UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI PADOVA UDINE VERONA E LIBERA UNIVERSITÀ DI BOLZANO

Corso di Laurea Magistrale Interateneo in
VITICOLTURA, ENOLOGIA E MERCATI VITIVINICOLI
Dipartimento di Scienze Agroalimentari, Ambientali e Animali

Elaborato per il conseguimento della
Laurea Magistrale
(LM-69)

Pattern di evoluzione della composizione della frazione volatile di vini bianchi varietali italiani durante l'invecchiamento

Relatore: Prof. Maurizio Ugliano

Correlatore: Dott. Giovanni Luzzini

Laureando: Nicole Furlan

Matricola 130597

ANNO ACCADEMICO: 2021/2022

INDICE

RIASSUNTO **3**

INTRODUZIONE **4**

1. IL VINO **4**

2. IL PATRIMONIO VITICOLO ITALIANO **5**

3. Il CONCETTO DI TIPICITÀ **8**
3.1. Terroir e origine geografica 8

4. I COMPOSTI AROMATICI DEI VINI **9**
4.1. Terpenoidi 10
4.2. Norisoprenoidi 11
4.3. Benzenoidi 11
4.4 Esteri 11
4.5. Composti solforati 12

5. L'INVECCHIAMENTO DEI VINI BIANCHI **13**

6. SCOPO DEL LAVORO **14**
6.1 Cortese 15
6.2 Erbaluce di Caluso 15
6.3 Falanghina 16
6.4 Garganega 17
6.5 Gewürztraminer 17
6.6 Greco 18
6.7 Müller Thurgau 19
6.8 Nosiola 19
6.9 Pinot Grigio 20
6.10 Ribolla Gialla 20
6.11 Verdicchio e Lugana 21
6.12 Vermentino 21

7. MATERIALI E METODI **22**
7.1 Preparazione dei campioni per le prove di invecchiamento accelerato 23
7.2 Analisi dei composti volatili 25
7.3 Analisi statistiche 26

8. RISULTATI E DISCUSSIONE **26**
8.1 Effetto dell'invecchiamento sulla frazione volatile 26
8.1.1 Composti solforati 31
8.1.1.1 Dimetilsolfuro (DMS) 35
8.1.1.2 Metantiolo 39
8.1.2 I Terpeni 43
8.1.2.1 I Terpeni lineari 43
8.1.2.1.1 Linanolo 47
8.1.2.1.2 Geraniolo 50
8.1.2.1.3 β-Citronellolo 53
8.1.2.2 I Terpeni ciclici 56
8.1.2.2.1 α-terpineolo 60
8.1.2.2.2 Terpinen-4-olo 63
8.1.2.3 I Terpeni biciclici 66
8.1.2.3.1 1,4-Cineolo 71
8.1.2.3.2 1,8-Cineolo 75
8.1.3 Ossido di rosa 79
8.1.4 I norisoprenoidi 82
8.1.4.1 I norisoprenoidi megastigmani 83

8.1.4.2 I norisoprenoidi non megastigmani.....86
8.1.4.2.1 TDN.....89
8.1.4.2.2 TPB.....92
8.1.4.2.3 Vitispirano 1.....95
8.1.5 Metil salicilato.....98

CONCLUSIONI.....103

BIBLIOGRAFIA.....106

RIASSUNTO

Il patrimonio ampelografico italiano e il corrispondente panorama delle denominazioni di origine sono caratterizzati dalla presenza di circa 500 varietà autoctone coltivate quasi esclusivamente nei territori di origine. A fronte di tale vastità, dei vini da esse ottenuti si conosce ad oggi relativamente poco in termini di composizione chimica e ancora meno a riguardo della loro attitudine all'invecchiamento. Le caratteristiche aromatiche sono fondamentali per la qualità percepita di cibi e bevande e, nel caso del vino, molti fattori della qualità sono associati alla presenza di specifici profili aromatici. La diversità aromatica sta diventando uno dei principali motori di interesse dei consumatori; pertanto, nel contesto della produzione e commercializzazione di un vino risulta fondamentale approfondire lo studio dell'evoluzione della frazione volatile di singole varietà. Da un punto di vista chimico, ciò implica lo studio dei diversi profili chimici associati alle diverse varietà e della loro evoluzione nel tempo.

Il presente progetto di tesi mira a realizzare, per la prima volta, una banca dati relativa alla composizione volatile di 78 vini bianchi monovarietali provenienti da 13 denominazioni italiane prodotti con 12 varietà: Cortese, Erbaluce di Caluso, Falanghina, Garganega, Gewürztraminer, Greco, Müller Thurgau, Nosiola, Pinot Grigio, Ribolla Gialla, Trebbiano di Lugana e Vermentino. I vini oggetto di studio sono stati sottoposti a 2 esperimenti di invecchiamento accelerato, ciascuno della durata di 30 giorni rispettivamente a 40°C e 60°C con un controllo conservato a 10°C.

Dall'analisi dei dati emerge un quadro di notevole diversità di comportamenti nel corso dell'invecchiamento, in particolare legata alla differente capacità di accumulo di TDN e altri norisoprenoidi non megastigmani (maggiore per le tipologie di vino Falanghina, Ribolla, Pinot Grigio), di composti solforati quali DMS e metantiolo (maggiore per le tipologie Greco, Nosiola, Müller-Thurgau e in parte Pinot Grigio), di terpeni ciclici e biciblici quali a-terpineolo, terpinen-4-olo e cineoli (maggiore nelle varietà Gewürztraminer e Vermentino), e di metil salicilato (maggiore nelle varietà Lugana, Verdicchio, ed in misura minore Erbaluce).

L'insieme di questi risultati consente un primo approccio alla valutazione del potenziale di invecchiamento dei vini bianchi italiani.

INTRODUZIONE

1. IL VINO

Inizia così l'articolo 1 del Testo Unico del Vino, legge del 12 dicembre 2016, n. 238: "Il vino, prodotto della vite, la vite e i territori viticoli, quali frutto del lavoro, dell'insieme delle competenze, delle conoscenze, delle pratiche e delle tradizioni, costituiscono un patrimonio culturale nazionale da tutelare e valorizzare negli aspetti di sostenibilità sociale, economica, produttiva, ambientale e culturale" (L. 238/2016).

Il vino è la bevanda risultante dalla fermentazione alcolica totale o parziale dell'uva fresca, pigiata o meno, o del mosto d'uva. Si tratta di una bevanda tradizionale del nostro Paese, nonché un elemento caratterizzante della Dieta Mediterranea. Oggigiorno gli aspetti legati al vino sono molteplici, tra i più rilevanti l'aspetto sociale, culturale, storico e edonistico sono attribuibili al suo consumo. L'Italia può infatti essere considerata tra i primi consumatori di vino in Europa con un consumo di 22,8 milioni di ettolitri nel 2019, seconda solo alla Francia. Detiene invece il primato produttivo a livello mondiale con 47,5 milioni di ettolitri prodotti sul territorio nazionale nello stesso anno (OIV, 2020). Come è possibile notare in Figura 1, è altresì noto che il 64,8% delle bevande alcoliche consumate nel nostro Paese è attribuibile al vino, confermando che risulta essere la principale bevanda alcolica consumata in Italia, seguita da birra e distillati (World Health Organization, 2018).

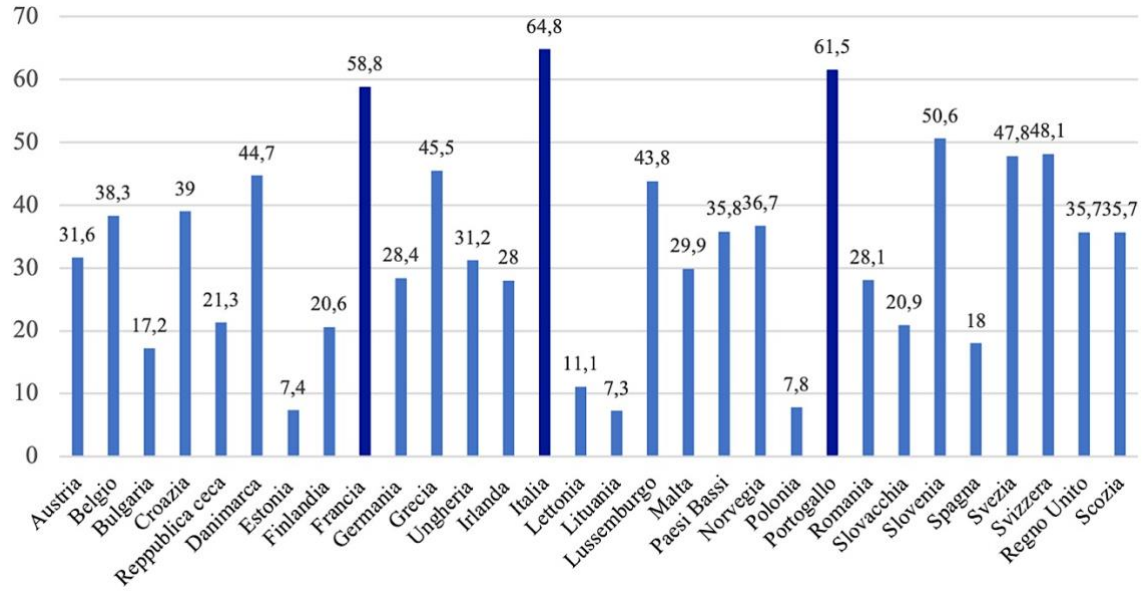


Figura 1. Percentuale (%) di vino consumato in relazione alle altre bevande alcoliche in Europa e in altri stati limitrofi nel 2016 (World Health Organization, 2018)

2. IL PATRIMONIO VITICOLO ITALIANO

La viticoltura in Italia rappresenta un settore di eccellenza per le sue produzioni. Oggi i terreni coltivati a vite nel mondo sono circa 7,5 milioni di ettari (ha), il 50% dei quali è concentrato in sole 5 nazioni come è possibile notare in Figura 2: Spagna con 966 442 ha, Francia con 794 336 ha, Cina con 780 665 ha, Italia con 713 146 ha e Turchia con 435 846 ha nello stesso anno (OIV).

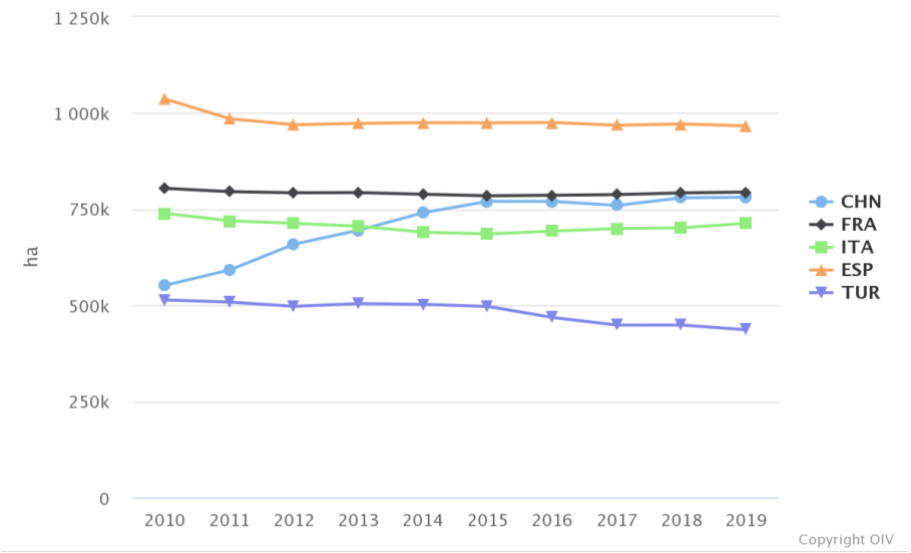


Figura 2. Superficie del vigneto dei primi cinque paesi al mondo

Per quanto riguarda la produzione l'Italia si posiziona al primo posto a livello mondiale nel 2019 con 47 533 milioni di ettolitri (hl), la Francia con 42 193 milioni di hl, la Spagna con 33 676 milioni di hl; la Cina con 7 824 milioni di hl e infine la Turchia con una produzione di 725 milioni di hl (OIV), (Figura 3).

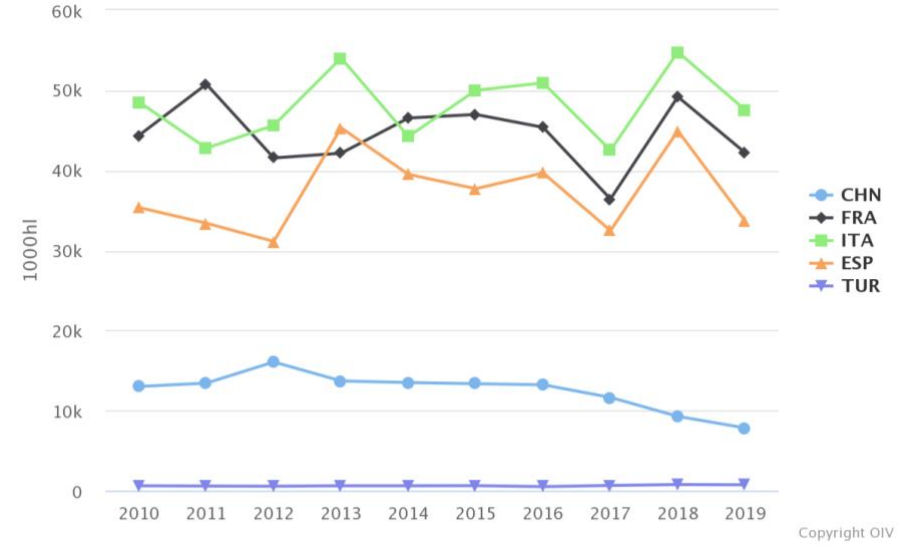


Figura 3. Produzione di vino dei primi cinque paesi al mondo

In Figura 4 è possibile notare che anche il consumo di vino, il quale nel 2019 si è attestato a 237 485 milioni di ettolitri, è concentrato per il 50% in 5 stati: gli Usa con 32 985 milioni di hl, la Francia con 24 714 milioni di hl, l'Italia con 22 800 milioni di hl, la Germania con 19 800 milioni di hl e la Cina con un consumo di 14 999 milioni di hl nello stesso anno (OIV).

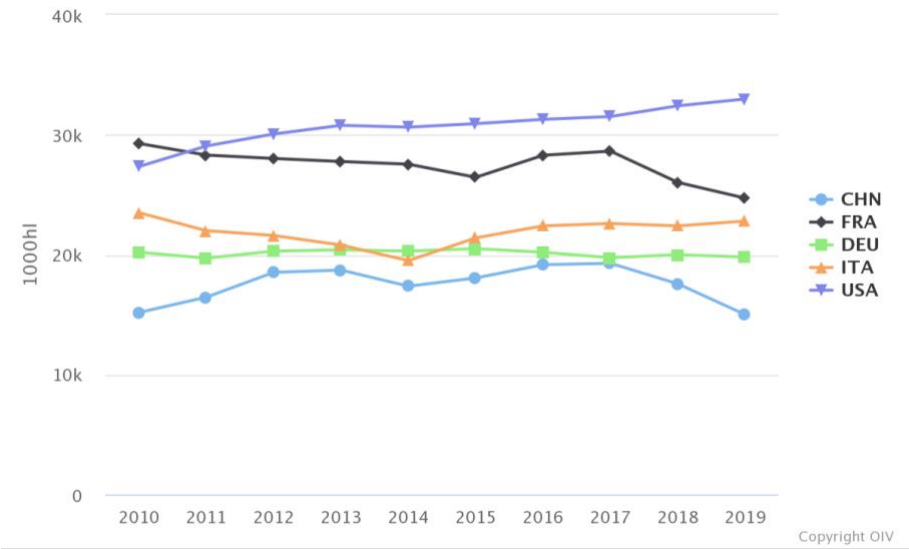


Figura 4. Consumo di vino dei primi cinque paesi al mondo

Quello che è possibile dedurre dalle precedenti rappresentazioni grafiche è che l'Italia, pur essendo il quarto paese per estensione di vigneto, è il primo per produzione confermando che probabilmente la maggior parte di vigneto italiano è coltivato per la produzione di vino rispetto ad altri paesi come ad esempio la Cina. Per quanto riguarda il consumo, la posizione dell'Italia al terzo posto conferma che per tradizione continua ad essere tra i paesi che oltre ad essere tra i maggiori produttori è anche tra i primi consumatori, a differenza degli Stati Uniti, i quali sono primi per consumo ma non presenti tra i primi cinque produttori.

Basandosi sui dati dell'OIV del 2013 i vitigni più coltivati al mondo sono i seguenti:

Tabella 1. Principali varietà coltivate al mondo (OIV, 2013)

Varietà	Colore	Destinazione	Area ha/1000
Cabernet Sauvignon	rosso	vino	341
Merlot	rosso	vino	266
Tempranillo	rosso	vino	231
Airen	bianco	vino	218
Chardonnay	bianco	vino	210
Syrah	rosso	vino	190
Grenache Noir	rosso	vino	163
Sauvignon Blanc	bianco	vino	123
Pinot Nero	rosso	vino	112
Trebbiano Toscano	bianco	vino	111

In Figura 5, andando a confrontare i primi tre paesi per produzione di vino a livello mondiale, è possibile affermare che l'Italia, rispetto a Francia e Spagna, ha solo il 16% della superficie coltivata con i primi tre vitigni più coltivati a livello mondiale, il 22% con gli altri 6 ed il restante 62% riservata ad altre varietà (ISTAT).

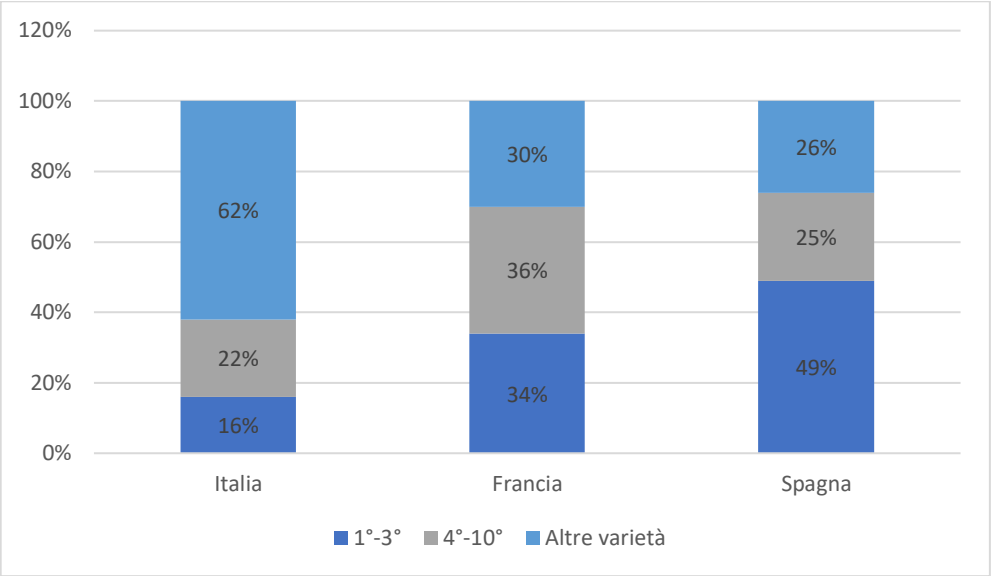


Figura 5. Confronto in percentuale tra le prime dieci varietà più coltivate al mondo e altre varietà

Infatti, in Italia, tra i vitigni più coltivati il primato va al Sangiovese, a seguire il Montepulciano, la varietà Glera, il Pinot grigio ed infine il Merlot (I numeri del vino). Questa classifica, se confrontata con gli altri principali paesi produttori di vino, fornisce un'indicazione di quanto l'Italia coltiva più varietà autoctone rispetto a quelle internazionali.

I dati sopra riportati supportano la teoria che l'Italia possiede uno dei più grandi patrimoni ampelografici al mondo, con oltre quattrocento varietà diverse coltivate e 526 denominazioni di cui 408 DOP e 118 IGP (ISMEA), (Ministero delle politiche agricole alimentari e forestali). Tra queste, diverse uve bianche sono impiegate per la produzione di vini monovarietali bianchi, secchi e fermi, per alcuni dei quali non sono presenti in letteratura studi sistematici sul profilo chimico volatile, sensoriale e la relazione che ne intercorre.

