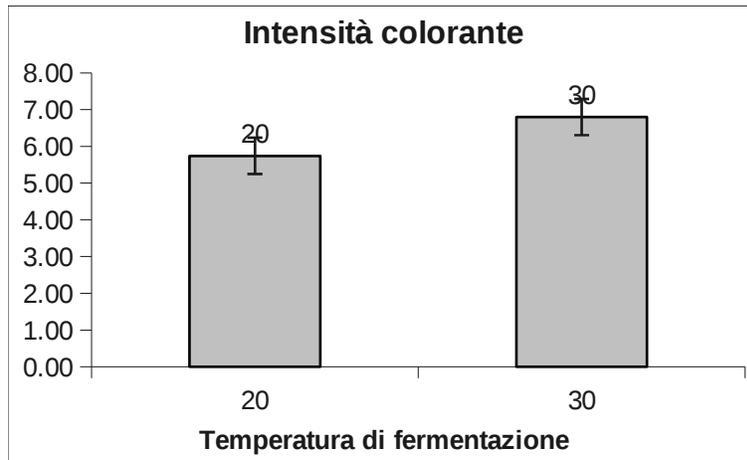


Figura 80: Intensità colorante Temperatura

3.6.3 Flavonoidi Totali

Rispetto alla svinatura del 2009 ed ai 6 mesi del 2008 il comportamento della macerazione è assai diverso. Infatti MPF si colloca a valori paragonabili al testimone mentre è il trattamento crio che ha l'effetto maggiore. Nei vini del 2008 il trattamento MPF era inizialmente il più basso fra i valori di flavonoidi totali. Mentre nel 2009 MPF si attestava in un valore intermedio. La spiegazione potrebbe essere nel miglioramento del sistema Crio. Infatti i trattamenti in cui la macerazione è significativa vedono un fattore positivo proprio nel trattamento crio. La maggiore efficienza

potrebbe aver portato a differenze più marcate rispetto al 2008 e quindi un appiattimento delle differenze fra test e MPF nei vini del 2009.

Pertanto questo dato potrebbe non essere in contraddizione con quanto detto nel 2008, in seguito ad un'ulteriore verifica (Fig. 81).

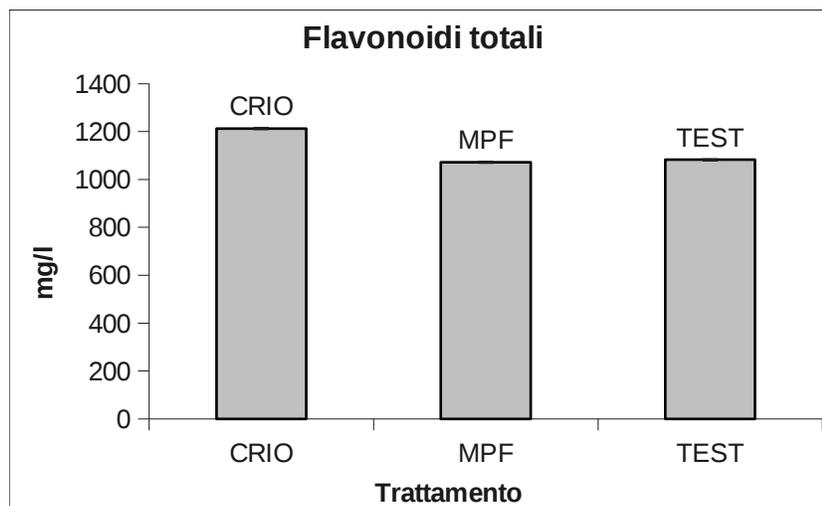


Figura 81: Flavonoidi totali Macerazione

In figura 82 viene riportato l'effetto della temperatura che non desta sorprese e si allinea con quanto visto fino ad ora.

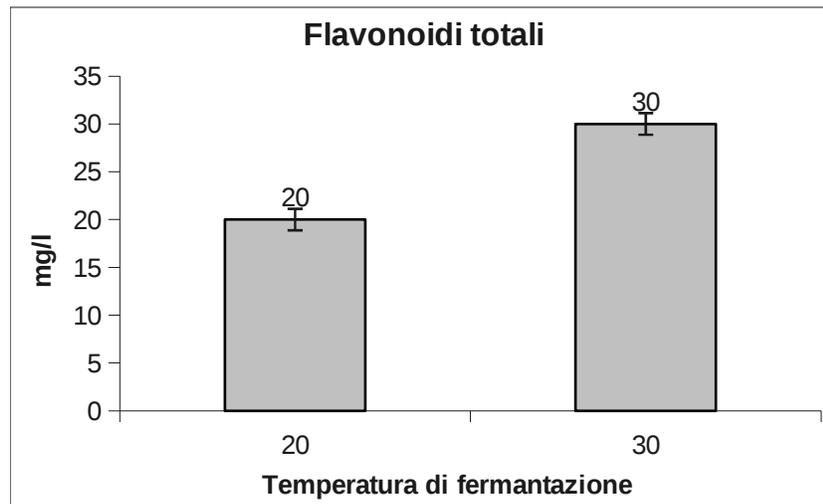


Figura 82: Flavonoidi totali Temperatura

3.6.4 Flavonoidi non antocianici

Il comportamento dei FNA è analogo a quello dei flavonoidi totali, sia nei riguardi delle tesi crio che rispetto al trattamento MPF se paragonato ai risultati del 2008 (Fig. 83).

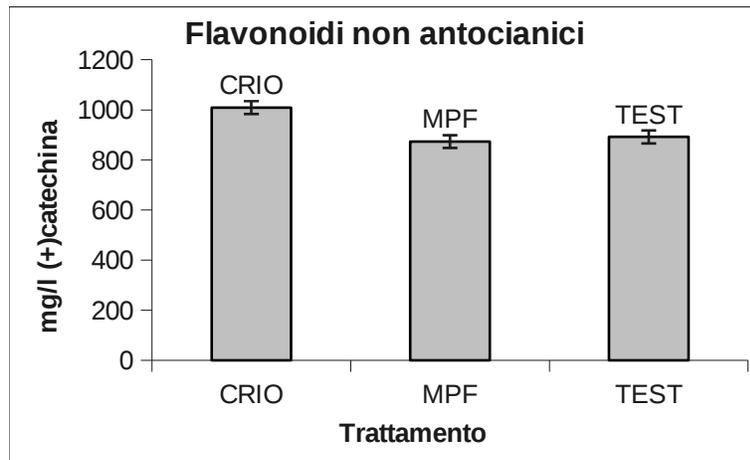


Figura 83: Flavonoidi non antocianici macerazione

3.6.5 Antociani totali

Oltre al salasso anche per la temperatura si registra un comportamento analogo agli altri parametri fino ad ora esposti (Fig.84).

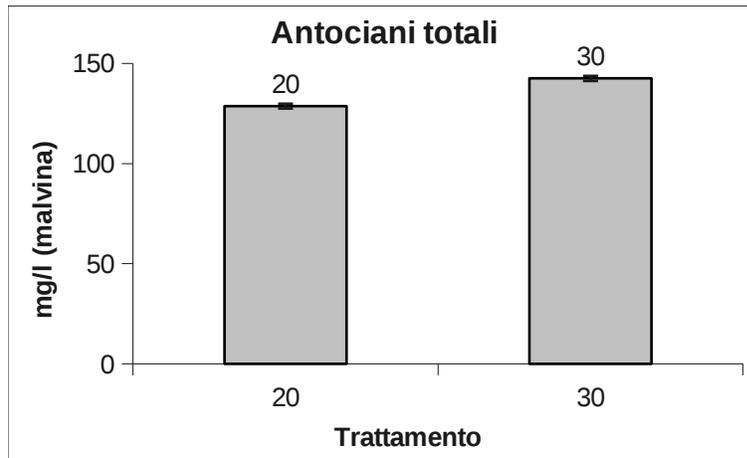


Figura 84: Antociani totali Temperatura

3.6.6 Complessi TAT non decolorabili con SO₂ + Antociani liberi + complessi TA decolorabili con SO₂

L'andamento della temperatura risulta significativa per i parametri sopra riportati (Fig 85, 86).