Data la frammentazione del patrimonio ampelografico italiano e la scarsa conoscenza e letteratura riguardo le varietà autoctone che lo compongono sarebbe utile stabilire i profili chimici volatili di alcuni di questi vini bianchi monovarietali italiani e valutare come variano gli stessi se sottoposti a diversi tipi di invecchiamenti, al fine di migliorare la capacità di gestire le procedure di vinificazione ed invecchiamento, ridurre le incongruenze dei prodotti, migliorarne la conoscenza e quindi sviluppare strategie di valorizzazione.

3. Il CONCETTO DI TIPICITÀ

La tipicità di un vino può essere definita come "il grado in cui un vino riflette l'origine geografica e la purezza varietale" (Parr & V. W., 2018), pertanto uno degli aspetti rilevanti da considerare quando si valuta un vino è la tipicità varietale, la quale è strettamente dipendente dalla varietà utilizzata per la produzione di un vino ed influenzata dalla tecnologia di produzione, dalla presenza o assenza di difetti, dal tipo di invecchiamento e dalla conservazione. Essa gioca un ruolo centrale nel riconoscimento di un vino e di conseguenza nella sua identità, utile a discriminare vini prodotti con differenti varietà. Questo è reso possibile grazie alla capacità di identificare l'esistenza di un profilo chimico volatile associabile a specifiche varietà e ai vini prodotti con le stesse. L'aroma del vino è il risultato di una serie di *pathways* biochimiche (Kotseridis & Baumes, 2000), dipendenti dalle molecole volatili derivanti dall'uva, dalle fermentazioni e dall'invecchiamento nonché dai contenitori utilizzati per l'affinamento. Pertanto, la caratterizzazione dei marcatori chimici e olfattivi dell'aroma è di notevole importanza per capire come un profilo chimico volatile può cambiare nel tempo. Tuttavia, un'ulteriore fonte di complessità è rappresentata dal fatto che l'aroma del vino non è semplicemente il risultato additivo del contributo di tutti i composti attivi dell'aroma, a tal proposito diversi studi hanno indagato la capacità di alcuni fattori in grado di aumentare il sentore fruttato, floreale e balsamico in vino (Chigo-Hernandez et al., 2022), (Ferreira, 2010), (Antalick et al., 2015).

3.1. Terroir e origine geografica

Il primo articolo del Testo Unico (L. 238/2016) introduce un concetto molto discusso ovvero il "terroir" vitivinicolo, il quale secondo l'OIV (Organisation Internationale de la Vigne et du Vin), si riferisce ad uno spazio in cui si sviluppa una cultura collettiva delle interazioni tra un ambiente fisico e biologico identificabile e le pratiche vitivinicole che vi sono applicate, che conferiscono caratteristiche distintive ai prodotti originari di questo spazio. Il "terroir" include caratteristiche specifiche del suolo, della topografia, del clima, del paesaggio e della biodiversità (OIV, 2010). Poiché il terroir coinvolge molti fattori, legati sia alla pianta che all'ambiente fisico, dovrebbe essere studiato con un approccio multidisciplinare (Van Leeuwen, 2022). Questo concetto ha un'elevata importanza sotto diversi aspetti lungo tutta la filiera vitivinicola, partendo dalle caratteristiche del vigneto ed arrivando fino alla scelta di acquisto da parte del consumatore. Ciò è correlabile al fatto che un vino in grado di esprimere gli elementi tipici del proprio terroir può essere identificato con una sua identità e tipicità.

Secondo diversi studi di marketing le valutazioni dei consumatori sono influenzate dalla conoscenza dell'origine dei prodotti (Bilkey & Nes, 1982), e nello specifico l'informazione

sulla provenienza geografica può essere utile al consumatore rendendolo in grado di identificare il prodotto e la qualità. La stessa informazione può agevolare le imprese rappresentando una sorta di differenziazione apportando un vantaggio quando e se venisse apprezzato dal consumatore (Anna Hertzberg, 2008).

La qualità dei prodotti, in questo caso specifico del vino, è un argomento multidimensionale potenzialmente suddivisibile in categorie definite dimensioni della qualità del vino, tali dimensioni sono estrinseche ed intrinseche. La prima delle quali comprende dimensioni di qualità esterne, ovvero relative a caratteristiche al di là delle proprietà fisiche ed organolettiche del vino come tipologia di uva, le tecniche di vinificazione e il marketing. La seconda categoria invece, riguarda propriamente la natura organolettica del prodotto, connessa al modo in cui il consumatore si approccia al vino. Esistono cinque grandi dimensioni intrinseche, queste includono l'immediato edonico; l'aspetto visivo; l'aspetto gustativo, legato all'aroma e al gusto; l'aspetto paradigmatico ovvero quando la qualità del vino degustato è giudicata in base alla sua capacità di rappresentare qualcosa di estraneo alla bevanda ed infine il potenziale di invecchiamento del vino. In particolare, la dimensione paradigmatica della qualità comprende due sottodimensioni ovvero il riflesso dell'origine e la purezza varietale (Charters & Pettigrew, 2007). Ed è infatti sulla connessione fra origine e qualità del vino che si fonda l'uso delle denominazioni d'origine come strumento per identificare il prodotto e segnalarne la qualità (Anna Hertzberg, 2008). La relazione che intercorre tra un vino e la sua origine geografica è in gran parte associata anche a caratteristiche sensoriali distintive date dalle molecole aromatiche, le quali caratterizzano i vini di determinate aree. L'origine si riferisce sia al paese che alla regione vitivinicola, queste caratteristiche assumo un'importanza diversa in base al luogo di consumo del vino. Si ritiene più rilevante il paese nelle zone in cui i consumi si sono sviluppati recentemente con un tasso di importazione elevato. È più importante la regione vitivinicola invece, nei paesi dove la produzione interna soddisfa la domanda e dove il vino ed il suo consumo hanno origini più antiche. In questo caso il consumatore pone molta più attenzione alla differenziazione geografica ed al legame con il territorio (Anna Hertzberg, 2008).

4. I COMPOSTI AROMATICI DEI VINI

Il profilo aromatico è un fattore chiave nella percezione delle caratteristiche qualitative dei vini bianchi, tra cui la tipicità, l'identità, la diversità percepita e la preferenza complessiva. L'Italia è produttrice di vini bianchi secchi, fermi da vitigni autoctoni e monovarietali provenienti da aree geograficamente definite, che rappresentano differenti patrimoni viticoli, enologici e culturali.

Attraverso processi biochimici la vinificazione e l'invecchiamento portano ad un pool di odoranti che determinano sfumature aromatiche specifiche (Ugliano, 2013). Ad oggi, sono stati identificati più di 800 composti volatili come alcoli, esteri, fenoli, terpeni, norisoprenoidi, lattoni, aldeidi e chetoni (Ferreira et al., 2002), anche se i composti odorosamente attivi dell'aroma ovvero composti volatili apolari a basso peso molecolare che hanno un odore ed eccedono la soglia di percezione, nel vino sono tra i 50 e i 60. I metaboliti volatili sono presenti come precursori nell'uva e la loro presenza può essere influenzata dalle caratteristiche del vigneto e dalla posizione geografica (Seguin & G., 1988).

Nella maggior parte dei vini, le complesse interazioni percettive che si verificano tra la combinazione di diversi odoranti presenti a diverse concentrazioni sono in grado di determinare le diverse sfumature alla base della tipicità e della diversità degli aromi.

4.1. Terpenoidi

I terpenoidi sono metaboliti secondari delle piante, tra i principali aromi varietali presenti nell'uva, molto diffusi in natura con azione sinergica per determinare principalmente l'aroma della varietà di Moscato, Riesling e Traminer (Noble, 1994).

Molti studi dimostrano che i terpenoidi costituiscono la base per l'espressione sensoriale dell'aroma del vino tipico di una varietà, possono essere utilizzati analiticamente per la caratterizzazione varietale (Mateo & Jiménez, 2000a).

I terpeni odorosi vengono distinti in monoterpeni, aventi 10 atomi di carbonio e i sesquiterpeni aventi 15 atomi di carbonio. Quest'ultimi si formano negli acini d'uva attraverso le vie MVA e DOXP/MEP, considerati meno volatili e meno attivi dal punto di vista aromatico, tuttavia rilevanti per l'aroma di alcuni vini rossi (Wood et al., 2008).

I terpeni si presentano in tre forme: come monoterpeni liberi, volatili e possono contribuire all'aroma del vino; come forme polidrossilate di di- o trioli e forme glicosidiche coniugate, inodori e non volatili (Jackson, 2008), (Maicas José Juan Mateo, 2005). I principali monoterpeni sono il Linalolo (fiori d'arancio) che caratterizza il Moscato; il Geraniolo (rosa); il Nerolo (rosa, agrumi); il Citronellolo (agrumi, floreale); l'Ossido di rosa e l'α-terpineolo (lillà, fresco, rosa). Oltre all'origine varietale, S. cerevisiae può influenzare il profilo terpenico idrolizzando per via enzimatica il legame glicosidico dei terpeni coniugati (Williams P.J. et al., 1981), (Ugliano & Henschke, 2009a) o riducendone alcuni per mantenere gli equilibri biochimici (Yuan et al., 2011). I terpeni hanno una soglia di percezione variabile in base alla struttura chimica, quelli con una funzione alcolica, detti terpeni alcoli, sono i più odorosi e sono quelli che determinano l'aroma del vino.

4.2. Norisoprenoidi

Sono prodotti di degradazione dei carotenoidi, principalmente β-carotene e neoxantina, nonché potenti composti odorosi (Winterhalter & Rouseff, 2001), (Mendes-Pinto, 2009a). La loro presenza può dipendere da fattori climatici, dalla maturazione delle uve, dalle caratteristiche del suolo e dalle pratiche viticole (Marais et al., 1992), (Mendes-Pinto, 2009). La struttura dei carotenoidi può essere scissa in diversi punti per azione enzimatica e non (Walter & Strack, 2011). I norisoprenoidi si suddividono in due gruppi chimici: megastigmani (serie megastigmanica) e non-megastigmani (serie di derivati dei megastigmani). Tra i principali norisoprenoidi il β-damascenone fa parte dei megastigmani ed è il responsabile dell'aroma di mela cotogna, contribuisce aumentando il sentore fruttato in vino (Ferreira, 2010). Un altro megastigmano che ha un ruolo centrale è il β-ionone, con una bassa soglia di percezione, conferisce l'aroma di violetta. Tra i non-megastigmani il vitispirano ha un odore caratteristico di canfora ed eucalipto e 1,1,6-trimetil-1,2-diidronaftalene (TDN) con tipici sentori di cherosene (Ribéreau-Gayon et al., 2006).

4.3. Benzenoidi

Il contenuto di benzenoidi nel vino dipende dal contenuto dell'uva influenzato da una serie di fattori legati al terroir (Slaghenaufi et al., 2019), tra cui la disponibilità di acqua, l'esposizione alla luce solare e la temperatura dell'ambiente (Robinson et al., 2014). I benzenoidi responsabili di aromi di spezie, fichi secchi, tabacco e cioccolato sono importanti composti attivi nell'odore del vino (Francis et al., 1998) e oltre che dal legno utilizzato in affinamento, possono derivare da precursori dell'uva poi trasformati da processi microbiologici o chimici (Andrew L. Waterhouse et al., 2016). Alcuni benzenoidi con sentori di cuoio, sono prodotti principalmente da Brettanomyces sp. e Dekkera attraverso la scissione degli acidi idrossicinnamici in vinilfenoli e successivamente in etilfenoli (Robinson et al., 2014).

4.4 Esteri

Gli esteri sono aromi fermentativi con un ruolo fondamentale nel profilo aromatico dei vini, essendo in gran parte responsabili del fruttato e dei profumi gradevoli. Gli esteri sono suddivisi in due gruppi, gli esteri acetici che sono sintetizzati a partire dagli alcoli superiori e dall'acetil-CoA per mezzo di acetiltransferasi (Lambrechts & Pretorius, 2000)e gli esteri etilici. I principali esteri acetati nel vino sono l'acetato di etile (mela), l'acetato di isoamile (banana), l'acetato di esile (frutti di bosco) e l'acetato di 2-feniletile (fiori, rosa). Gli esteri etilici degli acidi grassi a basso peso molecolare sono il propanoato di etile (fruttato, ananas) e il butanoato (fruttato, pesca), derivano dall'α-chetobutanoato (Eden et al., 2001). L'esanoato di etile, l'ottanoato e il

decanoato sono i principali esteri etilici degli acidi grassi. Gli esteri etilici degli acidi grassi a catena ramificata (propanoato di metile, 2-metilbutanoato di etile e 3-metilbutanoato di etile) sono caratterizzati da aromi di frutti rossi e fragola e da una bassa soglia di percezione (tra 3 e 18 μg/L) spesso superata (Guth, 1997b) (Piombino P. et al., 2004) (Ferreira et al., 2000). La loro origine è dovuta all'esterificazione degli acidi grassi a catena ramificata legati al metabolismo degli aminoacidi diversamente dagli altri esteri (Ugliano & Henschke, 2009).

4.5 Composti solforati

I composti dello zolfo sono metaboliti volatili con descrittori di aroma sia positivi che negativi (Waterhouse et al., 2016).

Durante la sintesi di amminoacidi solforati da parte del lievito, partendo dallo ione solfato, viene prodotto idrogeno solforato per la mancata combinazione con gli scheletri carboniosi, a concentrazioni che dipendono da diversi fattori esogeni ed endogeni (Jiranek et al., 1995). L'idrogeno solforato rappresenta un problema a livello olfattivo dal momento che, se la sua concentrazione in vino sono elevate, l'odore è particolarmente sgradevole (Waterhouse et al., 2016). Si può inoltre legare in modo spontaneo all'etanolo dando origine ad una categoria di composti, i mercaptani e altre molecole come il metantiolo, l'etantiolo e i tioacetati di etile e metile, responsabili di odori negativi che vengono attribuiti ai descrittori di uova marce, asparago, cipolla (Siebert et al., 2010a). La presenza di dimetilsolfuro (DMS), un composto che nel vino contribuisce anche ad esaltare il parametro fruttato (Escudero et al., 2007a), è dovuta principalmente ai precursori dell'uva e del vino, la S-metil metionina (PDMS), da cui il DMS viene rilasciato nel tempo attraverso una reazione di eliminazione (Loscos et al., 2008) (Segurel et al., 2005). L'accumulo di PDMS dipende dalle varietà di uva, dal terroir e dall'azoto.

I composti a basso peso molecolare H_2S e metil mercaptano, si accumulano in concentrazione non trascurabile anche durante l'invecchiamento in bottiglia, oltre che durante la fermentazione alcolica (Ugliano, 2013). I tioli polifunzionali 3-mercaptohexan-1-ol, 3-mercaptohexyl acetate, 4-mercapto-4-metilpentan-2-one vengono principalmente rilasciati da precursori derivati dall'uva, durante la fermentazione e contribuiscono all'aroma del vino con profumi tropicali, di pompelmo e bosso (Roland et al., 2011) (Murat et al., 2001). Questi composti, caratteristici dei vini Sauvignon blanc, sono presenti anche in diverse varietà bianche e rosse. I tioli polifunzionali sono influenzati da differenti pratiche enologiche, ma sono anche suscettibili ai fattori legati al terroir come, ad esempio lo stato dell'acqua (Coetzee & du Toit, 2012).

5. L'INVECCHIAMENTO DEI VINI BIANCHI

Nel momento in cui si associa l'invecchiamento al vino questo assume un significato rilevante a differenza di molti altri alimenti, i quali normalmente durante la loro durata di conservazione, subiscono un declino delle proprietà sensoriali. L'invecchiamento del vino è definito come il periodo che intercorre tra la fine della fermentazione alcolica ed il consumo, la sua durata è estremamente variabile a seconda dell'origine, della composizione e della qualità del vino considerato (Luzzini, 2017). Esistono vini che evolvono favorevolmente durante l'invecchiamento ed altri che deprezzano le proprie caratteristiche con lo scorrere del tempo (Ugliano, 2013). Chimicamente questi miglioramenti edonistici si possono ricondurre a processi ossidativi delle diverse matrici organiche, in particolare proteiche, polisaccaridiche, glucidiche e dei polifenoli, oltre ad una mutazione della conformazione sterica delle stesse. Naturalmente tali processi si articolano con le frazioni volatili in un continuo bilanciamento dinamico idrolitico (Marchiori, 2017). Durante il periodo di invecchiamento avvengono diversi cambiamenti nella composizione del vino, con conseguente evoluzione del colore, dell'aroma e del gusto. Nuovi composti d'aroma possono formarsi e la concentrazione di altri può aumentare o diminuire con conseguenti effetti sulle caratteristiche aromatiche del prodotto, migliorandolo o anche peggiorandolo. In particolare, l'aroma subisce drastici cambiamenti attraverso un'ampia gamma di reazioni chimiche di idrolisi acida, ciclizzazione, riarrangiamenti acido-catalizzati e ossidazioni, ad oggi solo parzialmente comprese (Skouroumounis & Sefton, 2000)(Winterhalter & Skouroumounis, 1997) (Winterhalter, 1991). Lo stato di ossidazione di un vino dipende da molteplici fattori e dalla loro interazione nel corso della filiera; tali fattori possono essere ricondotti ad interazione varietà/sito di coltivazione/tecnica viticola; tecnica di vinificazione; dotazione in metalli di transizione; dotazione in conservanti; sistema di chiusura; interazione tempo/temperatura/radiazione luminosa tra imbottigliamento e consumo (Marchiori, 2017).

Tra i composti più influenzati dall'invecchiamento, il destino degli esteri dipende dalle temperature, dal pH e dalle concentrazioni di equilibrio. Gli esteri acetici ed etilici sono aromi fermentativi solitamente idrolizzati quindi destinati a diminuire nel tempo (Ribéreau-Gayon et al., 2007). Al contrario, gli esteri etilici degli acidi grassi a catena ramificata durante l'invecchiamento del vino possono aumentare a seconda della concentrazione iniziale del corrispondente acido grasso a catena ramificata (Díaz-Maroto et al., 2005).

I terpeni ed i norisoprenoidi sono coinvolti nell'espressione del potenziale aromatico varietale d'invecchiamento del vino. Poiché le cinetiche di queste reazioni sono fortemente condizionate dalla temperatura, la conservazione del vino è un parametro molto importante per l'espressione dell'aroma varietale dello stesso durante l'invecchiamento, e quindi per l'allungamento della

sua shelf-life aromatica (Moio, Ugliano, Genovese, et al., 2004). L'evoluzione dei terpeni durante l'invecchiamento dipende sia dall'idrolisi dei precursori, la quale in genere porta ad un aumento di questi composti durante le prime fasi, nonché da varie reazioni di idratazione e disidratazione che determinano diminuzioni e cambiamenti radicali nei terpeni (Dziadas & Jeleń, 2010a).

Tra i norisoprenoidi il livello di TDN e vitispirano, responsabili rispettivamente dell'odore di cherosene (Simpson, 1979) e canfora e/o eucaliptolo (Slaghenaufi & Ugliano, 2018), sembrano essere determinante per l'aroma dei vini invecchiati (Marais et al., 1992). Sono tipici del vino Riesling invecchiato e dei vini bianchi ad invecchiamento ossidativo. Anche il b-damascenone ricopre un ruolo importante nella definizione dell'aroma del vino invecchiato (Slaghenaufi et al., 2021).

È inoltre importante considerare che l'esposizione del vino bianco ad una luce luminosa durante la sua conservazione impatta negativamente sulle caratteristiche sensoriali. Tale condizione può causare la comparsa di un'alterazione, nota come difetto di luce, causata dalla formazione di composti solforati influenzati anche dalla presenza di luce durante la conservazione e invecchiamento, quali metantiolo (MeSH) e dimetildisolfuro (DMDS) (Fracassetti et al., 2019).

Oggigiorno si assiste ad una continua diversificazione degli approcci volti alla produzione di vino, ad allungamenti della catena di distribuzione e quindi sollecitazioni fisiche e chimico-fisiche dei prodotti ma anche all'inserimento di più complessi quadri normativi. Pertanto, sta diventando rilevante approfondire sempre di più le conoscenze sui processi evolutivi che caratterizzano il vino ed il suo invecchiamento con lo scopo di acquisire maggiore consapevolezza per gestire al meglio il patrimonio vitivinicolo italiano.

6. SCOPO DEL LAVORO

Il presente progetto di tesi si iscrive all'interno di un più ampio progetto di interesse nazionale (PRIN 2017: *The aroma diversity of Italian white wines. Study of chemical and biochemical pathways underlying sensory characteristics and perception mechanisms for developing models of precision and sustainable Enology*) che ha come obiettivo quello di caratterizzare l'identità e la tipicità aromatiche di vini bianchi provenienti da alcune tra le principali denominazioni italiane. All'interno di tale quadro, il presente progetto mira a indagare l'esistenza di specifici *patterns* di evoluzione del quadro aromatico in relazione all'identità varietale dei vini, per alcune classi di composti volatili suscettibili di modifiche nel corso dell'invecchiamento.

L'acquisizione di queste conoscenze risulta fondamentale a migliorare la l'identità varietale dei bianchi monovarietali italiani attraverso l'identificazione di composti volatili associati a tali

identità nel contesto dell'invecchiamento. In tal senso, questo studio si prefigge di generare nuove conoscenze utili a potenziare l'attitudine all'invecchiamento dei vini italiani, ridurre le incongruenze tra prodotti di una stessa denominazione, sviluppare strategie sostenibili a lungo termine per la protezione delle indicazioni geografiche, adattare le strategie di marketing e segmentare la risposta e le preferenze dei consumatori.
È riportata di seguito una sintesi delle caratteristiche salienti delle varietà da cui sono ottenuti i vini oggetto di studio.

6.1 Cortese

Il vitigno Cortese è coltivato originariamente nella provincia di Asti e Alessandria nel sud-est del Piemonte, nord-ovest dell'Italia. È principalmente conosciuto come Gavi o Cortese di Gavi DOCG, appare inoltre come varietà in diverse DOC piemontesi e non solo; tuttavia, è coltivato anche in Lombardia e in Veneto nei pressi del Lago di Garda. Questo vitigno autoctono, di cui non sono stati trovati i parentali, ha trovato zone di elezione nei Colli Tortonesi, ove è allevato sin dalla metà Dell'Ottocento. Per la DOCG la resa massima di uva per ettaro non deve essere superiore a 9,5 tonnellate e le forme di allevamento sono quelle tradizionali con maggior impiego del sistema a Guyot. In questo habitat composto da territori collinari di giacitura ed orientamento adatti ed i cui i terreni si presentano di natura calcarea-argillosa-marnosa, nasce il Gavi DOCG, Cortese in purezza, in diverse tipologie: "tranquillo", frizzante", "spumante" "Riserva" e "Riserva Spumante metodo classico" (Ministero delle politiche agricole alimentari e forestali), per un totale di 1.599,57 ha di "Cortese di Gavi" bianco nel 2020, sono stati rivendicati 96.678,00 hl certificati, 92.923,20 hl imbottigliati per un valore della produzione pari a 27.069.800 euro nello stesso anno (ISMEA).
Il Cortese è una varietà piuttosto neutra a livello aromatico ma si contraddistingue per la sua mineralità e per i suoi aromi citrici (Robinson Jancis et al., 2013). Per la tipologia di Cortese analizzata nell'elaborato, il colore è così descritto: giallo paglierino più o meno intenso; il titolo alcolometrico volumico totale minimo è 10,50% vol.; l'acidità totale minima è 5,0 g/l ed infine l'estratto non riduttore minimo è 15,0 g/l (Mipaaf - Disciplinari Vini DOP e IGP).

6.2 Erbaluce di Caluso

La varietà Erbaluce, di cui gli studi genetici suggeriscono una stretta relazione con la varietà piemontese Cascarolo bianco, viene coltivata nella provincia di Torino in 37 comuni ma è tipica nel comune di Caluso, nord est di Torino. La varietà rientra in diverse DOC: Canavese, Colline Novaresi, Coste della Sesia e DOCG Erbaluce di Caluso (Caluso) (Robinson Jancis et al., 2013). La denominazione di origine controllata e garantita, ubicata in terreni di origine morenica, "Erbaluce di Caluso" o "Caluso" è riservata ai vini bianchi che rispondono alle condizioni ed

ai requisiti prescritti dal disciplinare di produzione, per le seguenti tipologie e menzioni: “Erbaluce di Caluso o Caluso”, “spumante”, “passito” e “passito riserva”.
La resa in t/ha è di 9,90 ed il sistema di allevamento è a pergola, tipica della regione di coltivazione. Le bacche diventano ambrate a maturità e la varietà è suscettibile all’oidio.
Per la tipologia analizzata il colore si presenta giallo paglierino; l’odore: vinoso, fine, caratteristico; il sapore: secco e fresco; il titolo alcolometrico volumico totale minimo deve essere 11,00% Vol.; l’acidità totale minima: 5,0 g/l e l’estratto non riduttore minimo 17,0 g/l (Mipaaf - Disciplinari Vini DOP e IGP). In letteratura si trovano informazioni che riguardano principalmente il profilo chimico volatile della versione passito.

6.3 Falanghina

La Falanghina è presente in molte DOC e IGT principalmente in Campania ma anche in altre regioni del sud Italia, ammessa sia in purezza che insieme ad altre varietà in base ai disciplinari. Inizialmente si pensava che esistesse una sola varietà di Falanghina; tuttavia, grazie alla profilazione del DNA si è venuti a conoscenza che la Falanghina Flegrea, ampiamente coltivata nella provincia di Napoli e quella Beneventana scoperta più recentemente, sono due varietà diverse (Costantini et al., 2005a).
Il profilo sensoriale del vino prodotto con questa varietà è caratterizzato da sentori fruttati e balsamici. Ad oggi, gli studi sui vini Falanghina riguardano la loro composizione chimica, mentre l'influenza delle diverse pratiche di vinificazione sulla composizione della frazione volatile e sulla conservabilità dell'aroma di questi vini è per lo più sconosciuta (Moio, Ugliano, Genovese, et al., 2004). Tra i norisoprenoidi il β-damascenone ricopre un ruolo importante nella definizione dell’aroma del vino, infatti, si può trovare in concentrazioni tra 14 e 30 g/L. Inoltre, è stato studiato come l’impiego di trattamenti spinti di chiarifica del mosto determini una riduzione della concentrazione di importanti composti volatili varietali del vino, con una conseguente riduzione della complessità e della tipicità aromatiche. Allo stesso modo, la concentrazione di precursori d’aroma glicosidici dei vini è correlata negativamente all’intensità del trattamento di chiarifica e dunque trattamenti più spinti determinano anche una diminuzione del potenziale di invecchiamento del vino Falanghina (Moio, Ugliano, Gambuti, et al., 2004).
La zona di raccolta delle uve per l’ottenimento dei vini atti ad essere designati con la denominazione di origine controllata «Falanghina del Sannio», molto rilevante in Campania, comprende l’intero territorio amministrativo della provincia di Benevento. Per quanto riguarda il colore si presenta giallo paglierino; l’odore fine, floreale e fruttato; il sapore secco, fresco, equilibrato; il titolo alcolometrico volumico totale min. 11,00% vol; per le sottozone 11,50% vol; l’acidità totale minima 5 g/l; l’estratto non riduttore minimo 15 g/l (Mipaaf - Disciplinari

Vini DOP e IGP). Per un totale di 1.295,45 ha di “Falanghina del Sannio” DOC bianco e spumante nel 2020, sono stati rivendicati 42.723,60 hl certificati, 36.996,10 hl imbottigliati per un valore della produzione pari a 4.665.140 euro nello stesso anno (ISMEA)

6.4 Garganega

La Garganega è un vitigno a bacca bianca, si tratta di un’antica varietà veneta dell’Italia del nord-orientale. La produzione del Garganega in Veneto si svolge sotto la denominazione IGT, in tutta la regione o comunemente con i vini generici. È inoltre l'uvaggio principale di diverse DOC e DOCG venete. È nota soprattutto per essere il pilastro (minimo 70%) della DOC Soave in tutte le sue forme. Il vitigno garganega viene solitamente coltivato secondo lo storico sistema della pergola, dal momento in cui la pianta predilige sistemi di allevamento espansi. La varietà coltivata nell’area della DOC Soave è caratterizzata da aromi di limone e mandorla nonché di pere (Robinson Jancis et al., 2013).

Il profilo del DNA ha fornito prove sul fatto che la Garganega è identica al Grecanico Dorato della Sicilia e alla Malvasia de Manresa della Catalogna in Spagna (Robinson Jancis et al., 2013), la quale non è più coltivata. Il confronto tra i profili del DNA ha suggerito alcune somiglianze genetiche tra la Garganega e diverse altre varietà della provincia di Verona: Corvina Veronese, Oseleta, Rondinella e Dindarella (Vantini et al., 2003) confermando così che la Garganega ha le sue radici in questa zona. Inoltre, l'analisi del DNA ha dimostrato che esistono relazioni di parentela tra la Garganega e almeno altre otto varietà (Robinson Jancis et al., 2013).

Per la tipologia analizzata, DOC Soave, il colore si presenta giallo paglierino a volte tendente al verdognolo; l’odore è intenso e delicato; il sapore è asciutto, di medio corpo e armonico, leggermente amarognolo; il titolo alcolometrico volumico totale minimo è di 10,5% vol per il Soave, 11,0% per il Soave Classico e per il Soave Colli Scaligeri. L’estratto non riduttore minimo è 15,0 g/l per il Soave e 16,0 g/l per il Soave Classico e Soave Colli Scaligeri. Infine, l’acidità totale minima è di 4,5 g/l (Mipaaf - Disciplinari Vini DOP e IGP). Per un totale di 3.984,21 ha di “Soave” DOC bianco e spumante, il quale comporta almeno il 70% di Garganega come varietà, nel 2020 sono stati rivendicati 378.394,00 hl certificati, 336.288,00 hl imbottigliati per un valore della produzione pari a 33.677.100 euro nello stesso anno (ISMEA).

6.5 Gewürztraminer

Il vitigno bianco Gewürztraminer, sinonimo ufficiale in lingua tedesca di Traminer aromatico, risulta essere menzionato nel disciplinare di diverse IGT e DOC Italiane. È una delle varietà di vite più antiche del mondo e si trova in Europa, America e Australia (Chigo-Hernandez et al.,

2022; Guth, 1997a). Il loro aroma è caratterizzato dall'odore di litchi e quindi frutta tropicale, nonché petali di rosa (Ong & Acree, 1999).Altri termini usati per descrivere questo vino sono: speziato, floreale, fruttato (agrumi, pompelmo, pesca), crema fredda, miele e tè al gelsomino (Chigo-Hernandez et al., 2022; Guth, 1997a). Sono stati studiati i composti responsabili del profilo volatile dei vini Gewürztraminer e la loro concentrazione in monoterpeni (Girard et al., 2002). È stato riscontrato anche che il ceppo di lievito utilizzato durante la fermentazione ed il periodo della vendemmia influenza il profilo sensoriale del vino (Katarína et al., 2014). L'ossido di rosa è stato identificato come il composto dall'odore più caratteristico nel Gewurztraminer. Inoltre, linalolo, geraniolo, nerolo, citronellolo e α-terpineolo sono noti per essere composti significativi (Chigo-Hernandez et al., 2022).

È una varietà con cui si produce un vino che caratterizza principalmente la regione Trentino Alto-Adige. In base ai dati forniti dalla Camera di Commercio di Bolzano, il Gewürztraminer, che fa capo alla DOC Alto Adige suddivisa in Alto Adige, Alto Adige Valle Isarco e Alto Adige Val Venosta, nel 2021 ha totalizzato 40.394 quintali di uva e 28.129 ettolitri di vino e costituisce il 9,3% dell'intera denominazione Alto Adige, che annovera una produzione di 301.756 ettolitri. I paesi principali per la produzione sono Appiano, Termeno e Caldaro. Le bottiglie prodotte nello stesso anno, con una minima variazione rispetto al 2020, sono 3,9 milioni da 87 aziende per un fatturato di 19 milioni di euro. La commercializzazione infine avviene per il 68% in Italia, mentre all'estero 15% sul totale) (https://www.camcom.bz.it/it).

6.6 Greco

Il territorio di produzione del Greco di Tufo è situato soprattutto in Campania, nell'Italia meridionale, in particolare nelle province di Avellino, Benevento, Napoli e Salerno, ma anche oltre la Campania, in Puglia, nel Lazio, in Toscana e a nord fino a La Spezia in Liguria.

Il Greco si distingue dal Greco Bianco in Calabria e anche da diverse altre varietà, è inaspettatamente identico all'Asprinio e geneticamente vicino all'Aleatico (Costantini et al., 2005b). Il Greco varietale più noto e apprezzato è il Greco di Tufo DOCG, ma è ammesso anche in diverse DOC campane come Irpinia, Sannio e Sant'Agata dè Goti. Inoltre, è autorizzato in diverse DOC di taglio in Campania e non solo (Robinson Jancis et al., 2013).

Il "Greco di Tufo" DOCG presenta un colore giallo paglierino più o meno intenso; ha un odore: gradevole, intenso, fine, caratteristico; presenta un sapore: fresco, secco, armonico; ha un'acidità totale minima: 5,0 g/l; un titolo alcolometrico volumico totale minimo: 11.50% vol., e presenta un estratto non riduttore minimo: 16,0 g/l (Mipaaf - Disciplinari Vini DOP e IGP).

Per un totale di 645,12 ha di “Greco di Tufo” DOCG bianco, nel 2020 sono stati rivendicati 27.693,10 hl certificati, 23.217,70 hl imbottigliati per un valore della produzione pari a 3.461.640 euro nello stesso anno (ISMEA)

6.7 Müller Thurgau

Il Muller Thurgau è un vitigno a bacca bianca originario in Germania che viene utilizzato per produrre vino principalmente in Germania, Ungheria, Austria e Italia. Il vitigno è stato creato nel 1882 mediante degli incroci dall’enologo svizzero Hermann Muller. Originariamente, questa varietà era stata registrata come incrocio del Riesling e del Silvaner, in seguito fu chiamato Müller-Thurgau. Il Muller Thurgau è stato l’incrocio tedesco di maggior successo, sia dal punto di vista quantitativo che qualitativo, diffuso nelle regioni vinicole di tutto il mondo. In Italia viene coltivato in quasi tutte le regioni, ma specialmente in Trentino-Alto Adige, Friuli-Venezia Giulia e Veneto dove la varietà produce notevoli risultati in particolare da vecchie vigne e su terreni ripidi e sassosi. Per quanto riguarda il profilo volatile è caratterizzato principalmente dalla marcata dominanza di ho-diendiolo su tutti i composti e secondariamente da linalolo, dell'ho-trienolo e dell'ossido di linalolo piranico trans (Giorgio Nicolini et al. 1995). Per quanto riguarda i tioli polifunzionali il 4-metil-4-sulfanilpentan-2-one (4-MSP) e il 3-sulfanylhexan-1-ol 3-SH sono stati rilevati in quantità rilevanti (Carlin et al., 2022).
La denominazione di origine controllata Valdadige è riservata al vino bianco ottenuto dalle uve di Muller Thurgau monovarietale oppure insieme ad altre varietà bianche (Mipaaf - Disciplinari Vini DOP e IGP). Il Muller Thurgau trentino DOC presenta un colore giallo paglierino con riflessi verdolini; ha un odore caratteristico, delicato e gradevole; presenta un sapore: secco, amabile, fresco, sapido e acidulo con un leggero retrogusto amarognolo (Mipaaf - Disciplinari Vini DOP e IGP).

6.8 Nosiola

La Nosiola è un vitigno autoctono a bacca bianca tipico della provincia di Trento in Trentino-Alto Adige. È coltivata in Val di Cebra, Vallegarina, Merano, ma soprattutto nella Valle dei Laghi. Insieme al Groppello di Revò, la Nosiola viene considerata una discendente della Raetica, l’uva da vino bianco maggiormente diffusa nell’Italia settentrionale in epoca romana. L’analisi del DNA sulla parentela ha stabilito che, sia il Groppello che la Nosiola, hanno una relazione di parentela con la Rèze, un’antica varietà del Vallese nelle Alpi svizzere. Negli ultimi anni c'è stato un crescente interesse per la coltivazione della Nosiola per la produzione di vini secchi profumati, spesso con un leggero aroma di nocciolo, all'interno della DOC Trentino (Robinson Jancis et al., 2013).

La Nosiola DOC presenta un colore giallo paglierino, ha un odore caratteristico, abbastanza intenso e fruttato con riconoscimenti di mela e nocciola; presenta un sapore secco piacevolmente fresco, fruttato con un retrogusto di mandorla (Mipaaf - Disciplinari Vini DOP e IGP).

6.9 Pinot Grigio

Il Pinot Grigio è una mutazione del Pinot Nero. È un vitigno molto diffuso nel nord-est Italia, in Friuli, Veneto e Trentino. Può essere definito tra i vitigni più coltivati al mondo, principalmente in Germania, Francia, ma anche California e Australia. In Francia, nel 2009, gli ettari a Pinot Greis erano 2617 mentre in Italia 6668 ettari (Robinson Jancis et al., 2013).

Si distingue per le sue foglie di piccole dimensioni, dalla forma trilobata o cuneiforme, per avere un grappolo corto, dalla struttura cilindrica e molto compatto. Gli acini hanno una forma sferica con una buccia sottile e pruinosa e sono di colore rosa. Il colore degli acini è molto variabile ed molto più scuro di quello della maggior parte delle uve da vino bianco, dal viola rosato fino a diventare quasi scuro come il Pinot Nero nelle zone più calde (Mipaaf - Disciplinari Vini DOP e IGP).

6.10 Ribolla Gialla

La Ribolla Gialla è un vitigno a bacca bianca autoctono, molto antico del Friuli-Venezia Giulia, nel nord-est dell'Italia al confine con la Svizzera. Le zone di produzione sono quelle dei Colli orientali friulani, situati nella provincia di Udine e del Collio che si trova tra la provincia di Gorizia e la Slovenia. La più antica menzione del suo vino risale alla fine del 1200 con il nome di Rabola. Una recente indagine sul DNA della Rabola e di varietà simili in Slovenia, ha confermato che si tratta della stessa varietà della Ribolla Gialla (Robinson Jancis et al., 2013).

Il vino ottenuto dall'uva Ribolla è generalmente un vino di corpo leggero con elevata acidità e dalle note floreali grazie ai terpeni liberi che lo caratterizzano, le concentrazioni di quest'ultimi variano anche in base alle tecniche agronomiche utilizzate in vigneto.

Le caratteristiche del ''Collio Ribolla o Ribolla Gialla DOC'' presentano un colore da giallo paglierino a giallo dorato, con riflessi verdolini o ramati; ha un odore: gradevole, fine, caratteristico e talvolta aromatico; presenta un sapore: fresco, da secco a dolce; ha un'acidità totale minima: 3,5 g/l; un titolo alcolometrico volumico totale minimo: 9,00% vol e presenta un estratto non riduttore minimo: 14,0 g/l (Mipaaf - Disciplinari Vini DOP e IGP).

6.11 Verdicchio e Lugana

Il Verdicchio è un vitigno a bacca bianca, una varietà autoctona molto diffusa proveniente dal Veneto settentrionale o dall'Italia centrale, conosciuta con una grande varietà di sinonimi. Tra le numerose menzioni delle uve troviamo il Trebbiano di Lugana in Veneto e il Verdicchio nelle Marche. Diversi studi hanno stabilito che il Trebbiano di Lugana, ampiamente coltivato nelle province di Brescia e Verona, è identico al Verdicchio Bianco, cosa che è stata successivamente confermata dal profilo del DNA. Il Verdicchio Bianco è coltivato principalmente nelle Marche, nell'Italia centro-orientale, dove è conosciuto soprattutto come vino varietale nella DOC Verdicchio dei Castelli di Jesi a ovest di Ancona, e come Verdicchio di Matelica, su terreni più collinari nell'entroterra vicino al confine con l'Umbria. Più a nord, in Veneto, con il nome di Trebbiano di Lugana o Turbiana (Robinson Jancis et al., 2013). I vini a DOC "Lugana" devono essere ottenuti dalle uve provenienti dallo stesso vitigno localmente denominato Turbiana o Trebbiano di Lugana. La zona di produzione dei vini a denominazione di origine controllata «Lugana» comprende territori ricadenti nelle province di Brescia e Verona. Il territorio del Lugana, una DOC di pianura, è contraddistinta da fertili suoli di matrice argillosa.

Slaghenaufi et al. hanno indagato l'esistenza di due distinti profili sensoriali dei vini bianchi italiani Lugana e Verdicchio, i risultati hanno suggerito una similitudine nella maggior parte dei composti analizzati, mostrando un profilo dei composti volatili comune ai due vini. Tuttavia, l'analisi sensoriale ha concluso la formazione di due gruppi, il primo composto principalmente da vini Lugana descritto come fruttato, fresco/mentolato caratterizzato da esteri etilici degli acidi grassi come etil-esanoato ed etil-ottanoato, isoamil-acetato, e il secondo principalmente formato da vini Verdicchio, descritto con caratteri più fermentativi e speziati caratterizzato dal norisoprenoide β-damascenone (Slaghenaufi et al., 2021).