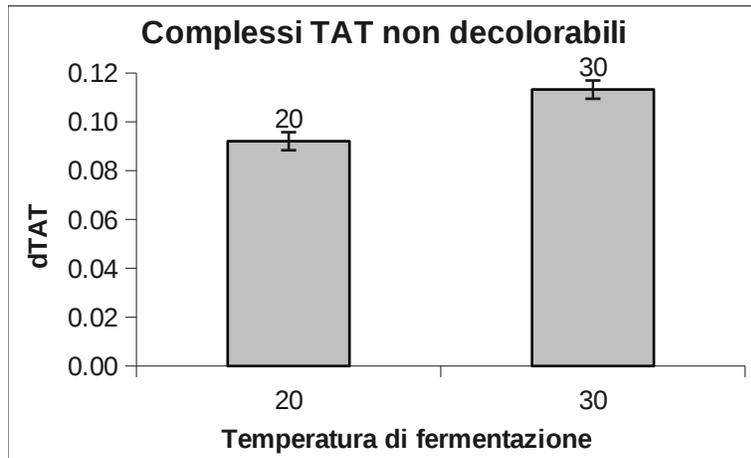


Figura 85: Complessi TAT non decolorabili Temperatura

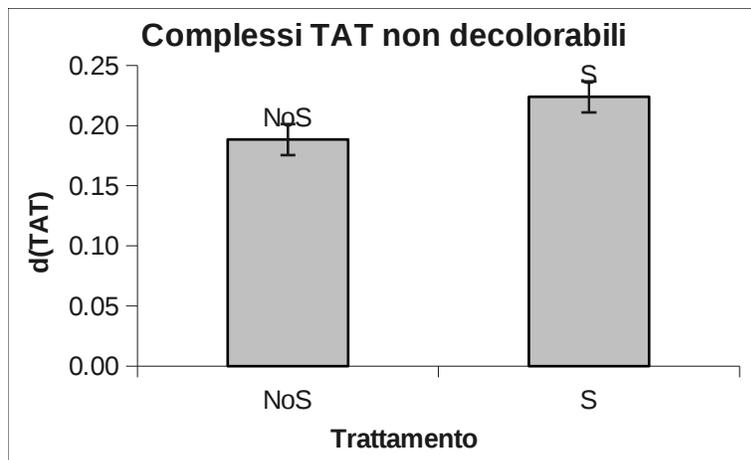


Figura 86: Antociani liberi+complessi TA

3.7 2010

Per quanto riguarda i dati del 2010 in questa relazione non saranno riportati in quanto ad oggi ancora oggetto di analisi e verifiche. In particolare sono in corso delle ripetizioni di alcuni dati che statisticamente risultano rilevanti e che devono essere confermati mediante nuove ed ulteriori indagini. Il quadro per essere completo quindi prevede ancora l'analisi dopo 6 mesi dei campioni del 2010 in modo da poter verificare gli andamenti di fermentazione sui 3 anni di sperimentazione.

3.8 Confronto a 6 mesi dopo la svinatura 2008x2009

Tranne che per gli antociani totali tutti gli altri parametri analizzati risultano essere significativi per quanto riguarda l'anno di vendemmia. Questo aspetto resta abbastanza chiaro ed evidente considerando che sebbene l'uva provenga dalla stessa azienda la maturazione e le uve ottenute erano molto diverse come confermato anche dai campionamenti. Il confronto fatto in questa sede ha lo

scopo di evidenziare le differenze e gli effetti che i trattamenti hanno avuto a prescindere dall'uva di partenza. Nella tabella 6 sono riportati i valori medi dei campionamenti giornalieri fatti sulle uve una volta arrivati in cantina prima di subire i trattamenti della sperimentazione.

anno	giorno di raccolta	zuccheri_riduttori	ph	acidita_totale	acido_malico
2008	1	245,25	3,77	4,3025	1,1675
2008	2	208,75	3,61	5,0675	1,1525
2008	3	213,25	3,52	5,015	0,78
2009	1	203	3,36	5,6925	0,885
2009	2	183,75	3,35	5,825	0,79
2009	3	200,25	3,54	5,695	0,78

anno	giorno di raccolta	acido_tartarico	apa	antociani_potenziati	polifenoli_totali
2008	1	5,75	218	947,25	2790
2008	2	6,875	222	757,5	2375,5
2008	3	5,975	106	786,75	2428,5
2009	1	8,55	135	931,75	2826
2009	2	8,9	125	920,75	2965,75
2009	3	8,975	136	1083	3048,25

Tabella 6: Schema riassuntivo parametri uve sperimentazione

Partendo da questo presupposto si confrontano i risultati 2008vs2009 a 6 mesi. A 6 mesi tempo al quale si ritiene che il vino sia già stabilizzato. Confronti a tempi più lunghi di invecchiamento saranno effettuati nel momento in cui si renderanno disponibili i dati dei vini degli anni successivi.

Il confronto fra gli anni può essere approcciato con due metodi diversi:

Il primo passo è creare una matrice in cui sono riportati gli stessi parametri analizzati nei due anni. Si può poi impostare una ANOVA in cui tutti i possibili incroci sono testati. Questo sistema ha come risultato quello di abbassare la potenza del nostro modello e di darci informazioni che forse non sono quelle che interessano. Ad esempio sapere che il parametro TAT è significativo per tutti i trattamenti considerando la varianza di tutti i valori di TAT (entrambi gli anni) è meno interessante di sapere se le differenze legate al risultato del trattamento macerazione sul parametro TAT è diverso nei due anni. Questo sistema permette anche di fare considerazioni sulle uve di partenza. Sarà quindi riportata una tabella sintetica che riporta le significatività del modello per ogni parametro. L'analisi statistica fatta prevede anche l'interazione fra trattamento ed anno di sperimentazione, cioè si cerca di capire se la significatività è legata all'effetto principale o all'andamento (essendo un modello a fattori variabili) legato all'interazione con l'anno.

Il primo risultato è che tranne che per gli antociani l'anno è sempre significativamente diverso a conferma che le uve di partenza comunque incidono in modo molto marcato. Il secondo risultato atteso è l'andamento del salasso che risulta sempre significativo confermando in modo definitivo il fatto che ogni parametro studiato ha valori più elevati quando viene effettuato il salasso.

Pertanto non saranno riportati i grafici del salasso. Lo stesso discorso vale per il trattamento temperatura dove, quando significativo, ogni parametro risulta più elevato nelle tesi ad alta temperature. Pertanto non saranno riportati anche in questo caso i grafici ma una tabella di sintesi riassuntiva nel paragrafo delle conclusioni per considerare l'insieme dei risultati.

Di seguito sono invece riportati i casi in cui la macerazione è significativa e lo è anche l'interazione fra salasso ed anno nel parametro TAT (Fig.87, 88, 89).