6.12 Vermentino

Il Vermentino è un vitigno a bacca bianca DOC e DOCG di Gallura, la cui produzione è consentita in Sardegna, è una cultivar neutra con un discreto corredo di terpeni glicosidici (Asproudi et al., 2011).

Come molte varietà tradizionalmente coltivate nell'isola, si dice che il Vermentino sia stato introdotto dalla Spagna in Corsica e Sardegna, anche se questa varietà non è mai stata trovata in Spagna. Questa varietà aromatica è ampiamente coltivata, con i suoi diversi sinonimi, in Liguria, in Sardegna ed in Piemonte, oltre che nella Francia meridionale e nella Corsica. In Sardegna, il Vermentino è la varietà bianca più importante, dove ha ottenuto una propria DOCG

mentre il Vermentino di Sardegna DOC può essere prodotto ovunque sull'isola (Robinson Jancis et al., 2013).

I vini a DOCG “Vermentino di Gallura” presentano un colore giallo paglierino con riflessi verdolini; un odore caratteristico delicato e gradevole e un sapore dal secco all’amabile, caratteristico, fruttato, fresco, sapido, con leggero retrogusto amarognolo. Presentano un titolo alcolometrico volumico effettivo minimo di 12% e un’acidità totale minima di 4,5 g/l. Le condizioni ambientali e di coltura dei vigneti destinati alla produzione dei vini a DOCG «Vermentino di Gallura» devono essere quelle tradizionali della zona e, comunque, atte a conferire alle uve ed ai vini le specifiche caratteristiche di qualità (Mipaaf - Disciplinari Vini DOP e IGP).

7. MATERIALI E METODI

Per questo studio sono stati analizzati 13 vini monovarietali italiani dell’annata 2018, reperiti presso le cantine di produzione; 6 vini per ogni varietà per un totale di 78 vini provenienti da 8 regioni (Tabella 2). Per tutti i vini, è riportato in tabella il valore di pH, parametro importante per le cinetiche di evoluzione di differenti composti aromatici.

Tabella 2. Vini studiati			
Codice	Varietà	Regione	pH
NSL-01 NSL-02 NSL-03 NSL-04 NSL-05 NSL-06	Nosiola	Trentino-Alto Adige	3,17
VEM-01 VEM-02 VEM-03 VEM-04 VEM-05 VEM-06	Vermentino	Sardegna	3,43
MLR-01 MLR-02 MLR-03 MLR-04 MLR-05 MLR-06	Müller Thurgau	Trentino-Alto Adige	3,19
GRE-01 GRE-02 GRE-03 GRE-04 GRE-05 GRE-06	Greco	Campania	3,29
GAR-01 GAR-02 GAR-03 GAR-04 GAR-05 GAR-06	Garganega	Veneto	3,21
LUG-01 LUG-02 LUG-03 LUG-04 LUG-05 LUG-06	Lugana	Veneto	3,24
ERB-01 ERB-02 ERB-03 ERB-04 ERB-05 ERB-06	Erbaluce	Piemonte	3,25
PG-01 PG-02	Pinot Grigio	Friuli-Venezia Giulia	3,37
PG-03 PG-04 PG-05 PG-06	Pinot Grigio	Veneto	
CRT-01 CRT-02 CRT-03 CRT-04 CRT-05 CRT-06	Cortese	Piemonte	3,22
RIB-01 RIB-02 RIB-03 RIB-04 RIB-05 RIB-06	Ribolla gialla	Friuli-Venezia Giulia	3,31
FAL-01 FAL-02 FAL-03 FAL-04 FAL-05 FAL-06	Falanghina	Campania	3,47
VRD-01 VRD-02 VRD-03 VRD-04 VRD-05 VRD-06	Verdicchio	Marche	3,4
GWR-01 GWR-02 GWR-03 GWR-04 GWR-05 GWR-06	Gewürztraminer	Trentino-Alto Adige	3,65

7.1 Preparazione dei campioni per le prove di invecchiamento accelerato

Al fine di limitare il contatto del vino con l'aria, le operazioni di preparazione dei campioni sono state eseguite all'interno di una glove box. Combinando questo accorgimento con

l'impiego di chiusure impermeabili all'ossigeno, è stato possibile condurre gli esperimenti di invecchiamento modello in presenza di livelli di ossigeno inferiori a 1 mg/L.

La percentuale di ossigeno presente all'interno della glove box è stata mantenuta sempre a livelli di ossigeno inferiori al 5% mediante periodici apporti di azoto, in particolare in corrispondenza dell'introduzione di nuovo materiale nella glove box. Tutte le misure di ossigeno sono state condotte utilizzando uno strumento Nomasense P6000 (Nomacorc, Thimister-Clermont, Belgio).

I campioni commerciali oggetto di studio sono stati portati a 30 mg/L di solforosa libera mediante aggiunta di metabisolfito di potassio e successivo controllo analitico effettuato mediante un analizzatore multiparametrico Sinatech Y15. Successivamente ciascun campione è stato trasferito all'interno della glove box in apposite vial per l'invecchiamento accelerato. Il vino è stato aliquotato in 6 vial da 60 mL con tappo a vite e setto in PTFE, precedentemente validato per il basso tasso di adsorbimento dei composti volatili e l'elevata barriera all'ossigeno. Sono state riposte 2 vial in forno riscaldato a 40°C e 2 vial in forno riscaldato a 60°C. Le vials sono state recuperate dopo 30 giorni e i composti volatili (terpeni, norisoprenoidi e solforati) sono stati analizzati mediante GC-MS. Il protocollo sperimentale è mostrato in figura 6.

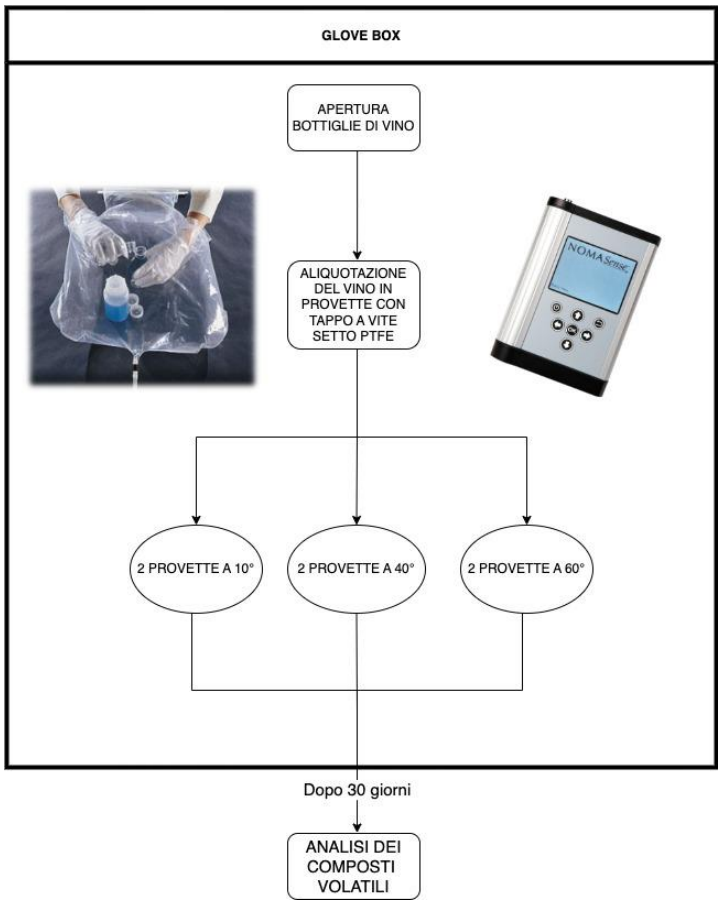


Figura 6. Protocollo di analisi e invecchiamento dei campioni studiati

7.2 Analisi dei composti volatili

Per la quantificazione di terpeni liberi, norisoprenoidi, lattoni e salicilato di metile è stata utilizzata l'estrazione SPME accoppiata all'analisi GC-MS, seguendo la procedura descritta da Slaghenaufi & Ugliano (2018). Una quantità di 5 µL di standard interno 2-ottanolo (4,2 mg/L in etanolo) è stata aggiunta a 5 mL di vino diluito con 5 mL di acqua deionizzata in una fiala di vetro da 20 mL. Prima dell'analisi GC-MS è stata aggiunta una quantità di 3 g di NaCl. I campioni sono stati equilibrati per 1 min a 40 °C. Successivamente è stata eseguita l'estrazione SPME utilizzando una fibra di 50/30 µm divinilbenzene-carbossene-polidimetilsilossano (DVB/CAR/PDMS) (Supelco, Bellafonte, PA, USA) esposta allo spazio di testa del campione per 60 minuti. L'analisi GC-MS è stata effettuata su un gascromatografo HP 7890A (Agilent Technologies) accoppiato a uno spettrometro di massa quadrupolo 5977B, dotato di un campionatore automatico Gerstel MPS3 (Müllheim/Ruhr, Germania). La separazione è stata eseguita utilizzando una colonna capillare DB-WAX UI (30 m × 0,25, spessore del film di 0,25 µm, Agilent Technologies) ed elio (grado 6,0) come gas di trasporto a 1,2 mL/min di portata costante. Il forno GC è stato programmato come segue: avviato a 40 °C per 3 minuti, portato a 230 °C a 4 °C/min e mantenuto per 20 minuti. Lo spettrometro di massa ha funzionato in ionizzazione elettronica (EI) a 70 eV con temperatura della sorgente ionica a 250 °C e temperatura del quadrupolo a 150 °C. Gli spettri di massa sono stati acquisiti in modalità Scan sincrono (m/z 40-200) e SIM. I campioni sono stati analizzati in ordine casuale.

Nel caso dei composti solforati a basso peso molecolare, è stata utilizzata l'estrazione SPME seguita dall'analisi GC-MS, seguendo il metodo di Slaghenaufi et al (2019). In considerazione dell'elevata volatilità di questi composti, i campioni di vino sono stati tenuti a 4°C per 24 ore prima dell'estrazione e, dopo il riempimento delle fiale e l'aggiunta dello standard interno e di NaCl, le fiale sono state mantenute a 4°C fino all'estrazione SPME. Per la preparazione del campione, una quantità di 100 µL di standard interno DMS-d6 (2 mg/L in etanolo) è stata aggiunta a 10 mL di vino in una fiala di vetro da 20 mL. Prima dell'analisi GC-MS sono stati aggiunti 3 g di NaCl. I campioni sono stati equilibrati per 1 minuto a 40°C. Successivamente, è stata eseguita l'estrazione SPME utilizzando una fibra di polidimetilsilossano-divinilbenzene (PDMS/DVB) (Supelco, Bellafonte, PA, USA) esposta allo spazio di testa del campione per 30 minuti. Il desorbimento è stato eseguito nella porta dell'iniettore a 250°C per 2 minuti in modalità splitless. Le analisi GC-MS sono state eseguite come riportato in precedenza. Le analisi GC-MS sono state eseguite su un gascromatografo HP 7890A (Agilent Technologies) accoppiato a uno spettrometro di massa quadrupolo 5977B, dotato di un campionatore automatico Gerstel MPS3 (Müllheim/Ruhr, Germania). La separazione è stata eseguita utilizzando una colonna capillare DB-WAX UI (30 m × 0,25, spessore del film di 0,25 µm,

Agilent Technologies) e l'elio (grado 6,0) come gas di trasporto a 1,2 mL/min di portata costante.

Il forno GC è stato programmato come segue: avviato a 35 °C per 5 min, aumentato a 90 °C a 5 °C/min e quindi a 260 °C a 15 °C/min mantenuto per 2 min. Lo spettrometro di massa ha operato in ionizzazione elettronica (EI) a 70 eV con temperatura della sorgente ionica a 250 °C e temperatura del quadrupolo a 150 °C. Gli spettri di massa sono stati acquisiti in modalità SIM. Per tutti i metodi di quantificazione sono state preparate curve di calibrazione.

Per il metodo SPME-GC-MS è stata preparata una curva di calibrazione per ciascun analita utilizzando sette punti di concentrazione e tre soluzioni replicate per punto nei vini bianchi. A ciascuna soluzione di calibrazione sono stati aggiunti rispettivamente 5 µL di standard interni 2-ottanolo (4,2 mg/L in etanolo) e 100 µL di DMS-d6 (2 mg/L in etanolo), che sono stati poi sottoposti a estrazione SPME e analisi GC-MS come descritto per i campioni. Le curve di calibrazione sono state ottenute con il software Chemstation (Agilent Technologies, Inc.) mediante regressione lineare, tracciando il rapporto di risposta (area del picco dell'analita diviso per l'area del picco dello standard interno) rispetto al rapporto di concentrazione (concentrazione dell'analita aggiunto diviso per la concentrazione dello standard interno).

7.3 Analisi statistiche

Le analisi delle correlazioni (CA), delle componenti principali (PCA), l'analisi della Varianza (ANOVA, α=0,05) e le analisi non parametriche (Kruskal-Wallis, α=0,05) sono state effettuate con XLSTAT (addinsoft, Paris, France).

8. RISULTATI E DISCUSSIONE

8.1 Effetto dell'invecchiamento sulla frazione volatile

L'aroma dei vini è determinato da numerose sostanze appartenenti a diverse specie di composti chimici. Ciascuna sostanza contribuisce e partecipa alla complessità aromatica del vino secondo la propria volatilità, la concentrazione ed i rapporti con gli altri componenti. Un composto, per dare origine ad uno stimolo odoroso, deve essere abbastanza volatile da raggiungere l'epitelio olfattivo ed interagire con i recettori (Conte et al., 2014). La maggior parte delle sostanze responsabili dell'aroma presentano un punto di ebollizione compreso tra 20°C e 300°C ed un peso molecolare inferiore a 300. Tale limite non dipende soltanto dal fatto che quelli con peso molecolare più elevato sono poco volatili, ma anche dall'effettiva mancanza di recettori olfattivi capaci di accogliere molecole di dimensioni maggiori (Conte et al., 2014).

In questo progetto di tesi si mira a descrivere la composizione volatile e l'evoluzione della stessa durante trattamenti esperienti di invecchiamento modello (40° C e 60° C per 30 giorni).

I protocolli di invecchiamento accelerato sono stati applicati con successo in diversi studi (Ferreira, et al., 2004) (Ferreira, et al., 2008) (Loscos, et al., 2010) (Slaghenaufi, et al., 2019) (Slaghenaufi, et al., 2020), per studiare l'evoluzione di composti aromatici rilevanti.

Per ottenere una visione d'insieme sull'intero *dataset*, per tutte le varietà e per tutti i trattamenti abbiamo utilizzato tecniche di analisi multivariata e l'analisi delle componenti principali (PCA). La PCA permette di ottenere una correlazione tra numerosi dati, riferiti a diversi campioni. Ogni variabile inserita è rappresentata da un asse nello spazio; a seconda del numero di variabili inserite si ottiene un sistema definito in uno spazio a n dimensioni, dove n è il numero delle variabili. Le variabili inserite vengono ricombinate portando all'ottenimento di n nuove variabili, chiamate componenti, ognuna rappresentata da un nuovo asse ottenuto da una combinazione lineare delle n variabili iniziali. Si determina così un nuovo spazio a n dimensioni. Il coefficiente che lega la vecchia variabile con la componente rappresenta il peso della varabile per quella componente e può assumere un valore compreso tra +1 e -1. Se una variabile ha un peso elevato lungo una componente, significa che quella componente è simile a quella variabile, fino ad arrivare alla completa coincidenza tra variabile e componente, qualora il peso sia +1 o -1. La mancanza totale di relazione tra variabile e componente si verifica, invece, quando il peso della variabile in quella componente assume valore prossimo a zero. L'analisi delle variabili in uno spazio n dimensionale risulta però complicata; pertanto, la trasformazione delle variabili nelle nuove componenti viene fatta in modo che la maggior parte della varianza sia spiegata solo da due o tre componenti, dette appunto componenti principali.

La figura 7 mostra i risultati della PCA ottenuta per l'insieme dei composti voltatili ai tre punti di invecchiamento. Il 44% della varianza totale è stata spiegata con le prime due componenti principali, con la PC1 che rappresenta il 29.07% della varianza e la PC2 che rappresenta il 15.35%. In generale si osserva una situazione piuttosto complessa dove i tre trattamenti T10, T40 e T60 sono per lo più sovrapposti, in particolare T10 e T40, mentre T60 si differenzia in parte sulla PC2, associato a composti come norisoprenoidi non megastigmani e solforati leggeri. L'osservazione più evidente è su due varietà, GWR e VRM, le quali sono per tutti e tre i trattamenti molto ben differenziati sulla PC1, distanziandosi da tutti gli altri campioni che formano un cluster in buona parte sovrapposto. Questi campioni sono associati a terpeni, sia ciclici che lineari. L'osservazione che il Gewürztraminer sia un'uva aromatica è nota (Chigo-Hernandez et al., 2022), e in parte anche per il Vermentino sono stati riportati livelli di terpeni non trascurabili (Giordano et al., 2012), (Robinson et al., 2013). È interessante l'osservazione che il profilo terpenico sembri caratterizzare fortemente il profilo di questi vini anche dopo un trattamento spinto come quello a T60.

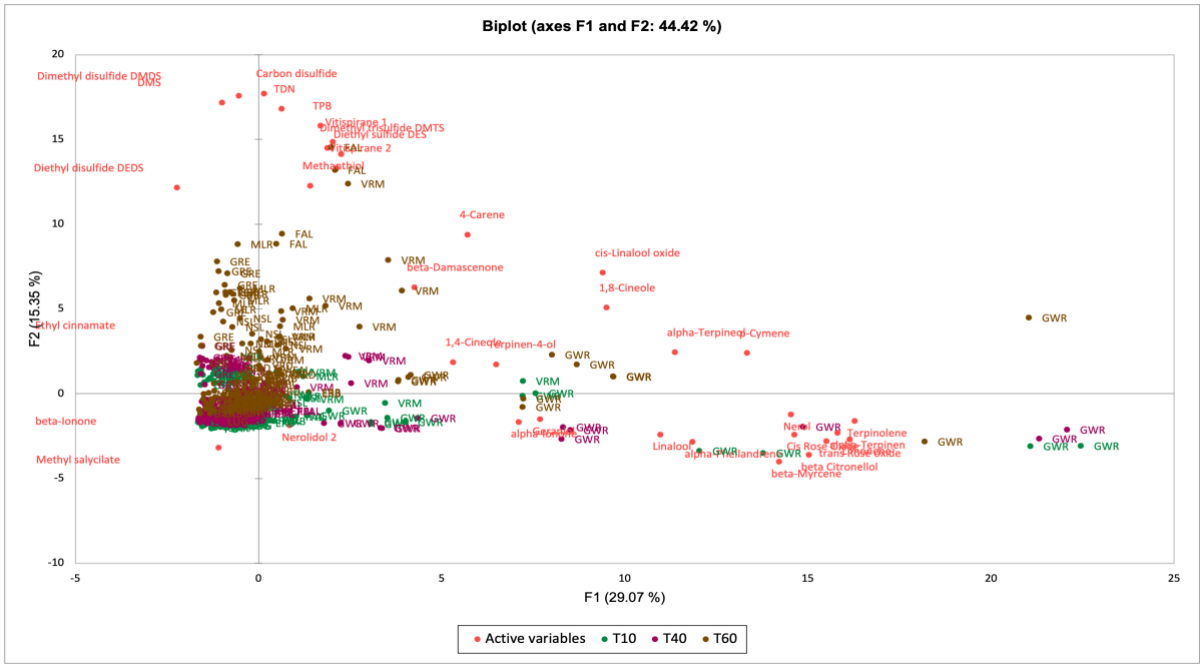


Figura 7. PCA dei campioni di vini studiati in relazione ai trattamenti a T10-T40-T60 e alla frazione volatile

Per valutare i pattern varietali associati all'invecchiamento, si è deciso di separare il controllo T10 dai trattamenti T40 e T60 in singole PCA. È stato inoltre esclusa da questa elaborazione la serie di campioni GWR, vista l'evidente associazione con i terpeni.