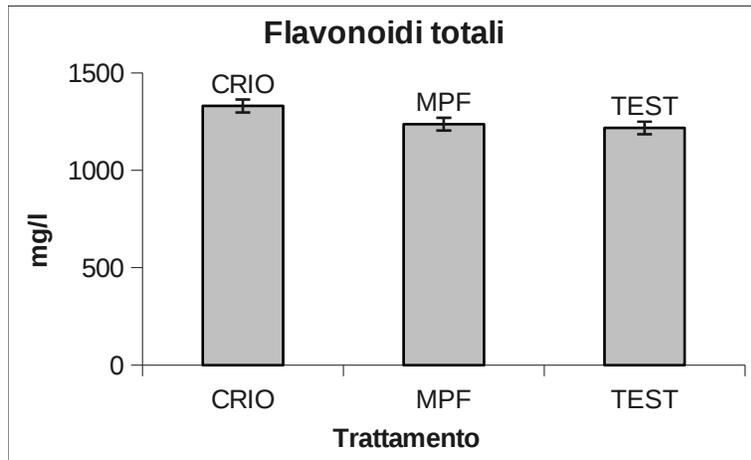


Figura 87: Flavonoidi totali Macerazione

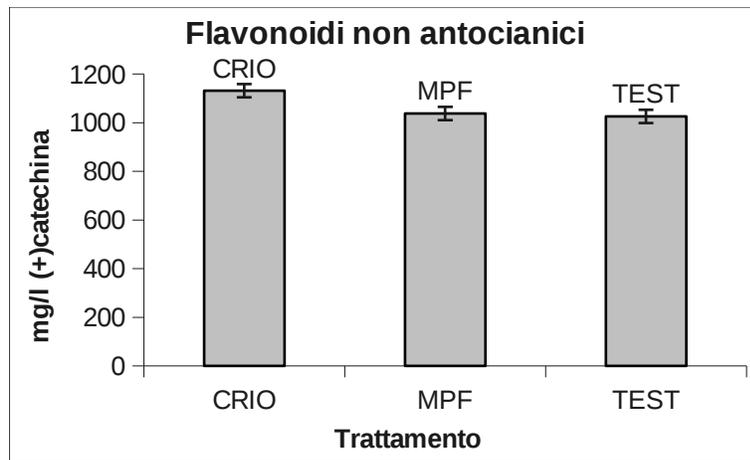
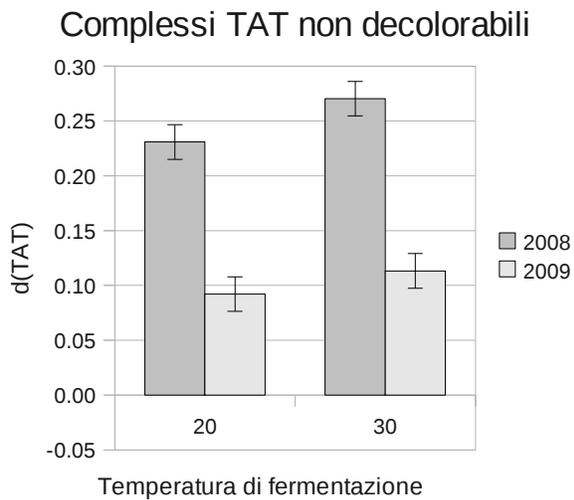


Figura 88: Flavonoidi non antocianici



*Figura 89: Complessi TAT non decolorabili
interazione Temperatura anno*

Confrontando i flavonoidi nei due anni l'effetto Crio risulta essere più marcato come del resto anche per il parametro flavonoidi non antocianici, andamento che conferma come l'effetto del Crio su uve non ottimali favorisca un efficienza di estrazione superiore per i flavonoidi.

In tabella 7 sono riportati i valori dei parametri analizzati nel 2008 e 2009 statisticamente significativi. Da notare come

IC

TEMP	2008	2009	SALASSO	2008	2009
20	7,70841	5,7413753	20	7,984	5,6817061
30	9,3622778	6,7968147	30	9,087	6,7978483

FLAV

TEMP	2008	2009	SALASSO	2008	2009	MACER.	2008	2009
20	1294,2839	1014,4895	NoS	1306,7472	1036,5117	CRIO	1448,098	1211,925
30	1506,4506	1242,0959	S	1493,9872	1207,4289	MPF	1400,710	1071,8767
						TEST	1352,293	1082,1092

FNA

TEMP	2008	2009	SALASSO	2008	2009	MACER.		
20	1108,5083	827,07632	NoS	1118,7517	854,39889	CRIO	1254,7225	1009,245
30	1303,6261	1034,3918	S	1293,3828	995,55167	MPF	1202,6533	873,51833
						TEST	1160,8258	892,1625

TAT

TEMP	2008	2009	SALASSO	2008	2009
20	0,119	0,0920806	NoS	0,124	0,0920944
30	0,151	0,1132226	S	0,146	0,1120343

ALTA

TEMP	2008	2009	SALASSO	2008	2009
20	0,231	0,1913710	NoS	0,240	0,1884057
30	0,270	0,2226539	S	0,261	0,2238813

ANTOT

TEMP	2008	2009	SALASSO	2008	2009
20	127,35556	128,64789	NoS	128,848	124,99167
30	138,92778	142,55118	S	137,436	145,435

Tabella 7: Medie dei valori 2008vs2009 dei soli parametri significativi

tranne che per gli antociani totali i valori del 2008 sono tutti superiori.

IC	2008	2009
TEMP	17.67%	15.53%
SALASSO	12.14%	16.42%

TAT	2008	2009
TEMP	21.54%	18.67%
SALASSO	15.24%	17.80%

ALTA	2008	2009
TEMP	14.63%	14.05%
SALASSO	7.85%	15.85%

ANTOT	2008	2009
TEMP	8.33%	9.75%
SALASSO	6.25%	14.06%

FLAV	2008	2009
TEMP	14.08%	18.32%
SALASSO	12.53%	14.16%
MACER.	7.08%	12.00%
	3.58%	-0.95%

FNA	2008	2009
TEMP	14.97%	20.04%
SALASSO	13.50%	14.18%
MACER.	8.09%	13.12%
	3.60%	-2.09%

Tabella 8: Incrementi percentuali dei trattamenti significativi

In tabella 8 sono invece riportati gli incrementi di tutti i parametri studiati considerando solo i trattamenti significativi. Le percentuali sono relative $((V1-V2/V1)*100)$. La macerazione è confrontata rispetto al testimone (crio-test; MPF-test). La tabella quindi deve essere letta considerando che nella temperatura la significatività è sempre legata alla temperatura più alta, quindi ad esempio, per quanto riguarda IC nel 2008 l'effetto della temperatura a 30°C rispetto ai 20°C è stata del 17,67% a

fronte del 15,53% del 2009. Da questa tabella si comprende meglio come l'analisi ANOVA fatta senza considerare l'interazione con l'anno possa dare risultati ingannevoli, infatti risultati alla mano nonostante in valore assoluto i dati siano molto diversi non lo sono per quanto riguarda gli incrementi relativi e questo spiega perché non ci sono differenze significative legate all'interazione dei fattori ma soltanto relative all'effetto del trattamento.

3.9 Profilo aromatico

3.9.1 Vini 2008 Vini alla Svinatura

L'analisi delle componenti principali evidenzia che sono necessari molti fattori per spiegare la variabilità del dataset (Tab. 9).

Percent of Total Variance Explained							
PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5	PC 6	PC 7	PC 8
17,84	15,83	10,73	8,56	7,78	7,76	6,92	7,3

Tabella 9: Varianza spiegata dalle componenti principali

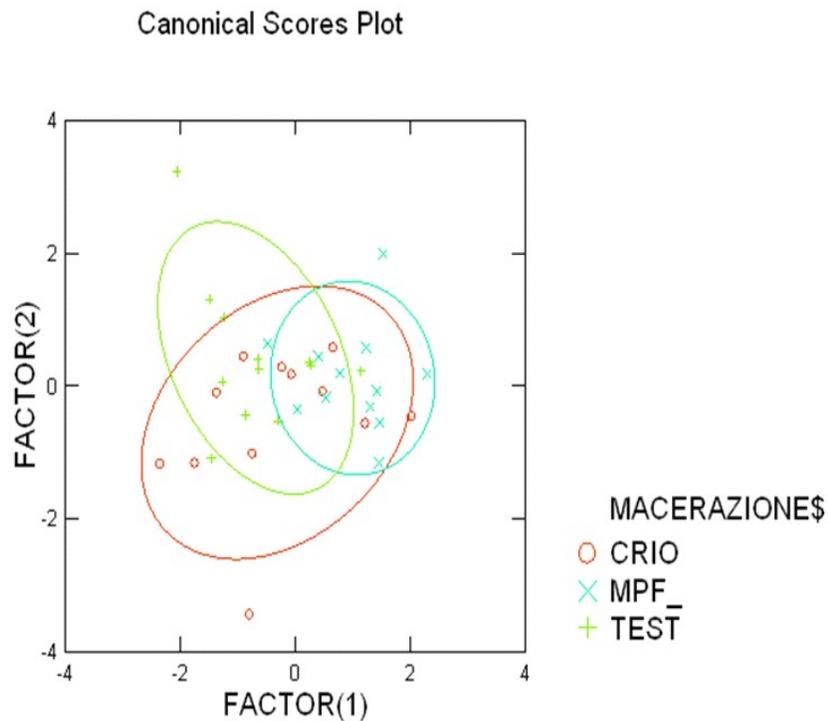


Figura 90: Analisi discriminante svinatura

L'analisi discriminante effettuata sulle variabili latenti costruite mediante la PCA indica che i trattamenti prefermentativi non possono essere distinti nei vini alla svinatura (Fig. 90), ma che sono invece discriminate le tesi a più alta temperatura, mentre le differenze nei composti

volatili dei vini ottenuti con la tecnica del salasso risultano non significative Tabella 10.