La figura 8 mostra la PCA dei dati dei campioni a T10. Circa il 37% della varianza totale è spiegato con le prime due componenti principali, con la PC1 che rappresenta il 22.40% della varianza e la PC2 che rappresenta il 14.33%. Dal plot emerge chiaramente una separazione netta del Vermentino caratterizzato da valori positivi sulla PC1, in associazione ad alti valori di terpeni (1,8-cineolo) e norisoprenoidi (β-ionone), ma anche del composto solforato metantiolo. I vini della tipologia MLR sono a loro volta caratterizzati da alcuni terpenoidi e norisoprenoidi. Meno distanti dai restanti campioni ma molto ben clusterizzati tra loro sono i campioni di GRE e NSL, caratterizzati da un contenuto maggiore in composti solforati leggeri. Infine, i campioni di FAL sono risultati caratterizzati da terpeni ciclici quali α-terpinene e α-Phellandrene.

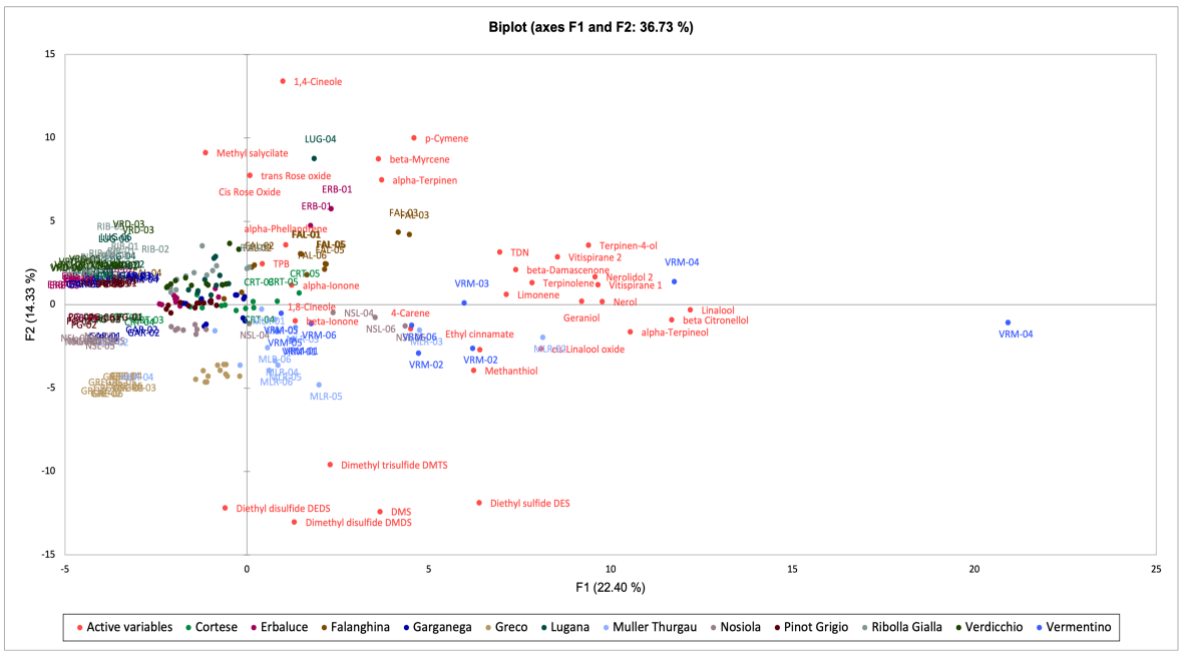


Figura 8. PCA dei campioni di vini studiati in relazione ai trattamenti a T10 e alla frazione volatile

Nella figura 9 è invece possibile osservare la PCA dei vini sottoposti al trattamento di invecchiamento a 40 °C (T40). In questo caso il 39% della varianza totale è stata spiegata con le prime due componenti principali, con la PC1 che rappresenta il 23.87% della varianza e la PC2 che rappresenta il 15.06%. È possibile notare come, a seguito di un periodo di invecchiamento, alcune varietà formano dei cluster maggiormente distinti rispetto al T10. In particolare, i campioni della serie GRE risultano ancora più fortemente associati ai composti solforati, mentre nel caso della Falanghina emerge un'associazione con α-ionone, terpeni ciclici (α-Phellandrene e α-terpinene) nonché 1,8-cineolo. Un altro *cluster* abbastanza definito è formato dalla Ribolla, caratterizzato prettamente da α-Phellandrene. Infine, anche la Nosiola sembrerebbe ben clusterizzata, sebbene collocata in prossimità di tutte le altre varietà.

È possibile inoltre notare come due campioni di Erbaluce si distinguano per alcuni norisoprenoidi e terpeni biciclici.

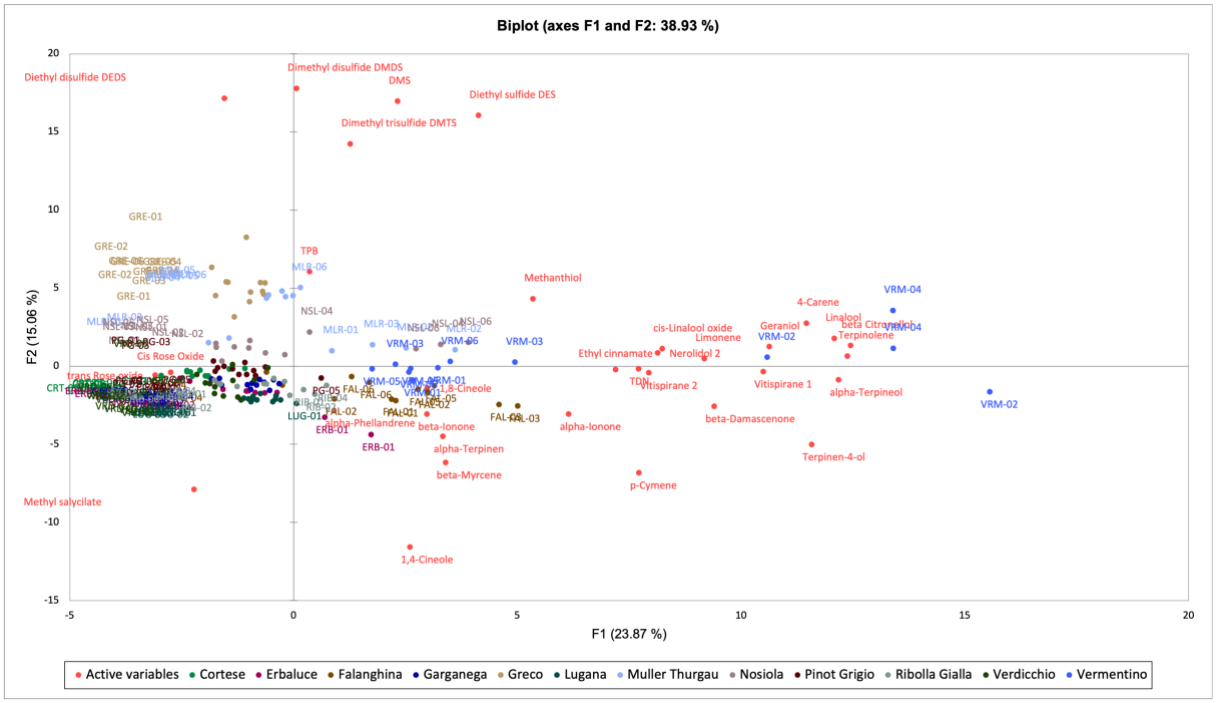


Figura 9. PCA dei campioni di vini studiati in relazione ai trattamenti a T40 e alla frazione volatile

Infine, in figura 10 è riportata la distribuzione dei vini sottoposti al trattamento termico più spinto (T60) il quale simula un invecchiamento maggiore. In questo caso il 38% della varianza totale è stata spiegata con le prime due componenti principali, la PC1 che rappresenta il 23.44% della varianza e la PC2 che rappresenta il 14.54%.

Nel plot è possibile notare come il Vermentino abbia complessivamente valori positivi per la PC1 distinguendosi per norisoprenoidi come β-damascenone, alcuni composti solforati come DMDS, nonché terpeni biciclici come 1,8-cineolo. I campioni di Falanghina invece, con valori postivi per la PC2, si distinguono per terpeni biciclici come 1,4-cineolo e 1,8-cineolo, ma anche norisoprenoidi come TDN, vitispirani e TPB. Muller, Nosiola e in parte Lugana e Greco formano dei cluster sovrapposti con valori positivi per la PC1 principalmente caratterizzati da alcuni norisoprenoidi come α-ionone e β-ionone e in parte da alcuni composti solforati.

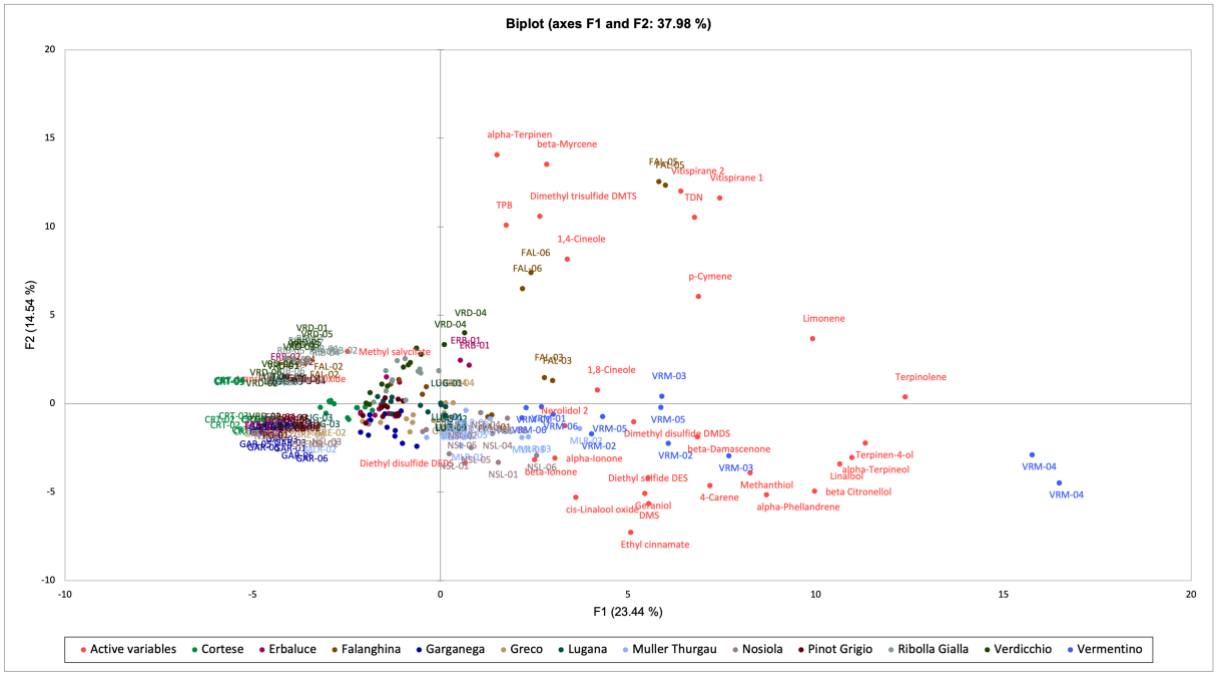


Figura 10. *PCA dei campioni di vini studiati in relazione ai trattamenti a T60 e alla frazione volatile*

Complessivamente, già nei vini di partenza (T10) sono presenti alcuni chiari elementi di specificità varietale (ad. es presenza di elevato contenuto terpenico nel Vermentino e di composti solforati nel Muller e nel Greco), che si amplificano nelle condizioni di invecchiamento meno spinto (T40). Tali specificità appaiono tuttavia attenuarsi con l'invecchiamento più spinto (T60), che determina tuttavia la comparsa di nuovi elementi di specificità varietale (ad es livelli elevati di TDN nei vini Falanghina).

Vista la complessità dei dati si è deciso di utilizzare un approccio più specifico per studiare il comportamento delle singole molecole all'interno delle singole varietà attraverso tecniche di indagine univariate (ANOVA e Kruskal-Wallis), i cui risultati sono riportati di seguito.

8.1.1 Composti solforati

I difetti organolettici che vengono riassunti con la dicitura "carattere ridotto" derivano dalla presenza nei vini di composti solforati quali tioli (R-S-H), solfuri (R-S-R) e disolfuri (R-S-S-R). I composti implicati in questo tipo di difetto organolettico possono essere classificati in due categorie: composti solforati "leggeri" e composti solforati "pesanti" (Ribéreau-Gayon et al., 2007).

I composti analizzati in questo progetto di tesi sono i solforati "leggeri", i quali si distinguono da quelli ''pesanti'' perché hanno un punto di ebollizione inferiore a 90 °C e sono responsabili di odori particolarmente sgradevoli come uovo marcio, aglio, cipolla, tartufo. In base alla loro struttura chimica è possibile distinguerli in cinque categorie: sulfidi, polisulfidi, composti

eterociclici, tioesteri e tioli (Marchiori, 2017). Anche se presenti in basse concentrazioni, pari a qualche μg/L, sono in grado di modificare l'aroma di un vino. Fra tutti i composti solforati leggeri identificati in vino i mercaptani sono quelli maggiormente coinvolti nei difetti di riduzione. Nei vini "ridotti", la loro concentrazione è sempre molto superiore alla soglia di percezione (Ribéreau-Gayon et al., 2006). Alcune varietà rispetto ad altre sono più ricche di questi composti già all'origine, a tal proposito uno studio condotto sull'aroma varietale del vino Sauvignon Blanc e successivamente su altri vini ha permesso di identificare molti composti solforati appartenenti alla famiglia dei mercaptani (tioli e tioesteri) (Tominaga et al., 1998). Questi aromi sono infatti associati a sentori positivi come le note di limone, pompelmo e frutto della passione per 4-mercapto-4-metilpentanolo e 3-mercaptoesanolo, mentre l'odore del 3-mercapto-3-metilbutanolo è simile a quello del porro cotto, il 3-mercaptoesilacetato ricorda l'aroma del frutto della passione, del bosso e della ginestra, il 2-mercaptoetilacetato e 3-mercaptopropilacetato possono invece partecipare alla formazione dell'aroma tostato e grigliato spesso percepibile nel vino (Mestres et al., 2000a). Genericamente i composti solforati vengono associati a difetti di odore, questo non è il caso dei mercaptani che al contrario apportano note positive all'aroma del vino.

Sono state condotte diverse indagini sulla formazione di composti solforati nei vini, fornendo spiegazioni o suggerimenti sulla loro origine. In generale, la loro presenza nei vini deriva da due processi principali, enzimatici o non enzimatici. Il primo riguarda la degradazione degli aminoacidi solforati, la formazione di prodotti di fermentazione e il metabolismo di alcuni pesticidi solforati. I percorsi non enzimatici includono reazioni fotochimiche, termiche e altre reazioni chimiche dei composti solforati durante la vinificazione e lo stoccaggio (Mestres et al., 2000a).

SOMMA SOLFORATI LEGGERI

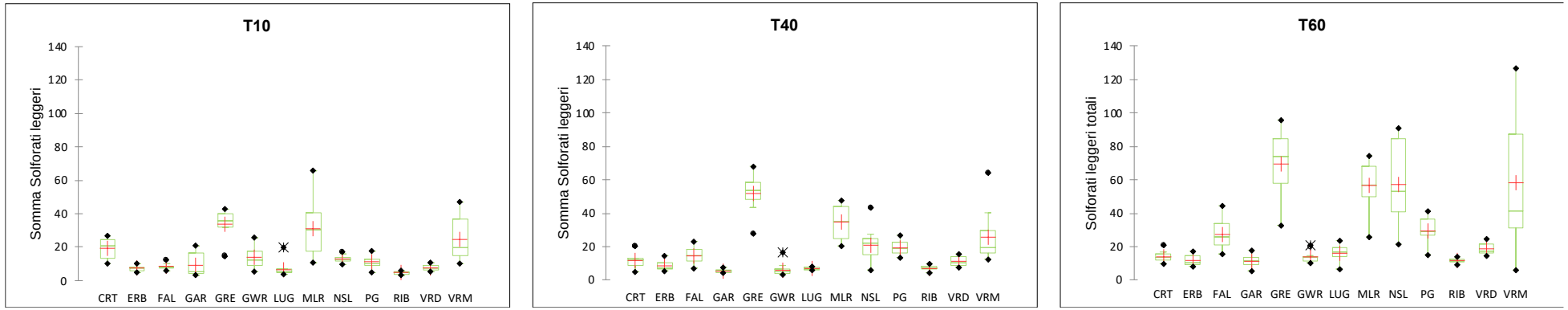


Figura 11. Contenuto della somma dei composti solforati leggeri in tutti i vini e trattamenti studiati (T10; T40; T60)

Tabella 3. Differenze significative di solforati totali la somma dei composti solforati leggeri tra tutte le varietà a T10, T40 e T60 secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (alfa =0.05)

T10						T40								T60					
Varietà	Media	Gruppi				Varietà	Media	Gruppi						Varietà	Media	Gruppi			
GRE	33,414	A				GRE	52,291	A						GRE	69,811	A			
MLR	30,847	A				MLR	34,878			B				NSL	57,326	A		B	
VRM	24,352	A		B		VRM	25,627			B	C			MLR	56,631	A		B	
CRT	19,191			B	C	NSL	21,304				C	D		VRM	49,902			B	
GWR	13,795				C	PG	19,587				C	D	E	PG	29,455				C
NSL	12,947				C	FAL	14,74					D	E	FAL	27,618				C	D
PG	10,904				C	CRT	11,738					D	E	VRD	18,806				C	D
GAR	9,234				C	VRD	11,291						E	LUG	16,42				C	D
FAL	8,251					ERB	8,541							CRT	14,229				C	D
VRD	7,698					RIB	7,19							GWR	13,992				C	D
ERB	7,269					LUG	6,952							ERB	11,965				C	D
LUG	6,604					GWR	6,072							RIB	11,77				C	D
RIB	4,743					GAR	5,708							GAR	11,49					D

Tabella 4. Differenze statisticamente significative della somma dei composti solforati leggeri tra i diversi trattamenti per ogni varietà secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

	CRT	ERB	FAL	GAR	GRE	GWR	LUG	MLR	NSL	PG	RIB	VRD	VRM
T10	19,191 a	7,269 b	8,251 b	9,234 ab	33,414 c	13,795 a	6,604 b	30,847 b	12,947 b	10,904 c	4,743 c	7,698 c	24,352 b
T40	11,738 b	8,541 b	14,740 b	5,708 b	52,291 b	6,072 b	6,952 b	34,878 b	21,304 b	19,587 b	7,190 b	11,291 b	25,627 b
T60	14,229 b	11,965 a	27,618 a	11,490 a	69,811 a	13,992 a	16,420 a	56,631 a	57,326 a	29,455 a	11,770 a	18,806 a	49,903 a

Tabella 5. Variazione percentuale della somma dei solforati leggeri tra i diversi trattamenti per ogni varietà

	T10	T40	T60	Variazione % T10-T40	Variazione % T40-T60	Variazione % T10-T60
CRT	19,191 a	11,738 b	14,229 b	-39%	+21%	-26%
ERB	7,269 b	8,541 b	11,965 a	+18%	+40%	+65%
FAL	8,251 b	14,740 b	27,618 a	+79%	+87%	+235%
GAR	9,234 ab	5,708 b	11,490 a	-38%	+101%	+24%
GRE	33,414 c	52,291 b	69,811 a	+56%	+34%	+109%
GWR	13,795 a	6,072 b	13,992 a	-56%	+130%	+1%
LUG	6,604 b	6,952 b	16,420 a	+5%	+136%	+149%
MLR	30,847 b	34,878 b	56,631 a	+13%	+62%	+84%
NSL	12,947 b	21,304 b	57,326 a	+65%	+169%	+343%
PG	10,904 c	19,587 b	29,455 a	+80%	+50%	+170%
RIB	4,743 c	7,190 b	11,770 a	+52%	+64%	+148%
VRD	7,698 c	11,291 b	18,806 a	+47%	+67%	+144%
VRM	24,352 b	25,627 b	49,903 a	+5%	+95%	+105%

Nei Box Plot in figura 11 è possibile notare un andamento della somma dei composti solforati volatili che tende ad aumentare durante i trattamenti partendo da qualche μg/L arrivando ad una concertazione che supera i 100 μg/L.

Nella tabella 4 è possibile osservare come la somma dei composti solforati volatili in alcuni casi mostra un contenuto senza differenze statisticamente significative nel T10 e T40, mentre si possono notare nelle varietà come CRT, GAR, GRE, GWR, PG, RIB, VRD; le quali tutte dimostrano aumenti di questi composti tra il T10 e il T40. Tra T40 e T60 invece mostra differenze statisticamente significative per tutte le varietà studiate dimostrando un aumento importante dei composti in vino.