Statistica	trattamenti			
	Tratt. Pref.	Temp.	Salasso	Replica
Wilks's Lambda	0,32	0.00018	0,37	0
Pillai's Trace	0,32	0.00018	0,37	0.00037
Lawley-Hotelling Trace	0,32	0.00018	0,37	0.00016

Tabella 10: Riassuntivo delle significatività svinatura

Tabella 11: composizione delle componenti principali

FACTOR LOADINGS	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8
COMPOSTO								
1,1-DIETOSSIETANO	-0.10	0,02	0,21	0,09	-0,85	-0,14	0,22	0
ETIL-ACETATO	-0.02	0,2	-0,22	-0,02	-0,26	0,76	-0,17	0,16
ETIL PROPANOATO	-0.30	0,03	0,06	0,31	0,33	0,7	0,04	0,08
DIACETILE	0.07	0,16	0	0,09	-0,73	0,38	0,37	-0,3
ACETOINO	0.16	-0,35	-0,18	0,34	-0,17	-0,25	-0,42	0,07
1-PROPANOLO	0.10	0,74	-0,15	0,13	-0,41	0,03	0,04	0,13
1-BUTANOLO	-0.59	0,54	0,18	-0,01	-0,21	-0,16	-0,18	0,01
1-PROPANOLO 2 METILE	0.04	0,02	0,02	-0,02	0,23	-0,07	0,09	0,8
ALCOOL-AMILICO-ISOAMILICO	-0.39	0,17	0,11	0,56	0,21	0,43	0,03	0,37
1-BUTANOL 3-METILE ACETATO	0.05	0,15	-0,03	-0,71	-0,23	0,32	-0,2	-0,27
ETIL-ESANOATO	0.24	-0,3	0,17	-0,18	0,22	0,53	0,12	-0,16
ETIL DECANOATO	0.01	-0,25	-0,52	-0,05	-0,13	0,21	-0,09	0,7
DIETIL SUCCINATO	0.06	-0,14	-0,83	0,06	-0,02	-0,23	-0,12	0,23
ETIL DODECANOATO	0.10	0,05	-0,91	-0,05	0,13	0,26	0,04	0,09
ETIL TETRADECANOATO	0.01	0,07	-0,81	0,04	0,18	-0,2	0,01	-0,19
ETIL ESADECANOATO	0.08	-0,03	-0,76	-0,08	0	0,37	-0,01	0,47
1-ESANOLO	-0.07	0,21	0,1	-0,14	-0,66	-0,11	-0,17	-0,17
β-DAMASCENONE	-0.92	-0,25	0,01	-0,04	-0,14	-0,08	-0,04	0,13
1-OCTANOLO-TIC	0.20	0,24	0,07	0,1	-0,15	-0,12	0,88	-0,06
1-DODECANOL-TIC	-0.15	0,13	-0,03	-0,02	-0,07	0,02	0,87	0,15
ACIDO-ACETICO	0.29	0,15	-0,38	0,24	0,11	0,13	0,03	0,64
ACIDO-ESANOICO	0.41	0,68	-0,12	0,2	0,04	0,33	0,17	0,03
ACIDO-OTTANOICO	0.04	0,87	0,01	-0,05	-0,03	0,24	0,26	0,04
ACINO-N-DECANOICO	0.01	0,85	0,02	-0,13	-0,21	-0,06	0,3	-0,14
ACIDO-N-DODECANOICO	0.07	-0,35	0,26	-0,77	0,2	-0,19	-0,08	-0,11
TETRADECANOICO	0.31	0,85	0,08	-0,21	0,03	-0,14	-0,03	0,01
ACIDO-ESADECANOICO	0.08	0,88	0,07	-0,14	0,02	0	0,03	-0,05
GERANILOLO	0.02	-0,27	0,02	0,75	-0,15	-0,02	-0,13	-0,2
LINALOLO	0.18	-0,37	0,15	0,59	0,13	0,17	-0,05	-0,08
BENZALDEIDE	-0.98	-0,08	0,04	0,02	0,01	0,05	0,04	-0,07
4 ETIL BENZALDEIDE	-0.98	-0,08	0,04	0	0,03	0,04	0,02	-0,07
BENZIL-ALCOOL	-0.98	-0,08	0,03	0,02	0,01	0,06	0,03	-0,08
FENILETIL-ALCOOL	-0.98	-0,08	0,04	0,02	0,01	0,06	0,03	-0,09

La composizione dei fattori discriminanti indica che i composti derivanti dalla attività fermentativa sono responsabili per la discriminazione.

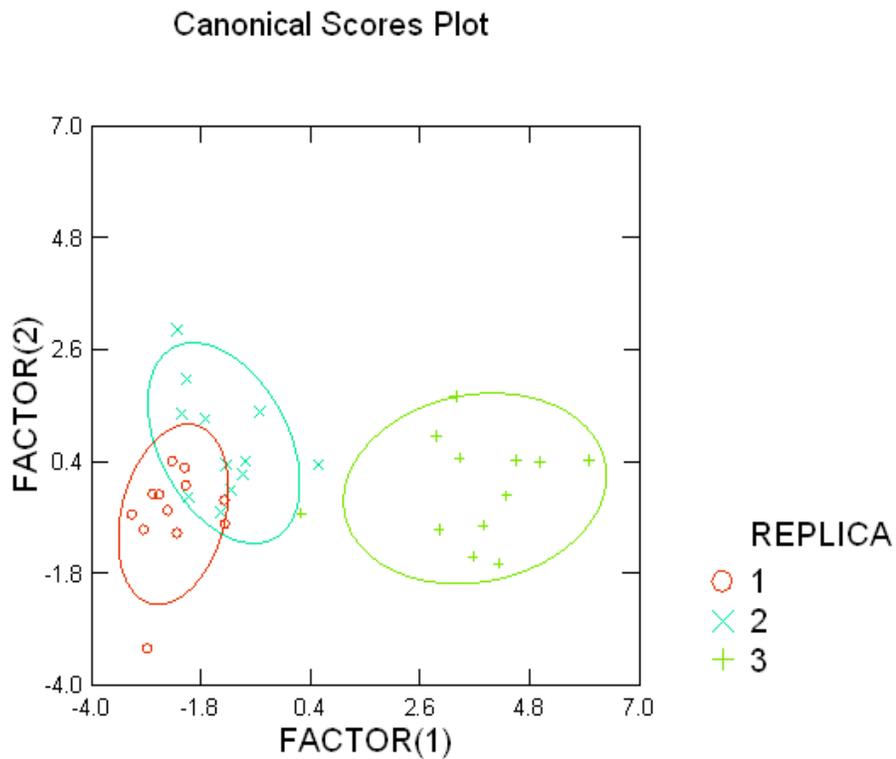


Figura 91: Analisi discriminante delle repliche:

Anche le repliche risultano significativamente diverse (Tab.10 e Fig. 91), e in particolare, la replica 3 dalle altre due.

6 mesi dalla svinatura

Le osservazioni sui vini alla svinatura sono confermate per i vini analizzati dopo 6 mesi dalla svinatura. L'analisi PCA spiega la varianza totale anche in questo caso prendendo in considerazione molti fattori, ad indicare che esiste una limitata co-linearità fra le variabili.

Percent of Total Variance Explained						
PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5	PC 6	PC 7
16.86	18,42	11,52	10,93	8,84	10.23	7,53

Tabella 12: % Varianza spiegata dalle componenti principali

Prendendo in considerazione la PCA su tre fattori viene spiegata solo il 47% della varianza. L'analisi discriminante su 7 componenti principali evidenzia clusters non ben separati per quanto riguarda la i trattamenti di macerazione con valori non significativi.