Una varietà in particolare che si è distinta per la somma di questi composti volatili è il Greco, il quale nel T10 ha mostrato una concentrazione di circa 33 μg/L per poi arrivare a 70 μg/L nel T60 con un aumento di oltre il 100% tra i due trattamenti. Anche il Vermentino era una varietà che ha accumulato elevate concentrazioni di solforati leggeri fino ad arrivare a circa 50 μg/L nel T60, raddoppiando la concentrazione rispetto al T10 e al T40 dove era stabile a circa 25 μg/L. La crescita maggiore in percentuale tra T10 e T60 l'ha dimostrata la Nosiola con un +343% tra il T10 e il T60, raggiungendo nel trattameno a 60°C concentrazioni di circa 57 μg/L partendo da valori di circa 12 μg/L (tabella 5).

Varietà invece che si sono distinte per una bassa concentrazione, sono Garganega e Ribolla ed Erbaluce le quali, oltre ad avere una concentrazione inferiore di partenza che non superava i 10 μg/L nel T10, sono arrivate ad avere al massimo 8 μg/L nel T40 e circa 11 μg/L nel T60 dimostrando una piccola crescita percentuale.

8.1.1.1 Dimetilsolfuro (DMS)

La presenza di dimetilsolfuro (DMS), un composto che in purezza ha un odore di tartufo, se a basse concentrazioni contribuisce all'aroma dei vini invecchiati con note odore di asparagi, ma può aumentare anche il parametro del fruttato (Escudero et al., 2007b), è dovuta principalmente al precursore dell'uva, S-metil metionina (PDMS) la quale dipende, oltre che dalle varietà di uva, anche da diversi fattori legati alla variabilità del terroir, come la temperatura dell'aria, l'acqua e lo stato azotato della vite, sono noti per influenzarne i livelli (le Menn et al., 2019). Un altro meccanismo di formazione dei polisulfidi (dimetil sulfide, dimetil trisulfide e trimetil tetrasulfide) è l'ossidazione dei mercaptani; infatti, dall'ossidazione del metil mercaptano ha origine questa molecola.

DMS

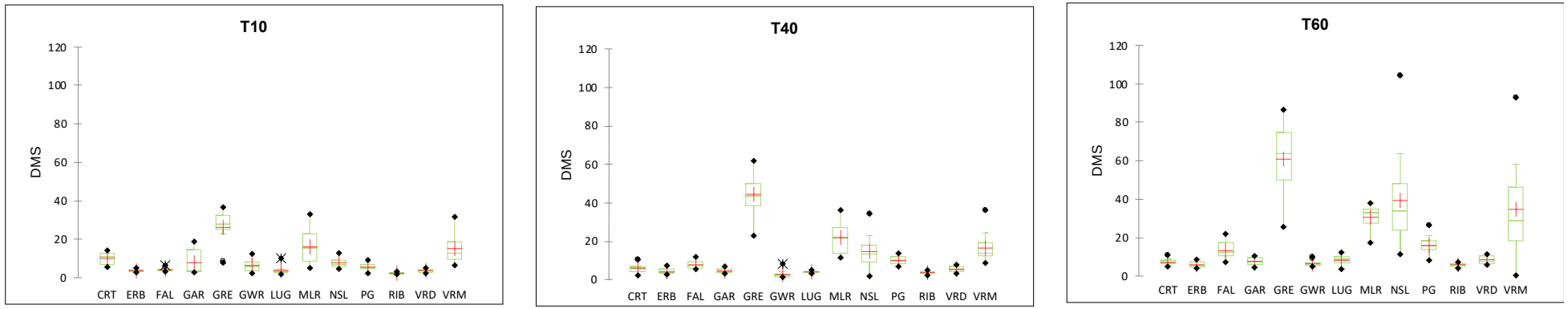


Figura 12. Contenuto della somma di DMS in tutti i vini e trattamenti studiati (T10; T40; T60)

Tabella 6. Differenze significative di DMS tra tutte le varietà a T10, T40 e T60 secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

T10						T40								T60					
Varietà	Media	Gruppi				Varietà	Media	Gruppi						Varietà	Media	Gruppi			
GRE	26,243	A				GRE	44,39	A						GRE	60,795	A			
MLR	15,963		B			MLR	22,158		B					NSL	39,395		B		
VRM	15,055		B			VRM	16,774		B	C				VRM	35,122		B		
CRT	10,105		B	C		NSL	14,607			C	D			MLR	30,797		B	C	
GAR	7,757			C	D	PG	10,141			C	D	E		PG	16,131			C	D
NSL	7,709			C	D	FAL	8,001				D	E	F	FAL	13,611				D
GWR	6,458			C	D	CRT	6,116					E	F	VRD	8,63				D
PG	5,643			C	D	VRD	5,505					E	F	LUG	8,513				D
FAL	4,251			C	D	GAR	4,683					E	F	GAR	7,763				D
LUG	3,794			C	D	ERB	4,447					E	F	CRT	7,447				D
ERB	3,734			C	D	LUG	4,057					E	F	GWR	6,648				D
VRD	3,638			C	D	RIB	3,754					E	F	ERB	6,2				D
RIB	2,473				D	GWR	2,915						F	RIB	5,916				D

Tabella 7. Differenze statisticamente significative di DMS tra i diversi trattamenti per ogni varietà secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

	CRT(µg/L)	ERB(µg/L)	FAL(µg/L)	GAR(µg/L)	GWR(µg/L)	GRE(µg/L)	LUG(µg/L)	MLR(µg/L)	NSL(µg/L)	PG(µg/L)	RIB(µg/L)	VRD(µg/L)	VRM(µg/L)
T10	10,105 a	3,734 b	4,251 c	7,757 a	6,458 a	26,243 c	3,794 b	15,963 b	7,709 b	5,643 c	2,473 c	3,638 c	15,055 b
T40	6,116 b	4,447 b	8,001 b	4,683 a	2,915 b	44,390 b	4,057 b	22,158 b	14,607 b	10,141 b	3,754 b	5,505 b	16,774 b
T60	7,447 b	6,200 a	13,611 a	7,763 a	6,648 a	60,795 a	8,513 a	30,797 a	39,395 a	16,131 a	5,916 a	8,630 a	35,122 a

Tabella 8. Variazione percentuale di DMS tra i diversi trattamenti per ogni varietà

	T10	T40	T60	Variazione % T10-T40	Variazione % T40-T60	Variazione % T10-T60
CRT	10,105 a	6,116 b	7,447 b	-39%	22%	-26%
ERB	3,734 b	4,447 b	6,200 a	19%	39%	66%
FAL	4,251 c	8,001 b	13,611 a	88%	70%	220%
GAR	7,757 a	4,683 a	7,763 a	-40%	66%	0%
GWR	6,458 a	2,915 b	6,648 a	-55%	128%	3%
GRE	26,243 c	44,390 b	60,795 a	69%	37%	132%
LUG	3,794 b	4,057 b	8,513 a	7%	110%	124%
MLR	15,963 b	22,158 b	30,797 a	39%	39%	93%
NSL	7,709 b	14,607 b	39,395 a	89%	170%	411%
PG	5,643 c	10,141 b	16,131 a	80%	59%	186%
RIB	2,473 c	3,754 b	5,916 a	52%	58%	139%
VRD	3,638 c	5,505 b	8,630 a	51%	57%	137%
VRM	15,055 b	16,774 b	35,122 a	11%	109%	133%

In figura 12 è possibile osservare come nel T10 il GRE forma un gruppo a sé stante in base alla sua concentrazione che si discosta dalle altre varietà. MLR, VRM e CRT si differiscono dal greco e hanno concentrazioni simili tra loro. Successivamente le altre varietà vanno a formare un ultimo gruppo più ampio. Nel T40 e nel T60 la situazione risulta simile, anche in questo caso la varietà che si è differenziata maggiormente rispetto alle altre è il Greco, il quale ha formato sempre un gruppo a sé stante diventando la varietà che è caratterizzata maggiormente dal DMS rispetto alle altre. Tuttavia, ci sono varietà che si discostano dal comportamento del DMS nel Greco come RIB, ERB e GWR, e alcune che si avvicinano un po' di più tra cui il MLR, VRM e nel T60 la NSL (tabella 6).

La concentrazione di volatili in tabella 7 in alcuni casi mostrano un contenuto statisticamente diverso T10 e T40 come per VRD, RIB, PG, GRE, GWR e FAL. Tra T40 e T60 si riscontrano differenze statisticamente significative per tutte le varietà tranne per CRT e GAR.

Una varietà in particolare che si è distinta per la più alta concentrazione di DMS è il GRE, il quale nel T10 ha mostrato una concentrazione di 26,2 μg/L per poi arrivare a 60,8 μg/L nel T60 con un +132% tra i due trattamenti, seguito da MLR E VRM. Il Greco oltre ad essere la varietà che presentava la concentrazione più alta di DMS nel T10 è stata anche quella che ne accumulato maggiormente sia nel T40, arrivando infatti a superare i 44 μg/L, che nel T60 (tabella 8).

Nonostante le concentrazioni elevate riscontrate in questa varietà l'aroma di una soluzione, come nel caso del vino, non può essere considerata semplicemente come la somma dei suoi componenti o il risultato di un singolo composto dominante. Al contrario, tutti i componenti hanno apparentemente un impatto potenziale sul carattere aromatico complessivo (Lytra et al., 2014). Nello specifico per capire l'impatto del DMS in questa varietà data la sua concentrazione andrebbe valutata l'intera matrice e non il composto singolo.

MLR E VRM invece hanno seguito un accumulo simile durante i trattamenti partendo da una concentrazione nel T10 di 15 μg/L e arrivando a superare di poco i 30 μg/L nel T60 per entrambe le varietà.

Varietà invece che si sono distinte per una bassa concentrazione, sono RIB, ERB e GWR con concentrazioni non superiori ai 7 μg/L nel T60 ma scarse anche nel T10 non superando i 6 μg/L, dimostrando inoltre un aumento non così elevato tra i diversi trattamenti.

Infine, NSL è stata la varietà che pur partendo da concentrazioni di circa 7μg/L nel T10, sia tra il T10 e il T40 che tra il T10 e il T60 è stata la varietà che ha accumulato più velocemente questo composto arrivando a superare più di 3 volte la concentrazione nel T10 (tabella 8).

8.1.1.2 Metantiolo

Gli odori sgradevoli riduttivi sono responsabili di una quota importante di vini descritti come ‘’ridotti’’, riconoscibili spesso come vini ‘’difettati’’. Tale problema è principalmente causato dallo sviluppo di idrogeno solforato (H_2S) e metantiolo (MeSH) (Ugliano et al., 2009) (Franco-Luesma & Ferreira, 2016). La formazione di MeSH, con soglia di odore pare a 0,2 μg/L associato all’odore di cavolo e uova marce, è influenzata dalla metionina durante la fermentazione alcolica. Non ben note sono le ragioni per cui queste molecole si accumulano durante la conservazione in bottiglia, più spesso in quei vini in cui questi composti si erano precedentemente formati durante la fermentazione. Poiché il problema è più spesso osservato in assenza di ossigeno, si presume generalmente che processi di riduzione chimica siano i candidati più probabili e in particolare la riduzione dei disolfuri è più spesso menzionata in letteratura (Mestres et al., 2000b). Secondo Mestres et al., 2000b la formazione ex novo di metantiolo durante lo stoccaggio in bottiglia diventa la fonte dominante di MeSH, in particolare nei vini bianchi e rosati.

METANTIOLO

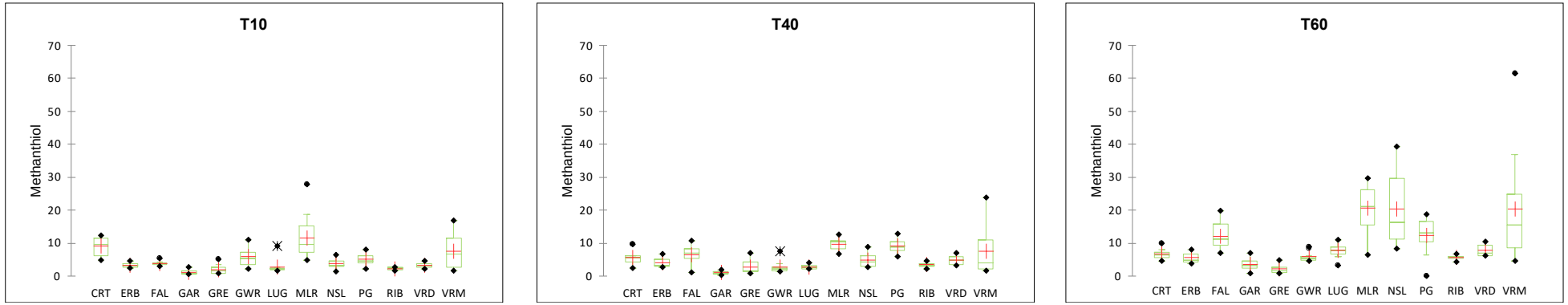


Figura 13. Contenuto di metantiolo in tutti i vini e trattamenti studiati (T10; T40; T60)

Tabella 9. Differenze significative di metantiolo tra tutte le varietà a T10, T40 e T60 secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

T10							T40							T60					
Varietà	Media	Gruppi					Varietà	Media	Gruppi					Varietà	Media	Gruppi			
MLR	11,565	A					MLR	9,641	A					MLR	20,476	A			
CRT	8,952	A	B				PG	9,092	A					NSL	20,332	A			
VRM	7,563		B	C			VRM	7,345	A	B				VRM	20,164	A			
GWR	5,743		B	C	D		FAL	6,425	A	B	C			PG	12,374	A	B		
PG	5,018			C	D	E	CRT	5,492		B	C	D		FAL	12,131	A	B	C	
NSL	3,706			C	D	E	VRD	4,895		B	C	D		VRD	7,814		B	C	D
FAL	3,698			C	D	E	NSL	4,857		B	C	D		LUG	7,619		B	C	D
ERB	3,32				D	E	ERB	3,955		B	C	D	E	CRT	6,606		B	C	D
VRD	3,243				D	E	RIB	3,34			C	D	E	GWR	5,834		B	C	D
LUG	2,709				D	E	LUG	2,776				D	E	RIB	5,607		B	C	D
RIB	2,2				D	E	GWR	2,592				D	E	ERB	5,515		B	C	D
GRE	1,912				D	E	GRE	2,588				D	E	GAR	3,59			C	D
GAR	1,146					E	GAR	0,953					E	GRE	2,01				D

Tabella 10. Differenze statisticamente significative di metantiolo tra i diversi trattamenti per ogni varietà secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

	CRT(µg/L)	ERB(µg/L)	FAL(µg/L)	GAR(µg/L)	GWR(µg/L)	GRE(µg/L)	LUG(µg/L)	MLR(µg/L)	NSL(µg/L)	PG(µg/L)	RIB(µg/L)	VRD(µg/L)	VRM(µg/L)
T10	8,952 a	3,320 b	3,698 b	1,146 b	5,743 a	1,912 a	2,709 b	11,565 b	3,706 b	5,018 b	2,200 c	3,243 c	7,563 b
T40	5,492 b	3,955 b	6,425 b	0,953 b	2,592 b	2,588 a	2,776 b	9,641 b	4,857 b	9,092 a	3,340 b	4,895 b	7,345 b
T60	6,606 b	5,515 a	12,131 a	3,590 a	5,834 a	2,010 a	7,619 a	20,476 a	20,332 a	12,374 a	5,607 a	7,814 a	20,164 a

Tabella 11. Variazione percentuale di metantiolo tra i diversi trattamenti per ogni varietà

	T10	T40	T60	Variazione % T10-T40	Variazione % T40-T60	Variazione % T10-T60
CRT	8,952 a	5,492 b	6,606 b	-39%	20%	-26%
ERB	3,320 b	3,955 b	5,515 a	19%	39%	66%
FAL	3,698 b	6,425 b	12,131 a	74%	89%	228%
GAR	1,146 b	0,953 b	3,590 a	-17%	277%	213%
GWR	5,743 a	2,592 b	5,834 a	-55%	125%	2%
GRE	1,912 a	2,588 a	2,010 a	35%	-22%	5%
LUG	2,709 b	2,776 b	7,619 a	2%	174%	181%
MLR	11,565 b	9,641 b	20,476 a	-17%	112%	77%
NSL	3,706 b	4,857 b	20,332 a	31%	319%	449%
PG	5,018 b	9,092 a	12,374 a	81%	36%	147%
RIB	2,200 c	3,340 b	5,607 a	52%	68%	155%
VRD	3,243 c	4,895 b	7,814 a	51%	60%	141%
VRM	7,563 b	7,345 b	20,164 a	-3%	175%	167%

In figura 13 è possibile notare come il metantiolo tende a rimanere abbastanza stabile in termini di concentrazione tra il T10 e il T40, dimostrando un aumento generale nel T60 tranne per la varietà CRT e il GRE.

In tabella 10 le varietà CRT, GWR, RIB, VRD si sono distinte per differenze statisticamente significative tra il T10 e il T40. Queste varietà, con il MLR, erano quelle che già all'origine presentavano concentrazioni di MeSH superiori rispetto alle altre arrivando a 11 μg/L, superando quindi la soglia di percezione. Tra il T40 e il T60 tutte le varietà hanno mostrato differenze statisticamente significative tranne per CRT, GWR e PG. Infine, tra il T10 e il T60 solo GRE, GWR non hanno differenze statisticamente significative.

È possibile notare in tabella 13 che alcune varietà come il GRE, GWR e CRT pur presentando in partenza valori di MeSH più elevati rispetto alle altre di 11 μg/L al massimo, nel T60 hanno dimostrato rispettivamente un +5%, +2% e -26% arrivando al massimo a superare i 6 μg/L. Mentre per tutti gli altri composti solforati oggetto di studio il Greco si distingueva per alte concentrazioni in questo caso non è tra le ultime varietà con valori che al massimo arrivano a superare di poco i 2 μg/L nel T40 e T60. Altre varietà invece, come NSL, FAL E GAR partendo da concentrazioni che superano al massimo i 3 μg/L hanno dimostrato una crescita percentuale pari rispettivamente a +449%, +228% e +213% nel T60 raggiungendo concentrazioni superiori ai 20 μg/L per la Nosiola dimostrandosi la prima varietà per concentrazione rispetto ai trattamenti (tabella 11).

Infine, valutando anche i valori degli altri solforati volatili leggeri, quali DES, DMDS e DEDS è possibile affermare che tra le varietà dei vini studiate il Greco è quella che presenta la maggior concentrazione di questi composti in tutti i trattamenti sia nel T10 che raggiungendo concentrazioni elevate con il trattamento più spinto a T60. Considerando la correlazione tra la concentrazione di azoto e la produzione di composti solforati si è anche valutata una correlazione tra DMS e PAN la quale però non è stata ben compresa e trovata. Sotto un punto di vista pratico è importante quindi considerare che vini prodotti con questa varietà potrebbero già dall'origine presentare valori di questi composti in concentrazioni superiori ad altre, per tanto potrebbe essere fondamentale gestire al meglio le pratiche viticole ed enologiche in modo da non implementarne la concentrazione ritrovandosi con uno scarso apporto di nutrienti in fermentazione piuttosto che svolgere vinificazioni in eccessiva protezione dall'ossigeno.

8.1.2 I Terpeni

I terpeni costituiscono una grande famiglia di composti (circa 4000), largamente diffusi nel regno vegetale. Tra questa famiglia di composti, i più rilevanti grazie all'impatto in vino, sono i monoterpeni (10 atomi di carbonio) e i sesquiterpeni (15 atomi di carbonio). Sebbene molti di questi volatili si possano trovare nella maggior parte dei vitigni impiegati per la vinificazione, la loro concentrazione e le possibili interazioni con altri composti volatili determinano il loro contributo complessivo al carattere aromatico di ciascun vino (Ugliano et al., 2006a).

Nell'uva sono stati identificati una cinquantina di questi composti, tra i quali i più odorosi appartengono alla classe degli alcoli monoterpenici con soglie di odore molto basse (Mateo & Jiménez, 2000b). I terpeni hanno la caratteristica di avere una significativa riserva di composti odorigeni dal momento che una parte rilevante è presente inizialmente in forma glicosilata, liberata in vino attraverso reazioni chimiche ed enzimatiche, in quantità variabili rispetto appunto all'attività enzimatica, al pH, alla temperatura e al tempo di invecchiamento (Ribéreau-Gayon et al., 2007) . In particolare, l'invecchiamento può influenzarne profondamente la concentrazione attraverso varie reazioni, cosicché le caratteristiche aromatiche del vino possono essere profondamente modificate dopo un periodo di conservazione. I monoterpenoli, in particolare linalolo, geraniolo, nerolo, citronellolo, α-terpineolo sono responsabili del caratteristico aroma floreale nelle uve e nei vini di cultivar di *V. vinifera* come Muscat, Gewürztraminer e Riesling nonché Sylvaner, Traminer e Hüxel (Mateo & Jiménez, 2000b). Riarrangiamenti catalizzati da acidi durante la lavorazione e l'invecchiamento del vino possono anche comportare cambiamenti nella concentrazione e formazione di nuovi composti, come 1,4-Cineolo e 1,8-Cineolo con sentori ''balsamici'' i quali possono essere presenti in piccolissime quantità o addirittura non esserci nelle uve originarie e nei vini giovani (Fariña et al., 2005a) (Slaghenaufi et al., 2019).

Da numerosi studi è emerso che i composti terpenoidi hanno un ruolo centrale nell'espressione sensoriale del bouquet tipico del vino prodotto con una specifica varietà, per tanto questa classe di composti può essere utilizzata per la caratterizzazione varietale (Mateo & Jiménez, 2000b) (Slaghenaufi et al., 2019) .

8.1.2.1 I Terpeni lineari

I terpeni lineari sono quella classe che maggiormente caratterizzano i vini giovani grazie a sentori freschi e floreali. I monoterpeni predominanti nei vini bianchi sono linalolo, geraniolo, nerolo e β -Citronellolo, caratterizzati da basse soglie di percezione. I composti terpenici lineari nel vino sono soggetti a cambiamenti durante il processo di vinificazione. Soprattutto gli alcoli monoterpenici possono subire diverse reazioni durante la produzione e la conservazione del

vino, indotte dal tempo di conservazione, dal pH relativamente basso e dalla presenza di composti che possono interagire con essi (Mateo & Jiménez, 2000b).

TERPENI LINEARI

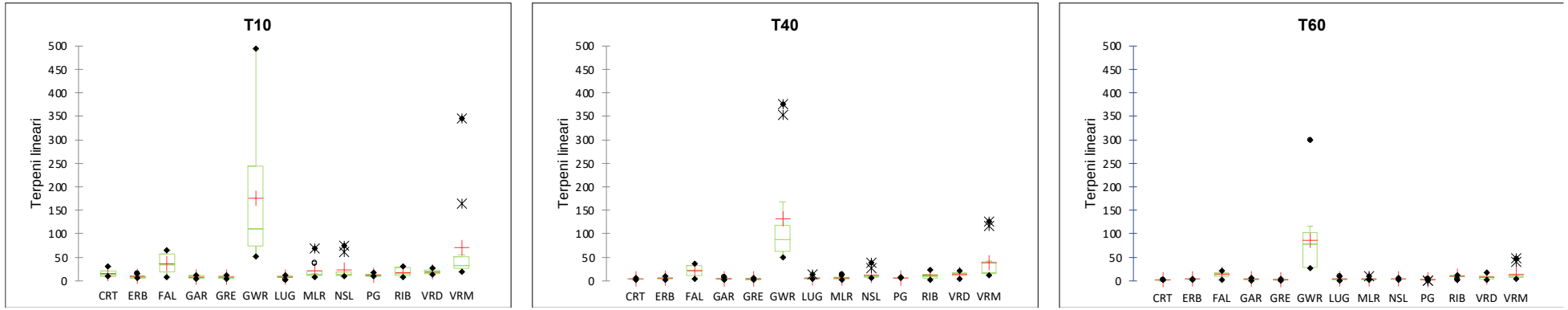


Figura 14. Contenuto di terpeni lineari in tutti i vini e trattamenti studiati (T10; T40; T60)

Tabella 12. Differenze significative di terpeni lineari tra tutte le varietà a T10, T40 e T60 secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

T10				T40				T60			
Varietà	Media	Gruppi		Varietà	Media	Gruppi		Varietà	Media	Gruppi	
GWR	174,407	A		GWR	131,204	A		GWR	85,676	A	
VRM	70,391		B	VRM	37,382		B	VRM	13,975		B
FAL	36,38		B	FAL	21,338		B	FAL	13,473		B
NSL	22,046		B	VRD	14,062		B	RIB	8,993		B
MLR	20,408		B	NSL	11,934		B	VRD	7,638		B
VRD	18,874		B	RIB	10,911		B	NSL	3,955		B
RIB	17,866		B	MLR	6,244		B	LUG	3,578		B
CRT	15,688		B	PG	6,185		B	ERB	3,488		B
PG	12,001		B	LUG	5,928		B	MLR	3,378		B
ERB	8,76		B	ERB	4,817		B	GAR	2,848		B
GAR	8,11		B	GRE	4,249		B	PG	2,728		B
LUG	8,025		B	GAR	4,182		B	GRE	2,383		B
GRE	7,071		B	CRT	3,481		B	CRT	1,452		B

Tabella 13. Differenze statisticamente significative di terpeni lineari tra i diversi trattamenti per ogni varietà secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

	CRT(µg/L)	ERB(µg/L)	FAL(µg/L)	GAR(µg/L)	GRE(µg/L)	GWR(µg/L)	LUG(µg/L)	MLR(µg/L)	NSL(µg/L)	PG(µg/L)	RIB(µg/L)	VRD(µg/L)	VRM(µg/L)
T10	15,688 a	8,760 a	36,380 a	8,110 a	7,071 a	174,407 a	8,025 a	20,408 a	22,046 a	12,001 a	17,866 a	18,874 a	70,391 a
T40	3,481 b	4,817 b	21,338 ab	4,182 b	4,249 b	131,204 a	5,928 ab	6,244 b	11,934 ab	6,185 b	10,911 b	14,062 b	37,382 a
T60	1,452 b	3,488 b	13,473 b	2,848 b	2,383 b	85,674 a	3,578 b	3,378 b	3,955 b	2,728 c	8,993 b	7,638 c	13,975 a

Tabella 14. Variazione percentuale di terpeni lineari tra i diversi trattamenti per ogni varietà

	T10	T40	T60	Variazione % T10-T40	Variazione % T40-T60	Variazione % T10-T60
CRT	15,688 a	3,481 b	1,452 b	-78%	-58%	-91%
ERB	8,760 a	4,817 b	3,488 b	-45%	-28%	-60%
FAL	36,380 a	21,338 ab	13,473 b	-41%	-37%	-63%
GAR	8,110 a	4,182 b	2,848 b	-48%	-32%	-65%
GRE	7,071 a	4,249 b	2,383 b	-40%	-44%	-66%
GWR	174,407 a	131,204 a	85,674 a	-25%	-35%	-51%
LUG	8,025 a	5,928 ab	3,578 b	-26%	-40%	-55%
MLR	20,408 a	6,244 b	3,378 b	-69%	-46%	-83%
NSL	22,046 a	11,934 ab	3,955 b	-46%	-67%	-82%
PG	12,001 a	6,185 b	2,728 c	-48%	-56%	-77%
RIB	17,866 a	10,911 b	8,993 b	-39%	-18%	-50%
VRD	18,874 a	14,062 b	7,638 c	-25%	-46%	-60%
VRM	70,391 a	37,382 a	13,975 a	-47%	-63%	-80%

Com'è possibile notare in figura 14 la somma dei terpeni lineari è presente in concentrazioni maggiori nel GWR rispetto a tutte le altre varietà. L'andamento di questi composti vede una diminuzione durante i trattamenti più spinti a 40° C e 60° C rispetto al T10 a conferma del fatto che generalmente i terpeni lineari caratterizzano i vini giovani per poi diminuire durante l'invecchiamento.

La tabella 13 mostra come sono presenti in quasi tutte le varietà differenze statisticamente significative sia tra il T10 e il T40, che tra il T10 e il T60 se non per le varietà più ricche di questi composti come GWR e VRM, il quale però ha una varianza dei dati molto ampia. Questo diminuire della concentrazione va a supporto del fatto che entrambi i trattamenti hanno contribuito con un abbassamento maggiore di questi composti a favore probabilmente di altri terpeni. Tra il T40 e il T60 le stesse varietà che hanno presentato le differenze precedentemente descritte non le riportano. Questo potrebbe essere spiegato dal fatto che l'insieme di terpeni lineari presente principalmente nei vini giovani, in particolare per alcune varietà come GWR ma in parte anche in VRM e FAL, tendono a diminuire durante entrambi gli invecchiamenti simulati in maniera simile sia nel T40 che nel trattamento più spinto. Questo probabilmente perché in vino i terpeni lineari si riscontrano fino ad un certo punto per poi, attraverso reazioni chimiche, formare altri composti.

8.1.2.1.1 Linanolo

Il linalolo è tra gli alcoli monoterpenici più presenti nelle varietà aromatiche (Mateo & Jiménez, 2000b) con sentori floreali di 'fiori d'arancio'' e soglia pari a 25 µg/L (Luzzini, 2017).

Come anche gli altri alcoli monoterpenici è soggetto a subire diverse reazioni durante la produzione e la conservazione del vino, indotte dal tempo di conservazione, dal pH relativamente basso e dalla presenza di composti con i quali possono interagire (Dziadas & Jeleń, 2010b).

LINALOLO

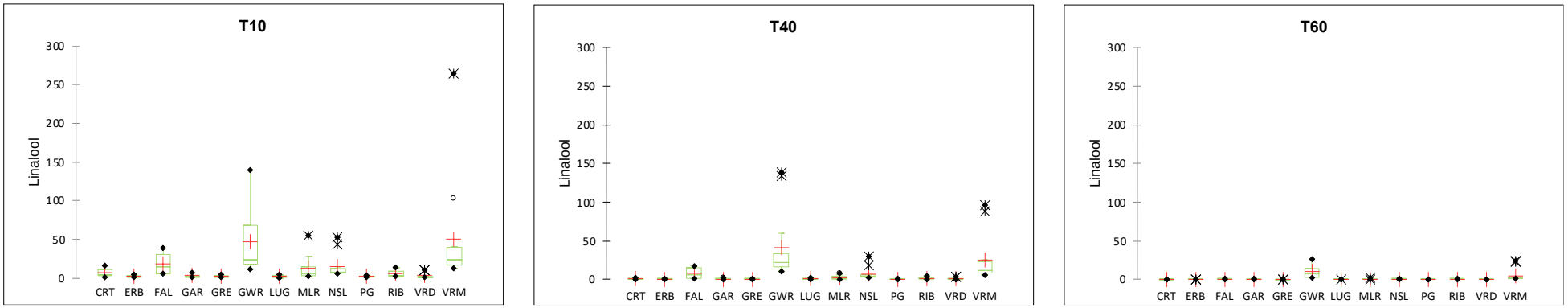


Figura 15.. Contenuto di terpeni lineari in tutti i vini e trattamenti studiati (T10; T40; T60)

Tabella 15. Differenze significative di linalolo tra tutte le varietà a T10, T40 e T60 secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

T10					T40					T60				
Varietà	Media	Gruppi			Varietà	Media	Gruppi			Varietà	Media	Gruppi		
VRM	50,314	A			GWR	41,661	A			GWR	10,691	A		
GWR	46,493	A	B		VRM	26,009	A	B		VRM	5,617		B	
FAL	18,483	A	B	C	FAL	8,093		B	C	NSL	1,049		B	C
NSL	15,011		B	C	NSL	7,753		B	C	FAL	0,772		B	C
MLR	12,718			C	MLR	2,686			C	RIB	0,577			C
CRT	6,486			C	RIB	1,807			C	GAR	0,515			C
RIB	5,195			C	LUG	1,149			C	MLR	0,228			C
VRD	2,737			C	VRD	1,09			C	CRT	0,207			C
GAR	2,628			C	CRT	1,088			C	GRE	0,083			C
ERB	2,2			C	GAR	0,987			C	LUG	0,048			C
PG	2,183			C	ERB	0,863			C	ERB	0,025			C
GRE	2,145			C	GRE	0,86			C	PG	0			C
LUG	2,096			C	PG	0,798			C	VRD	0			C

Tabella 16. Differenze statisticamente significative di linalolo tra i diversi trattamenti per ogni varietà secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

	CRT(µg/L)	ERB(µg/L)	FAL(µg/L)	GAR(µg/L)	GWR(µg/L)	GRE(µg/L)	LUG(µg/L)	MLR(µg/L)	NSL(µg/L)	PG(µg/L)	RIB(µg/L)	VRD(µg/L)	VRM(µg/L)
T10	6,486 a	2,200 a	18,483 a	2,628 a	46,493 a	2,145 a	2,096 a	12,718 a	15,011 a	2,183 a	5,195 a	2,737 a	50,314 a
T40	1,088 b	0,863 b	8,093 b	0,987 b	41,661 a	0,860 b	1,149 a	2,686 b	7,753 ab	0,798 b	1,807 b	1,090 ab	26,009 a
T60	0,207 b	0,025 b	0,771 b	0,515 b	10,691 a	0,083 b	0,048 b	0,228 b	1,049 b	0,000 c	0,577 b	0,000 b	5,617 a

Tabella 17. Variazione percentuale di linalolo tra i diversi trattamenti per ogni varietà

	T10	T40	T60	Variazione % T10-T40	Variazione % T40-T60	Variazione % T10-T60
CRT	6,486 a	1,088 b	0,207 b	-83%	-81%	-97%
ERB	2,200 a	0,863 b	0,025 b	-61%	-97%	-99%
FAL	18,483 a	8,093 b	0,771 b	-56%	-90%	-96%
GAR	2,628 a	0,987 b	0,515 b	-62%	-48%	-80%
GWR	46,493 a	41,661 a	10,691 a	-10%	-74%	-77%
GRE	2,145 a	0,860 b	0,083 b	-60%	-90%	-96%
LUG	2,096 a	1,149 a	0,048 b	-45%	-96%	-98%
MLR	12,718 a	2,686 b	0,228 b	-79%	-91%	-98%
NSL	15,011 a	7,753 ab	1,049 b	-48%	-86%	-93%
PG	2,183 a	0,798 b	0,000 c	-63%	-100%	-100%
RIB	5,195 a	1,807 b	0,577 b	-65%	-68%	-89%
VRD	2,737 a	1,090 ab	0,000 b	-60%	-100%	-100%
VRM	50,314 a	26,009 a	5,617 a	-48%	-78%	-89%

In accordo con quanto descritto precedentemente, in figura 15 è possibile notare come il linalolo tende a diminuire la sua concentrazione durante i trattamenti T40 e T60 rispetto al controllo T10 in tutte le varietà.

In questo caso la varietà più ricca di linalolo è il VRM presentando una concentrazione equivalente al GWR che si attesta attorno ai 50 μg/L nel controllo T10, superando quindi la soglia di percezione (tabella 16). Anche in questo caso in quasi tutte le varietà c'erano differenze statisticamente significative sia tra il T10 e il T40, che tra il T10 e il T60 se non per le varietà più ricche di questo composto come GWR e VRM. Tra il T40 e il T60 invece tutte le varietà, se non GWR e VRM, erano senza differenza statisticamente significative (tabella 16). Un aspetto interessante è che il Vermentino abbia un contenuto medio più alto del Gewürztraminer a T10 nonostante sia quest'ultimo a mostrare un contenuto maggiore a T60. Siccome le reazioni che coinvolgono i terpeni sono tutte acido catalizzate, la diversa evoluzione potrebbe essere dovuta al fatto che i Gewürztraminer presentano un pH molto elevato e comunque più alto del Vermentino e di tutte le altre varietà (Tabella 3). La Falanghina nel T10 era la terza varietà più ricca di linalolo con concentrazioni pari a circa 18 μg/L, tuttavia a seguito del trattamento a 40°C ha visto un dimezzamento in termini di concentrazioni per arrivare a valori vicini a zero nel T60 (tabella 17). Inoltre, è possibile notare che già nel controllo e successivamente nel T40 tutte le varietà, tranne Vermentino e Gewürztraminer, presentavano valori al di sotto della soglia di odore. Alcune come PG e VRD sono arrivate ad avere concentrazione pari a 0 dimostrando che questa molecola, oltre a distinguersi in determinate varietà come Vermentino, Gewürztraminer con valori sopra le soglie di odore sia nel controllo T10 che nel T40, ed in parte anche la Falanghina solo nei vini non sottoposti alle procedure di invecchiamento simulato, caratterizza i vini giovani rispetto a quelli invecchiati.

8.1.2.1.2 Geraniolo

Un altro monoterpene tra i più presenti insieme al linalolo è il geraniolo, generalmente liberato durante la fermentazione alcolica per idrolisi enzimatica (Mateo & Jiménez, 2000b). Questo monoterpene ha una soglia di odore pari a 20 μg/L (Luzzini, 2017) con sentori floreali di ''rosa'' ed è un terpene lineare il quale generalmente caratterizza vini giovani e aromatici. Dal geraniolo si possono formare tre dioli, che successivamente possono subire ulteriori trasformazioni in hotrienolo e ossido di nerolo (Dziadas & Jeleń, 2010b).

GERANIOLO

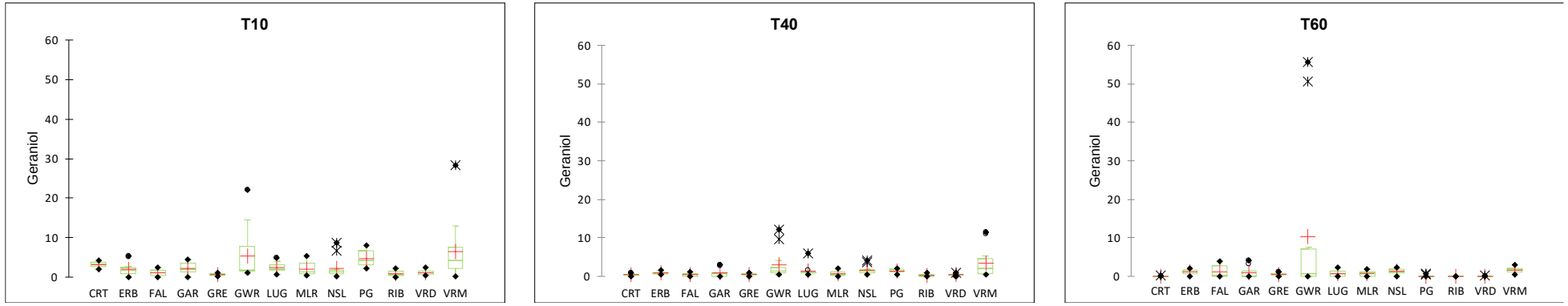


Figura 16. Contenuto di geraniolo in tutti i vini e trattamenti studiati (T10; T40; T60)

Tabella 18. Differenze significative di geraniolo tra tutte le varietà a T10, T40 e T60 secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

T10					T40					T60				
Varietà	Media	Gruppi			Varietà	Media	Gruppi			Varietà	Media	Gruppi		
VRM	6,47	A			VRM	3,531	A			GWR	10,324	A		
GWR	5,399	A	B		GWR	3,024	A	B		VRM	1,642			B
PG	4,698	A	B	C	NSL	1,647	A	B	C	NSL	1,316			B
CRT	3,175	A	B	C	PG	1,411	A	B	C	FAL	1,149			B
LUG	2,469	A	B	C	LUG	1,394	A	B	C	ERB	1,092			B
NSL	2,233	A	B	C	ERB	0,869		B	C	GAR	0,891			B
GAR	2,193	A	B	C	GAR	0,846		B	C	LUG	0,8			B
ERB	2,053		B	C	MLR	0,69			C	MLR	0,737			B
MLR	2,008		B	C	GRE	0,514			C	GRE	0,553			B
VRD	1,177		B	C	FAL	0,451			C	PG	0,092			B
FAL	1,058			C	VRD	0,447			C	VRD	0,024			B
RIB	0,899			C	CRT	0,441			C	CRT	0,016			B
GRE	0,629			C	RIB	0,292			C	RIB	0			B

Tabella 19. Differenze statisticamente significative di geraniolo tra i diversi trattamenti per ogni varietà secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

	CRT(µg/L)	ERB(µg/L)	FAL(µg/L)	GAR(µg/L)	GWR(µg/L)	GRE(µg/L)	LUG(µg/L)	MLR(µg/L)	NSL(µg/L)	PG(µg/L)	RIB(µg/L)	VRD(µg/L)	VRM(µg/L)
T10	3,175 a	2,053 a	1,058 a	2,193 a	5,399 a	0,629 a	2,469 a	2,008 a	2,233 a	4,698 a	0,899 a	1,177 a	6,470 a
T40	0,441 b	0,869 b	0,451 a	0,846 a	3,024 a	0,514 a	1,394 ab	0,690 b	1,647 a	1,411 b	0,292 b	0,447 b	3,531 a
T60	0,016 b	1,092 ab	1,148 a	0,891 a	10,323 a	0,553 a	0,800 b	0,737 b	1,316 a	0,092 c	0,000 b	0,024 c	1,642 a

Tabella 20. Variazione percentuale di geraniolo tra i diversi trattamenti per ogni varietà

	T10	T40	T60	Variazione % T10-T40	Variazione % T40-T60	Variazione % T10-T60
CRT	3,175 a	0,441 b	0,016 b	-86%	-96%	-100%
ERB	2,053 a	0,869 b	1,092 ab	-58%	26%	-47%
FAL	1,058 a	0,451 a	1,148 a	-57%	155%	+9%
GAR	2,193 a	0,846 a	0,891 a	-61%	5%	-59%
GWR	5,399 a	3,024 a	10,323 a	-44%	241%	91%
GRE	0,629 a	0,514 a	0,553 a	-18%	7%	-12%
LUG	2,469 a	1,394 ab	0,800 b	-44%	-43%	-68%
MLR	2,008 a	0,690 b	0,737 b	-66%	7%	-63%
NSL	2,233 a	1,647 a	1,316 a	-26%	-20%	-41%
PG	4,698 a	1,411 b	0,092 c	-70%	-94%	-98%
RIB	0,899 a	0,292 b	0,000 b	-68%	-100%	-100%
VRD	1,177 a	0,447 b	0,024 c	-62%	-95%	-98%
VRM	6,470 a	3,531 a	1,642 a	-45%	-54%	-75%

In figura 16 è possibile notare che anche nel caso del geraniolo, la concentrazione tende a diminuire durante i trattamenti più spinti principalmente nel T60, se non nel GWR. Questo, tuttavia, potrebbe essere dovuto ad un *outlier* com'è possibile notare nel box plot T60. Le due varietà con la concentrazione maggiore di geraniolo erano VRM e GWR nel controllo T10 arrivando al massimo a 6,5 μg/L per il VRM e di conseguenza rimanendo per entrambe le varietà sotto la soglia di percezione (tabella 19).