	Tratt. Pref.	Temp.	Salasso	Replica
Wilks's Lambda	0.98	0,00018	0,241877	0,00
Pillai's Trace	0.98	0,00018	0,236841	0,00037
Lawley-Hotelling Trace	0.98	0,00018	0,248625	0,00016

Tabella 13: Riassuntivo delle significatività a 6 mesi dalla svinatura

Risultano significative le tesi fermentate a temperature diverse, e non si osserva significatività per le tesi sottoposte a salasso (Tab. 13). Anche in questo caso risultano significative le differenze fra repliche, anche se, a differenza di quanto osservato alla svinatura, tutte le repliche risultano fra loro diverse (Fig. 92),

Canonical Scores Plot

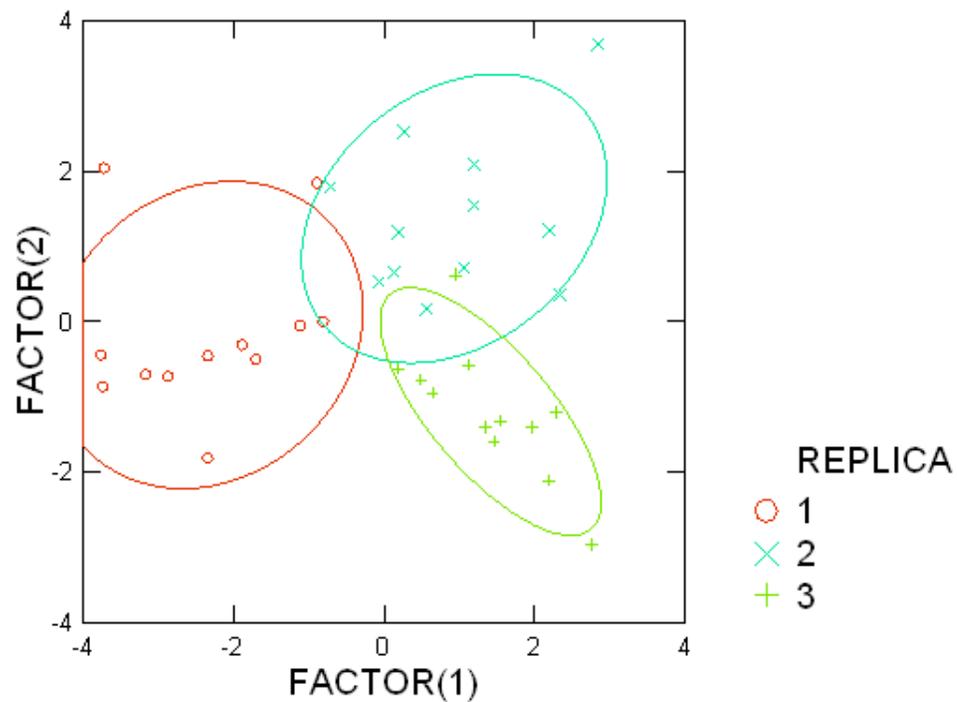


Figura 92: Analisi discriminante delle repliche a 6 mesi dalla svinatura

Vini a 18 mesi

L'analisi dei componenti principali indica che ancora una volta sono necessari molti componenti principali per spiegare una quota consistente della varianza. Servono

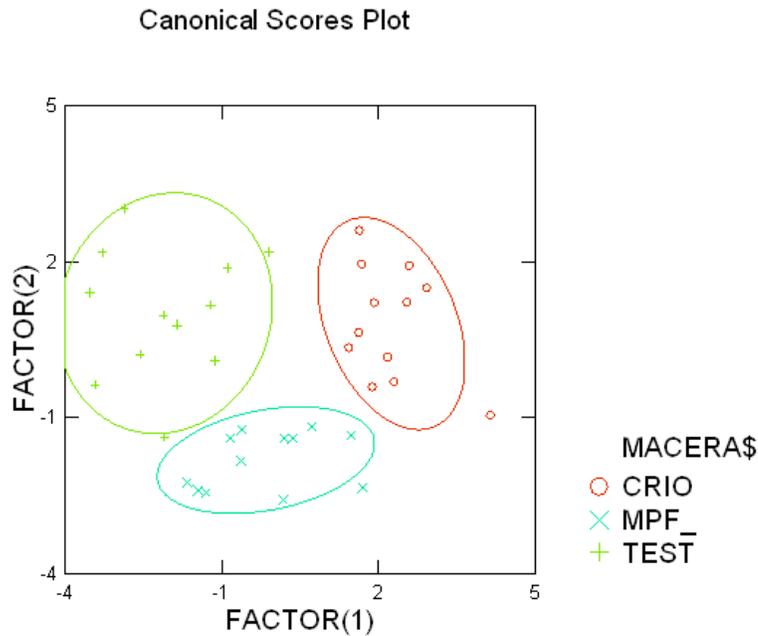
infatti ben cinque componenti principali per spiegare il 63% della varianza (Tab. 14).

PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
29,40	10,6	9,31	5,81	7,54
PC6	PC7	PC8	PC9	PC10
5,04	4,69	4,36	4,26	4,56

Tabella 14: % Varianza spiegata dalle componenti principali

Questo indica che i composti volatili sono fra loro diversamente correlati fra i vari campioni.

Applicando l'analisi discriminante su 10 componenti principali (circa 85% della varianza spiegata) si ottiene la separazione statisticamente significativa per i trattamenti prefermentativi (Fig.93).



*Figura 93: Analisi discriminante trattamento
macerazione vini a 18 mesi dalla svinatura*

Applicando una procedura di verifica al modello statistico (“leave one out” o jackknife classification) si osserva inoltre che i campioni delle tesi crio vengono correttamente riattribuiti al proprio gruppo, mentre una minore corrispondenza di attribuzione si osserva per i trattamenti testimone (Tab.15).

	CRIO	MPF_	TEST	%correct
CRIO	11	1	0	92
MPF_	1	11	0	92
TEST	2	3	7	58
Total	14	15	7	81

Tabella 15: Jackknifed classification matrix vini a 18 mesi dalla svinatura macerazione

Questo potrebbe indicare che i vini prodotti con i trattamenti crio o MPF presentino, a 18 mesi di invecchiamento, un carattere particolare e chiaramente identificabile, mentre per i vini testimone, le altre variabili in gioco spostano l'equilibrio aromatico volatile di volta in volta verso le altre due tipologie. Queste differenze non erano inoltre evidenti nei vini fino a 6 mesi, ad indicare una possibile formazione e riorganizzazione con l'invecchiamento dei composti componenti l'aroma.

Statistica trattamenti			
	Tratt. Pref.	Temp.	Salasso
Wilks's Lambda	2,50E-007	2.00E-07	0.0015
Pillai's Trace	1,90E-007	2.00E-07	0,0011
Lawley-Hotelling Trace	3,50E-007	2.00E-07	0,0021

Tabella 16: Riassuntivo delle significatività a 6 mesi dalla svinatura

Per le diverse temperature di fermentazione. si osserva una differenza significativa nel quadro dei composti volatili ancora dopo 18 mesi (Tab. 16.).

Che è confortata dalla classificazione “leave one out” di verifica dove una elevatissima quota di tesi sono riattribuite correttamente(Tab.17).

	20 gradi	30 gradi	%correct
20 gradi	15	3	83
30 gradi	1	17	94
Total	16	20	89

Tabella 17: Jackknifed classification matrix

Ciò' indica che, anche dopo relativamente lungo invecchiamento, il quadro volatile risente della iniziale diversa attività metabolica dei lieviti.

Per quanto riguarda il trattamento del salasso, non si osservano differenze statisticamente significative nel quadro aromatico (Tab. 16).

3.9.2 Vini 2009

Svinatura

Per i composti volatili vini dell'annata 2009 alla svinatura si osserva che la varianza è quasi completamente spiegata dalle prime 5 componenti principali (Tab.18). In particolare, le prime 3 componenti sono in grado di spiegare da sole il 65% della varianza. Questo indica che esiste una minore diversità nel comportamento dei singoli composti nelle varie tesi rispetto all'annata precedente.

PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
47,1	19,1	9,8	8,5	4,8

Tabella 18: % della varianza totale spiegata

La tabella dei factor loadings (Tab.19) indica che i composti contribuiscono di più che nella costruzione delle variabili latenti risultano importanti soprattutto gli aromi derivati dalla fermentazione alcolica (esteri e alcoli superiori), anche se alcuni composti varietali, qui l' alfa terpineolo risultano comunque importanti. Questo risultato appare in linea con le scelte sperimentali, dato che l'uva di partenza è stata omogeneizzata fra le varie tesi mediante randomizzazione

COMPOSTO	FACTOR LOADINGS				
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
ETIL ACETATO	-0,69	94	-375	-355	329
ACETALDEIDE					
DIETILACETALE	-497	202	-473	298	-188
DIACETILE	-501	-132	-23	-150	593
ETIL BUTANOATO	868	89	-348	-274	18
1-BUTANOLO-3-METILE ACETATO	-136	140	-407	-760	94
1_PROPANOLO					
2_METILE	990	51	69	94	11
1_BUTANOLO	992	44	56	77	6
1-BUTANOLO 3-METILE	-843	-18	-221	-165	84
ETIL ESANOATO	-215	-12	-26	-941	-23
ESIL ACETATO	874	73	264	35	67
ACETOINO	992	44	57	83	6
ETIL LATTATO	992	48	57	83	8
1-ESANOLO	348	183	233	-49	722
ETIL OTTANOATO	657	-59	417	-528	-38
BENZALDEIDE	877	-453	-30	97	28
LINALOLO	293	-40	830	91	-26
DIETIL MALONATO	992	45	57	77	8
ETIL DECANOATO	990	27	104	23	14
DIETIL SUCCINATO	989	43	91	85	3
GAMMA					
BUTIRROLATTONE	992	44	61	77	8
ALFA TERPINEOLO	934	-16	310	103	-12
4-ETIL BENZALDEIDE	992	46	55	78	7
FENILETIL ACETATO	-64	-981	39	-120	80
3,4 DIMETIL					
BENZALDEIDE	-36	-983	-49	89	72
F GERANILOLO	878	48	71	183	-43
BETA DAMASCENONE	-91	-982	33	-11	1
ETIL DODECANOATO	-42	-984	70	-48	24
ACIDO ESANOICO	-383	-173	-540	-600	19
BENZIL ALCOOL	152	-967	-92	24	-55
FENILETIL ALCOL	-83	-986	-57	34	69
ETIL TETRADECANOATO	-47	-413	-243	115	720
ACIDO OTTANOICO	-382	-127	-666	-459	-55
4-ETIL FENOLO	-202	68	774	110	-0,03

Tabella 19: composizione delle componenti principali

delle cassette, e che quindi differenze nel quadro dei composti sia da imputarsi, primariamente a molecole originate durante la macerazione/fermentazione.

L'analisi discriminante effettuata su 5 componenti principali indica che solo le tesi Crio risultano diverse dalle altre come si può vedere dalla classificazione di verifica (Tab. 21).

	crio	mpf	test	%correct
crio	12	0	0	100
mpf	1	7	4	58
test	2	3	7	58
Total	15	10	11	72

Table 20: Jackknifed classification matrix per I trattamenti prefermentativi

Anche le tesi fermentate a temperature diverse mostrano un profilo aromatico significativamente diverso.

Il trattamento del salasso sembra invece non produrre significative differenze nel quadro volatile

Per quanto riguarda le repliche, esse risultano tutte significativamente diverse Tabella 21 e Fig.94.

Trattamenti			
	Tratt. Pref.	Temp.	Salasso
Wilks's Lambda	0.00000014	0,00033632	0,7941566
Pillai's Trace	0.00002685	0,00033632	0,7941566
Lawley-Hotelling Trace	0	0.00033632	0,7941566

Tabella 21: Riassuntivo delle significatività alla svinatura

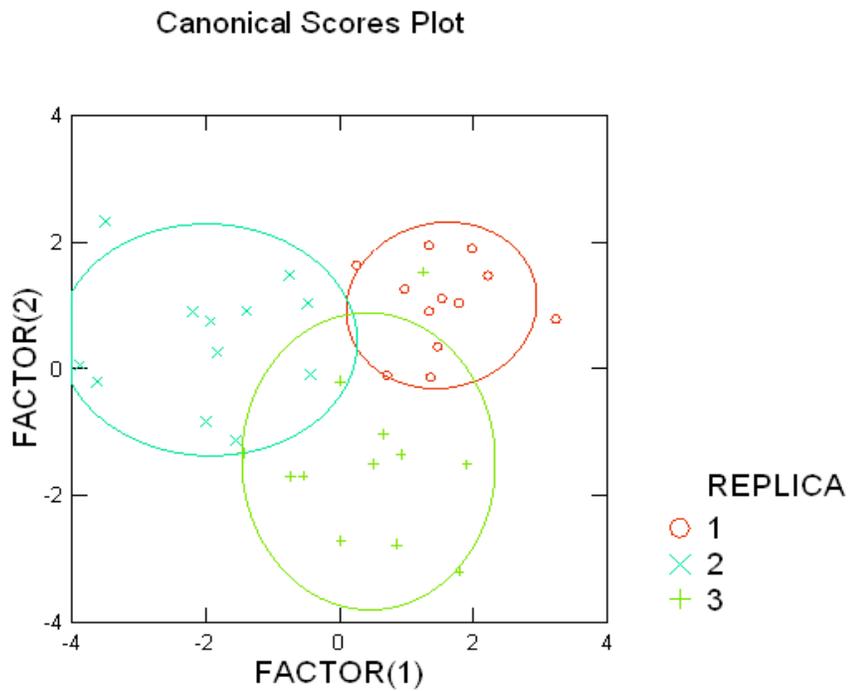


Figura 94: : Discriminante delle repliche

Vino 2009 a sei mesi

Per i composti volatili vini dell'annata 2009 a sei mesi dalla svinatura si osserva che sono necessari 9 componenti principali per spiegare quasi completamente (circa 85%) la varianza (Tab.22). In particolare, le prime 3 componenti sono in grado di spiegare da sole meno del 50% della varianza.

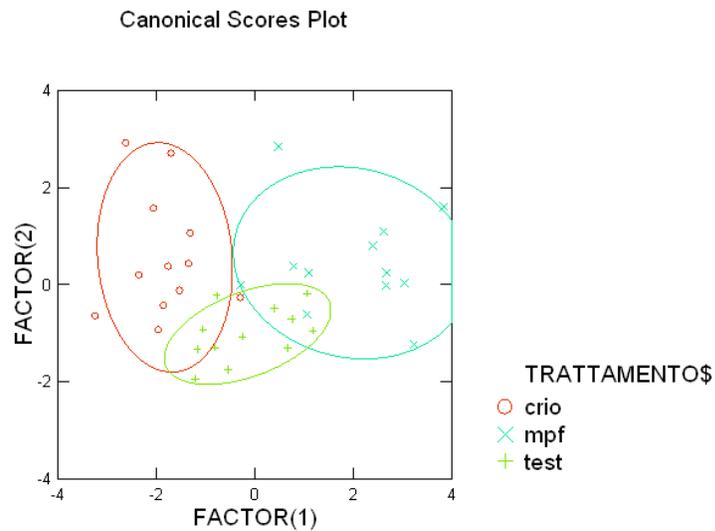
PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
25,1	13,3	11,9	7,9	5,4
PC6	PC7	PC8	PC9	
7,4	4,6	5,2	4	

Tabella 22: % di varianza spiegata dalle componenti principali

Questo indica che esiste una maggiore diversità nel comportamento dei singoli composti volatili nelle varie tesi rispetto alla svinatura, probabilmente a causa delle reazioni di esterificazione e transesterificazione che avvengono durante l'invecchiamento. Appare evidente il contributo

dell'etil lattato, dovuto in particolare alla fermentazione malolattica

Per quanto riguarda l'analisi discriminante, si osserva che il trattamento prefermentativo significativamente diverso risulta essere ancora il trattamento crio, come per i vini alla svinatura (Fig. 95).



*Figura 95: Discriminante del Trattamento
Macerazione dei vini a 6 mesi dalla svinatura*

I Test di verifica indica che solo la tesi crio risulta in effetti significativamente diversa con la riattribuzione di oltre

l'80% dei campioni. Non ci sono invece riattribuzioni significative per Crio e MPF viene quindi sostanzialmente conservata la situazione osservata alla svinatura (Tab.23).

	crio	mpf	test	%correct
crio	10	0	2	83
mpf	1	6	5	50
test	2	4	6	50
Total	13	10	13	61

Tabella 23: Jackknifed classification matrix

Per le diverse temperature di fermentazione. si osserva una differenza significativa (Tab. 25). Cio' indica che, anche a sei mesi, il quadro volatile risente ancora della diversa attività metabolica dei lieviti. Per il trattamento del salasso non si apprezzano differenze statisticamente significative confermando quanto osservato alla svinatura (Tab 24). Risultato altresì significative le repliche (Fig.96).

Tabella 24: Riassuntivo delle significatività a 6 mesi dalla svinatura

Statistica	Trattamenti			
	Tratt. Pref.	Temp.	Salasso	Replica
Wilks's Lambda	8.65E-05	6.00E-08	0,015	1,50E-004
Pillai's Trace	0,000268	6.00E-08	0,015	5,00E-006
Lawley-Hotelling Trace	3.07E-05	6.00E-08	0,015	9,00E-006

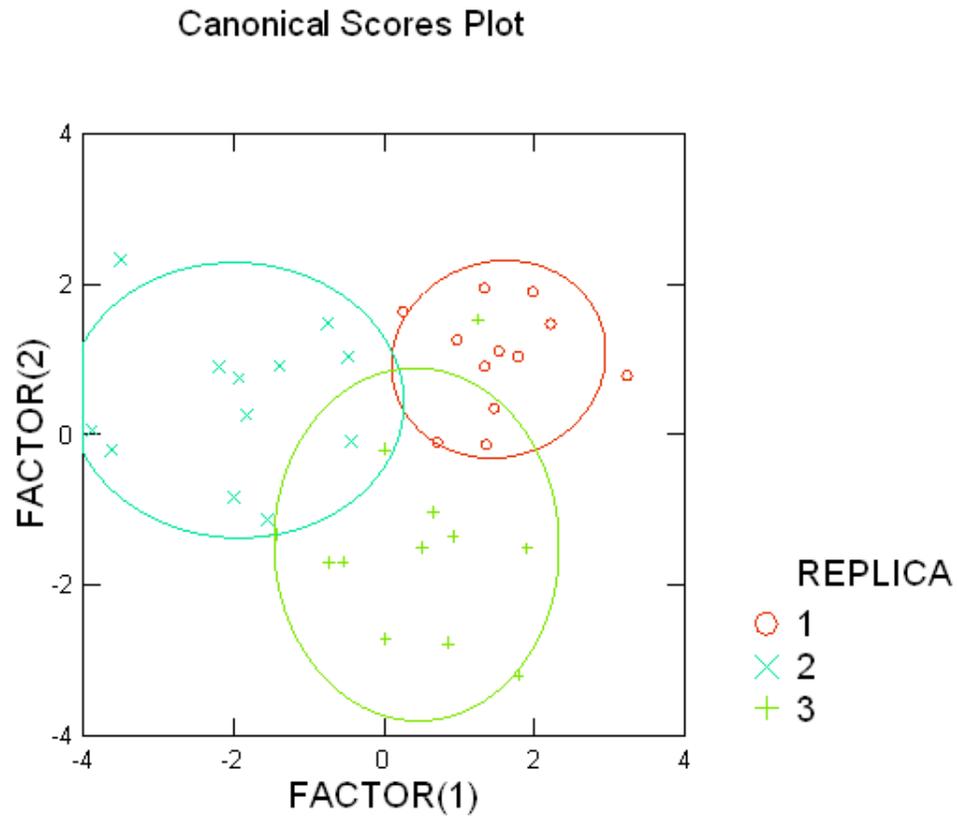


Figura 96: Analisi discriminante delle repliche a 6 mesi dalla svinatura

	20 gradi	30 gradi	%correct
20 gradi	16	2	89
30 gradi	2	16	89
Total	18	18	89

Tabella 25: Jackknifed classification matrix

4 Conclusioni

In tabella 26 è riportata una sintesi dei risultati statistici ottenuti dall'elaborazione dati.

Anno	Fase	IC	FLAV	FNA
2008	Svinatura	TEMP-SAL-TEMPXSAL	TEMP-SAL-MAC	TEMP-SAL-TEMPXSAL
2008	6 mesi	TEMP-SAL	TEMP-SAL-MAC	TEMP-SAL-MAC
2008	18 mesi	TEMP-SAL	TEMP-SAL	TEMP-SAL
2009	Svinatura	TEMP-SAL-MAC	SAL	TEMP-SAL
2009	6 mesi	TEMP-SAL	TEMP-SAL-MAC	TEMP-SAL-MAC
2008X2009	6 mesi	TEMP-SAL	TEMP-SAL-MAC	TEMP-SAL-MAC

Anno	Fase	TAT	AI+TA	An.TOT
2008	Svinatura	TEMP-SAL-TEMPXSAL	TEMP-SAL-MAC	SAL
2008	6 mesi	TEMP-SAL	TEMP-SAL	TEMP-SAL
2008	18 mesi	TEMP-SAL	TEMP-SAL	TEMP-SAL
2009	Svinatura	TEMP-SAL-MAC	SAL-MAC	SAL-MAC
2009	6 mesi	TEMP-SAL	TEMP-SAL	TEMP-SAL
2008X2009	6 mesi	TEMP-SAL-TEMPXANNO	TEMP-SAL	TEMP-SAL

Tabella 26: Tabella sintetica dei risultati ANOVA

Le analisi sulla componente estrattiva polifenolica hanno messo in evidenza differenze fra le tesi considerate. In generale sono risultati più efficaci ai fini della estrazione e stabilizzazione del colore le tesi sottoposte a salasso e quelle fermentate a temperature più elevate. Questa tendenza permane nel tempo (anche dopo 18 mesi dalla svinatura). Appare interessante, per quanto riguarda i

trattamenti prefermentativi, seguire l'evoluzione delle componenti polifenoliche durante la maturazione del vino visto che i dati a 6 mesi sembrano indicare una maggior stabilità delle componenti polifenoliche rispetto alle tesi testimone. Inoltre è necessaria una modellizzazione del processo di estrazione durante la vinificazione a partire dai dati acquisiti, al fine di testare ulteriori trattamenti enologici in grado di massimizzare il potenziale delle uve.

Se appare chiaro l'effetto del salasso e della temperatura, l'effetto della macerazione è da considerarsi attentamente. L'effetto della MPF infatti tende a scomparire per quanto riguarda la componente sul quale ha più effetto cioè i flavonoidi sia totali che nella frazione non antocianica. L'estrazione nelle tesi MPF inizialmente presenta valori più bassi anche rispetto al testimone, come atteso, ma nel tempo le differenze si appiattiscono non tanto per un aumento (efficacia) del trattamento MPF quanto per una riduzione dei valori dei flavonoidi nel test. Probabilmente ciò è dovuto alla loro evoluzione verso forme più stabili e polimerizzate oppure alla loro precipitazione nel processo di stabilizzazione tartarica. Nel 2009 con uve peggiori ed un crioestrattore più efficiente l'effetto della criomacerazione,

dove significativo, ha ridotto le differenze fra il test e MPF. L'efficienza del trattamento crio fra il 2008 ed il 2009 è nell'ordine del 4-5% (Tab.8).

Per quanto riguarda le determinazioni sulla frazione volatile nei vini, l'analisi delle componenti principali e l'analisi discriminante hanno messo in evidenza che esse, sono indici sensibili delle differenze fra trattamenti e possono costituire uno strumento complementare alle analisi del colore al servizio del cantiniere. I composti identificati e quantificati sono in gran parte composti di origine secondaria, derivati cioè direttamente o indirettamente dalla attività di lieviti.

Per i vini dell'annata 2008 i trattamenti prefermentativi producono un quadro di composti volatili significativamente diverso solo sui vini invecchiati, mentre non ci sono differenze con i controlli nei vini giovani. Al contrario, la diversa temperatura di fermentazione produce profili volatili diversi già alla svinatura con differenze che restano significative anche dopo invecchiamento. Non sono state invece rilevate differenze per il trattamento del salasso.

Per i vini del 2009 invece, le differenze fra i trattamenti prefermentativi risultano significative già alla svinatura e si

mantengono tali anche dopo 6 mesi. Come per l'annata precedente ci sono differenze significative fra le due temperature di fermentazione, e non ci sono differenze nel quadro volatile per il trattamento del salasso, sia alla svinatura che a sei mesi.

Questi risultati portano a concludere che l'attività dei lieviti, direttamente mediante produzione di sostanze volatili o indirettamente mediante la sintesi di precursori, che poi si potranno ricombinare durante l'invecchiamento, è il fattore chiave che condiziona il quadro dei profili volatili nei vini.

Appare adesso fondamentale proseguire le analisi dei vini nel tempo (per i vini ottenuti nelle annate del 2009 e 2010) per confermare queste tendenze. Interessante appare anche una analisi a più lungo invecchiamento (36 mesi), per poter valutare la tenuta di questi vini con un invecchiamento comparabile con la tipologia dei vini sangiovese di chianti.

Indice delle Figure

Figura 1: Schema Sperimentale.....	11
Figura 2: Il Criostrattore	20
Figura 3:il sistema di alimentazione	21
Figura 4: Il crioestrattore.....	21
Figura 5: Il nastro trasportatore.....	21
Figura 6: Dettaglio ugello.....	21
Figura 7: Il salasso, le vasche sono riempite a 9,3 q e salassate fino a 8q.....	27
Figura 8: Esempio di mappa di vigore suddivisa in 2 classi	31
Figura 9: Esempio di mappa di vigore suddivisa in 5 classi	32
Figura 10: Esempio della divisione in aree omogenee di raccolta.....	34
Figura 11: Esempio di randomizzazione Valmora 2008.....	38
Figura 12: Vigneto sperimentazione 2009.....	39
Figura 13: Confronto fra varie fibre SPME per i campioni di vino	61
Figura 14: Confronto fra le fibre SPME particolare per l'etil esanoato.....	61
Figura 15: Curve di calibrazione calcolate con e senza standard interni	62

Figura 16: Intensità Colorante Trattamento Salasso.....	76
Figura 17: Intensità Colorante Trattamento Temperatura...	77
Figura 18: IC Interazione Salasso*Temperatura.....	77
Figura 19: Flavonoidi Totali Macerazione.....	79
Figura 20: Flav.Tot. Temperatura.....	79
Figura 21: Flavonoidi Totali Salasso.....	80
Figura 22: Flavonoidi non antocianici Macerazione.....	81
Figura 23: Flavonoidi non antocianici Temperatura.....	82
Figura 24: Flavonoidi non antocianici Salasso.....	82
Figura 25: Interazione Flavonoidi non antocianici Temperatura*salasso.....	83
Figura 26: Antociani Totali Salasso.....	84
Figura 27: Complessi TAT non decolorabili Salasso.....	85
Figura 28: Complessi TAT non decolorabili Interazione Temperatura*Salasso.....	86
Figura 29: Complessi TAT non decolorabili Temperatura.....	86
Figura 30: Antociani Liberi+Complessi TA decolorabili Salasso.....	87
Figura 31: Intensità Colorante Trattamento Temperatura...	89
Figura 32: Intensità Colorante Trattamento Temperatura Salasso.....	90
Figura 33: Flavonoidi Totali Macerazione.....	91

Figura 34: Flavonoidi Totali Temperatura.....	92
Figura 35: Flavonoidi Totali Salasso.....	92
Figura 36: Flavonoidi non antocianici Macerazione.....	93
Figura 37: Flavonoidi non antocianici Temperatura.....	94
Figura 38: Flavonoidi non antocianici Salasso.....	94
Figura 39: Antociani totali Salasso.....	96
Figura 40: Antociani Totali Macerazione.....	96
Figura 41: Complessi TAT non decolorabili Macerazione.....	98
Figura 42: Antociani liberi + complessi TA decolorabili Macerazione.....	99
Figura 43: Antociani liberi + complessi TA decolorabili Salasso.....	100
Figura 44: Antociani liberi + complessi TA decolorabili Temperatura.....	101
Figura 45: Intensità colorante Salasso.....	102
Figura 46: Intensità colorante Temperatua.....	103
Figura 47: Flavonoidi Totali Macerazione.....	104
Figura 48: Flavonoidi Totali Temperatura.....	105
Figura 49: .Flavonoidi Totali Salasso.....	105
Figura 50: Flavonoidi non antocianici Macerazione.....	106
Figura 51: Flavonoidi non antocianici Temperatura.....	107
Figura 52: Flavonoidi non antocianici Salasso.....	107

Figura 53: Antociani Totali Salasso.....	108
Figura 54: Antociani Totali Temperatura.....	109
Figura 55: Complessi TAT non decolorabili Salasso.....	110
Figura 56: Complessi TAT non decolorabili Temperatura...	110
Figura 57: Antociani liberi + complessi TA decolorabili Salasso.....	111
Figura 58: Antociani liberi + complessi TA decolorabili Temperatura.....	112
Figura 59: Intensità colorante Salasso.....	113
Figura 60: Intensità colorante Temperatura.....	114
Figura 61: Flavonoidi totali Temperatura.....	115
Figura 62: Flavonoidi totali	115
Figura 63: Flavonoidi non antocianici Salasso.....	116
Figura 64: Flavonoidi non antocianici Temperatura.....	117
Figura 65: Antociani totali Salasso.....	118
Figura 66: Antociani totali Temperatura.....	118
Figura 67: Antociani liberi +complessi TA non decolorabili Salasso.....	119
Figura 68: Intensità colorante Macerazione.....	122
Figura 69: Intensità colorante Salasso.....	122
Figura 70: Flavonoidi Totali Salasso.....	123
Figura 71: Flavonoidi non antocianici salasso.....	124

Figura 72: Flavonoidi non antocianici Temperatura.....	125
Figura 73: Antociani totali Macerazione.....	126
Figura 74: Antociani totali Salasso.....	126
Figura 75: Antociani liberi + complessi TA decolorabili.....	127
Figura 76: Antociani liberi + complessi TA decolorabili.....	128
Figura 77: Complessi TAT non decolorabili Macerazione...	129
Figura 78: Complessi TAT non decolorabili Temperatura...	130
Figura 79: Complessi TAT non decolorabili Salasso.....	130
Figura 80: Intensità colorante Temperatura.....	132
Figura 81: Flavonoidi totali Macerazione.....	133
Figura 82: Flavonoidi totali Temperatura.....	134
Figura 83: Flavonoidi non antocianici macerazione.....	135
Figura 84: Antociani totali Temperatura.....	136
Figura 85: Complessi TAT non decolorabili Temperatura...	137
Figura 86: Antociani liberi+complessi TA.....	137
Figura 87: Flavonoidi totali Macerazione.....	142
Figura 88: Flavonoidi non antocianici.....	142
Figura 89: Complessi TAT non decolorabili interazione Temperatura anno	143
Figura 90: Analisi discriminante svinatura.....	147
Figura 91: Analisi discriminante delle repliche:	150

Figura 92: Analisi discriminante delle repliche a 6 mesi dalla svinatura.....	153
Figura 93: Analisi discriminante trattamento macerazione vini a 18 mesi dalla svinatura.....	155
Figura 94: : Discriminante delle repliche	161
Figura 95: Discriminante del Trattamento Macerazione dei vini a 6 mesi dalla svinatura.....	163
Figura 96: Analisi discriminante delle repliche a 6 mesi dalla svinatura.....	165

Indice delle Tabelle

Tabella 1: Riepilogo temperature crioestrattore.....	24
Tabella 2: Calendario campionamenti.....	46
Tabella 3: Tabella fase densità.....	51
Tabella 4: Standard interni e relative concentrazioni aggiunte.....	56
Tabella 5: Valori medi dei parametri Salasso.....	131
Tabella 6: Schema riassuntivo parametri uve sperimentazione.....	139
Tabella 7: Medie dei valori 2008vs2009 dei soli parametri significativi.....	144

Tabella 8: Incrementi percentuali dei trattamenti significativi	145
Tabella 9: Varianza spiegata dalle componenti principali.	146
Tabella 10: Riassuntivo delle significatività svinatura.....	148
Tabella 11: composizione delle componenti principali....	149
Tabella 12: % Varianza spiegata dalle componenti principali	151
Tabella 13: Riassuntivo delle significatività a 6 mesi dalla svinatura.....	152
Tabella 14: % Varianza spiegata dalle componenti principali	154
Tabella 15: Jackknifed classification matrix vini a 18 mesi dalla svinatura macerazione.....	156
Tabella 16: Riassuntivo delle significatività a 6 mesi dalla svinatura.....	156
Tabella 17: Jackknifed classification matrix.....	157
Tabella 18: % della varianza totale spiegata.....	158
Tabella 19: composizione delle componenti principali....	159
Tabella 20: Jackknifed classification matrix per I trattamenti prefermentativi.....	160
Tabella 21: Riassuntivo delle significatività alla svinatura	161

Tabella 22: % di varianza spiegata dalle componenti principali.....	162
Tabella 23: Jackknifed classification matrix.....	164
Tabella 24: Riassuntivo delle significatività a 6 mesi dalla svinatura.....	164
Tabella 25: Jackknifed classification matrix.....	165
Tabella 26: Tabella sintetica dei risultati ANOVA.....	166