In questo caso tutte le varietà hanno visto un calo generale di questa molecola tra il T10 e il T40, diversa era la situazione tra il T40 e il T60 dove, alcune varietà come ERB e FAL, hanno avuto un piccolo aumento nella concertazione rimanendo in ogni caso a basse concentrazioni. Alcune varietà come PG, CRT, VRD e RIB sono arrivati a concentrazione vicine allo 0 μg/L già nel T40 e pari a 0 μg/L nel T60 (tabella 18). Anche in questo caso quindi questa molecola rappresenta sicuramente i vini giovani rispetto a quelli invecchiati anche se nel presente progetto non ha superato la soglia di odore in nessuna varietà non risultando tra i terpeni lineari principalmente presenti nel *set* di vini.

Questo andamento può essere spiegato dal fatto che i terpeni sono il bilancio di reazione di idrolisi dei precursori che li formano, nonché soggetti ad altri tipi di reazioni di idratazione, disidratazione, ciclizzazione le quali consumano determinati terpeni, lineari o ciclici per formarne altri. In questo caso i piccoli aumenti di terpeni lineari nel T60 potrebbero essere dovuti al contributo di precursori idrolizzati. Tuttavia, questo aumento è minimo rispetto al calo riscontrato nei trattamenti T40 e T60.

8.1.2.1.3 β-Citronellolo

Anche il β -Citronellolo fa parte degli alcoli monoterpenici con soglia di percezione più elevata rispetto al linanolo e al geraniolo, infatti in questo caso si tratta di 100 μg/L (Luzzini, 2017) con sentori di ''citronella''. Questo può essere un aspetto importante quando si parla di vino perché, durante la fermentazione alcolica, alcuni lieviti sono in grado di modificare il profilo terpenico producendo citronellolo a partire dal geraniolo (Ugliano et al., 2006b) (Mateo & Jiménez, 2000b). Questo passaggio è in grado di causare una perdita di aroma floreale dovuta dalla soglia più alta del citronellolo rispetto al geraniolo.

b -CITRONELLOLO

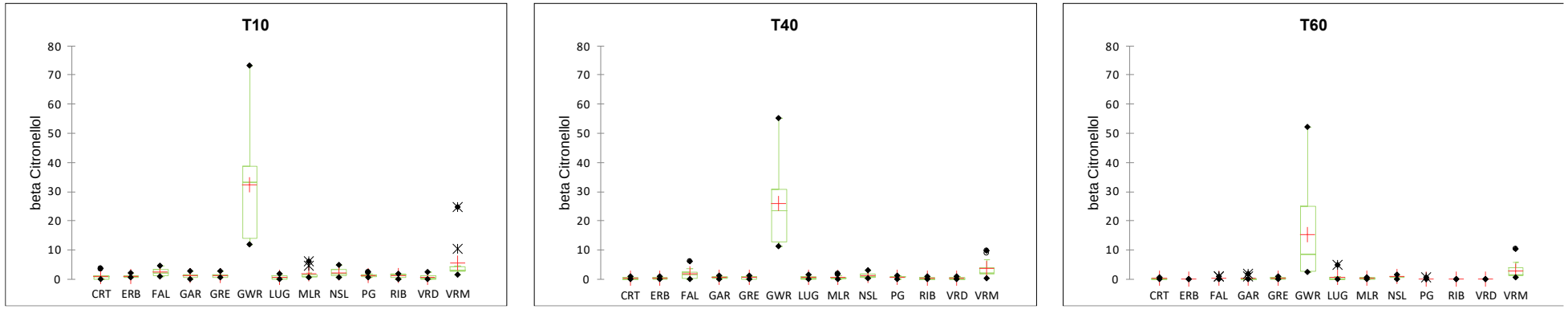


Figura 17. Contenuto di β-Citronellolo in tutti i vini e trattamenti studiati (T10; T40; T60)

Tabella 21. Differenze significative di β-Citronellolo tra tutte le varietà a T10, T40 e T60 secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

T10				T40				T60			
Varietà	Media	Gruppi		Varietà	Media	Gruppi		Varietà	Media	Gruppi	
GWR	32,228	A		GWR	25,769	A		GWR	15,295	A	
VRM	5,447		B	VRM	3,578		B	VRM	2,88		B
FAL	2,356		B	FAL	1,706		B	NSL	0,768		B
NSL	2,223		B	NSL	1,224		B	LUG	0,586		B
MLR	1,772		B	PG	0,715		B	GRE	0,393		B
PG	1,323		B	GRE	0,634		B	GAR	0,315		B
GRE	1,252		B	MLR	0,632		B	MLR	0,283		B
RIB	1,176		B	GAR	0,577		B	FAL	0,153		B
GAR	1,123		B	LUG	0,498		B	CRT	0,152		B
CRT	1,053		B	ERB	0,344		B	PG	0,062		B
ERB	0,964		B	CRT	0,25		B	ERB	0		B
LUG	0,712		B	RIB	0,232		B	RIB	0		B
VRD	0,689		B	VRD	0,232		B	VRD	0		B

Tabella 22. Differenze statisticamente significative di β-citronellolo tra i diversi trattamenti per ogni varietà secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

	CRT(µg/L)	ERB(µg/L)	FAL(µg/L)	GAR(µg/L)	GWR(µg/L)	GRE(µg/L)	LUG(µg/L)	MLR(µg/L)	NSL(µg/L)	PG(µg/L)	RIB(µg/L)	VRD(µg/L)	VRM(µg/L)
T10	1,053 a	0,964 a	2,356 a	1,123 a	32,228 a	1,252 a	0,712 a	1,772 a	2,223 a	1,323 a	1,176 a	0,689 a	5,448 a
T40	0,250 b	0,344 b	1,706 a	0,577 ab	25,769 ab	0,634 b	0,498 a	0,632 b	1,224 b	0,715 b	0,232 b	0,232 ab	3,578 a
T60	0,153 b	0,000 b	0,153 b	0,315 b	15,295 b	0,393 b	0,586 a	0,283 b	0,768 b	0,062 c	0,000 b	0,000 b	2,880 a

Tabella 23. Variazione percentuale di β-citronellolo tra i diversi trattamenti per ogni varietà

	T10	T40	T60	Variazione % T10-T40	Variazione % T40-T60	Variazione % T10-T60
CRT	1,053 a	0,250 b	0,153 b	-76%	-39%	-86%
ERB	0,964 a	0,344 b	0,000 b	-64%	-100%	-100%
FAL	2,356 a	1,706 a	0,153 b	-28%	-91%	-94%
GAR	1,123 a	0,577 ab	0,315 b	-49%	-45%	-72%
GWR	32,228 a	25,769 ab	15,295 b	-20%	-41%	-53%
GRE	1,252 a	0,634 b	0,393 b	-49%	-38%	-69%
LUG	0,712 a	0,498 a	0,586 a	-30%	18%	-18%
MLR	1,772 a	0,632 b	0,283 b	-64%	-55%	-84%
NSL	2,223 a	1,224 b	0,768 b	-45%	-37%	-65%
PG	1,323 a	0,715 b	0,062 c	-46%	-91%	-95%
RIB	1,176 a	0,232 b	0,000 b	-80%	-100%	-100%
VRD	0,689 a	0,232 ab	0,000 b	-66%	-100%	-100%
VRM	5,448 a	3,578 a	2,880 a	-34%	-20%	-47%

Com'è possibile notare in figura 17 anche in questo caso l'andamento della concentrazione del β-Citronellolo cala a seconda dei trattamenti, nel T60 questa molecola è inferiore rispetto al controllo T10 ma anche al T40.
Anche in questo caso, come in tutti gli altri terpeni lineari finora descritti, il GWR si conferma essere la varietà con la concentrazione più elevata di questa molecola, con una media di 32 μg/L nel T10, arrivando tuttavia in alcuni campioni a più di 70 μg/L rimanendo tuttavia sotto la soglia di odore. La stessa varietà sia nel T40 che successivamente nel T60 tende a diminuire fino ad arrivare ad una media di 15 μg/L nel trattamento più spinto. La varietà che segue il GWR, come per gli altri terpeni, è il VRM con concentrazioni che si attestano a circa 5 μg/L nel controllo T10, diminuiscono a 3,5 μg/L nel T40 arrivando a superare di poco 2 μg/L nel T60. Alcune varietà come PG, RIB E VRD arrivano a 0 μg/L nel T60 (tabella 23).
Per tutte le varietà, le concentrazioni trovate nei trattamenti rimanevano sotto alla soglia di odore. Si potrebbe ipotizzare che, non avendo trovato concentrazioni piuttosto elevate di geraniolo, il lievito abbia trasformato questa molecola in β-Citronellolo diminuendo l'aroma floreale in vino.

Quello che è emerso per quanto riguarda il comportamento ricorrente della somma dei terpeni lineari analizzati in questo studio, vedeva una concentrazione maggiore nel controllo T10, la quale tendeva a diminuire nel T40 e abbassarsi soprattutto arrivando anche a 0 nel T60. Questo è spiegato dal fatto che, come sopradescritto, i terpeni lineari caratterizzano i vini giovani e sono soggetti a reazioni di idratazione, disidratazione, ciclizzazione le quali consumano determinati terpeni, lineari o ciclici per formarne altri oltre ad altre reazioni che dipendono dalle scelte enologiche applicate, dal pH dei vini nonché a dalle temperature di affinamento e conservazione. Le varietà principalmente caratterizzate dalla somma di questi composi, ma anche valutando singolarmente il linalolo nonché il geraniolo ed il β-Citronellolo, erano il Gewürztraminer, il Vermentino e la Falanghina. Il Vermentino, nel caso del linalolo e del geraniolo superava addirittura le concentrazioni presenti nel Gewürztraminer nel T10 confermando che i terpeni lineari possono essere considerati dei *markers* di vini giovani prodotti con la varietà Vermentino, Falanghina e Gewürztraminer.

8.1.2.2 I Terpeni ciclici

I terpeni ciclici sono molecole che si formano a partire dai terpeni lineari a seguito di reazioni che avvengono in ambiente acido durate il periodo di affinamento ed invecchiamento del vino. Questi composti sono meno volatili dei precedenti per la loro conformazione e di conseguenza le soglie di odore sono più elevate (Mateo & Jiménez, 2000b). Alcuni di questi composti hanno

un ruolo chiave nella formazione di terpeni biciclici e nell'aroma ''balsamico'' in vini invecchiati (Fariña et al., 2005b).

TERPENI CICLICI

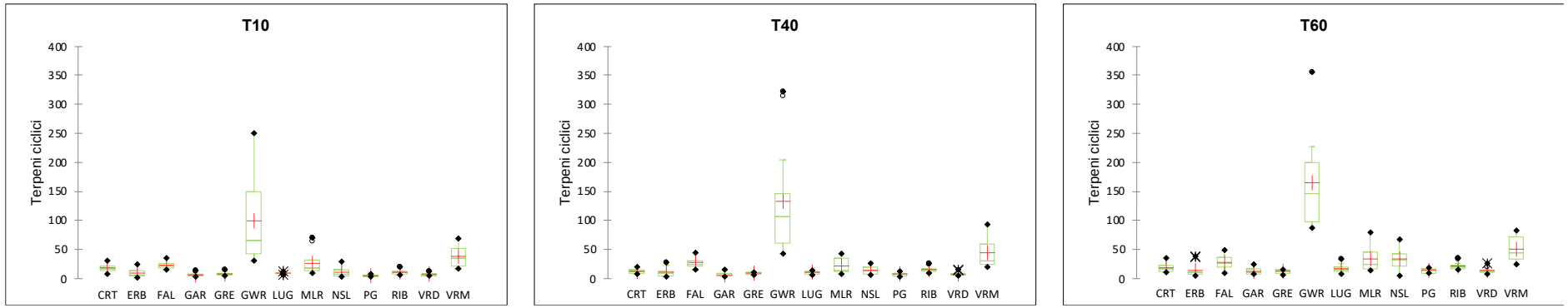


Figura 18. Contenuto di terpeni ciclici in tutti i vini e trattamenti studiati (T10; T40; T60)

Tabella 24. Differenze significative dei terpeni ciclici tra tutte le varietà a T10, T40 e T60 secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (a =0.05)

T10				T40				T60			
Varietà	Media	Gruppi		Varietà	Media	Gruppi		Varietà	Media	Gruppi	
GWR	99,157	A		GWR	132,985	A		GWR	163,998	A	
VRM	38,642	B		VRM	44,901	B		VRM	50,311	B	
MLR	26,3	B	C	FAL	26,869	B		MLR	33,412	B	C
FAL	22,764	B	C	MLR	20,599	B		NSL	33,357	B	C
CRT	17,626	B	C	RIB	15,322	B		FAL	27,232	B	C
NSL	10,822	B	C	NSL	14,283	B		RIB	21,861	B	C
RIB	10,762	B	C	CRT	12,228	B		CRT	18,943	B	C
ERB	9	B	C	ERB	10,409	B		LUG	17,029	B	C
LUG	8,732	B	C	LUG	9,996	B		ERB	13,715		C
GRE	8,241	B	C	GRE	8,384	B		PG	13,704		C
VRD	6,938	B	C	VRD	7,853	B		VRD	13,203		C
GAR	6,6	B	C	PG	7,177	B		GAR	12,523		C
PG	4,774		C	GAR	6,708	B		GRE	11,853		C

Tabella 25. Differenze statisticamente significative dei terpeni ciclici tra i diversi trattamenti per ogni varietà secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

CRT(µg/L)	ERB(µg/L)	FAL(µg/L)	GAR(µg/L)	GRE(µg/L)	GWR(µg/L)	LUG(µg/L)	MLR(µg/L)	NSL(µg/L)	PG(µg/L)	RIB(µg/L)	VRD(µg/L)	VRM(µg/L)
17,626 a	9,000 a	22,764 a	6,600 b	8,241 b	99,157 a	8,733 b	26,300 a	10,822 b	4,774 b	10,762 b	6,938 b	38,642 a
12,228 a	10,409 a	26,869 a	6,708 b	8,384 b	132,985 a	9,996 b	20,599 a	14,283 b	7,177 b	15,322 b	7,853 b	44,901 a
18,943 a	13,715 a	27,232 a	12,523 a	11,853 a	163,999 a	17,029 a	33,412 a	33,357 a	13,704 a	21,860 a	13,203 a	50,311 a

Tabella 26. Variazione percentuale dei terpeni ciclici tra i diversi trattamenti per ogni varietà

	T10	T40	T60	Variazione % T10-T40	Variazione % T40-T60	Variazione % T10-T60
CRT	17,626 a	12,228 a	18,943 a	-31%	55%	7%
ERB	9,000 a	10,409 a	13,715 a	16%	32%	52%
FAL	22,764 a	26,869 a	27,232 a	18%	1%	20%
GAR	6,600 b	6,708 b	12,523 a	2%	87%	90%
GRE	8,241 b	8,384 b	11,853 a	2%	41%	44%
GWR	99,157 a	132,985 a	163,999 a	34%	23%	65%
LUG	8,733 b	9,996 b	17,029 a	14%	70%	95%
MLR	26,300 a	20,599 a	33,412 a	-22%	62%	27%
NSL	10,822 b	14,283 b	33,357 a	32%	134%	208%
PG	4,774 b	7,177 b	13,704 a	50%	91%	187%
RIB	10,762 b	15,322 b	21,860 a	42%	43%	103%
VRD	6,938 b	7,853 b	13,203 a	13%	68%	90%
VRM	38,642 a	44,901 a	50,311 a	16%	12%	30%

Per quanto riguarda i terpeni ciclici nelle varietà dei campioni di vino analizzati è possibile notare un andamento opposto rispetto ai terpeni lineari. In questo caso infatti, le concentrazioni di questi composti tendono ad aumentare durante l'invecchiamento. È possibile notare come già nel T40 c'è un aumento complessivo che si afferma nel T60 (figura 18).

Nella tabella 25 tutte le varietà non presentano differenze significative tra il T10 e il T40 dimostrando che probabilmente servono invecchiamenti più prolungati e temperature più elevate per il riarrangiamento e quindi la formazione di concentrazioni maggiori di questi composti. Alcune varietà non presentano differenze statisticamente significative tra nessuno dei trattamenti come CRT, ERB, FAL, GWR, MLR e VRM, mentre altre le presentano tra il T40 e il T60 come nel caso di GAR, GRE, LUG, NSL, PG, RIB e VRD, probabilmente perché il trattamento più spinto aumenta maggiormente la concentrazione di queste molecole.

Anche in questo caso le varietà principalmente ricche di terpeni ciclici si dimostrano essere prima di tutto il GWR con circa 100 μg/L nel T10 per arrivare a più di 132 μg/L nel T40 e 160 μg/L nel T60. Successivamente il VRM, come ci si aspettava visto la concentrazione di terpeni lineari presente, nel controllo T10 presentava valori vicino a 38 μg/L, nel T40 44 μg/L e infine circa 50 μg/L nel T60. Al terzo posto per concentrazione c'erano FAL e MLR nel T10 e nel T40 con valori simili attorno ai 25 μg/L variando di poco nel T40 e arrivando a circa 33 μg/L per il MLR e 27 μg/L nel T60. Nonostante il MLR non fosse tra le più ricche di terpeni lineari, in questo caso era tra le prime quattro per contrazione di terpeni ciclici (tabella 25).

Tra le varietà che hanno avuto un aumento più elevato di questi composti c'è la NSL, la quale pur partendo da circa 10 μg/L come altre varietà nel controllo, ha raggiunto valori di circa 14 μg/L nel T40 e sopra i 33 μg/L nel T60, pari al Muller, il quale però nel T10 partiva da più di 26 μg/L. Infine, il PG era la varietà con la più bassa concentrazione di terpeni ciclici nel T10 ma è risultata avere concentrazioni simili a tante altre sia nel T40 che nel T60 con una media di 11 μg/L (tabella 24).

8.1.2.2.1 α-terpineolo

L'α-terpineolo è un terpene ciclico con sentori di ''mughetto'' che presenta soglie di odore più elevate rispetto ai terpeni lineari, le quali si attestano a 250 μg/L (Luzzini, 2017). Sembrerebbe essere un terpene ciclico che caratterizza i vini invecchiati rispetto a quelli giovani, infatti, a seguito del raggiungimento di un equilibrio da parte di alcuni terpeni lineari come linalolo, geraniolo e nerolo, può essere prodotto α-terpineolo e successivamente l'1,8-terpina e l'1,8-Cineolo grazie alla temperatura e all'ambiente acido del vino (Fariña et al., 2005b) (Slaghenaufi & Ugliano, 2018).

a -TERPINEOLO

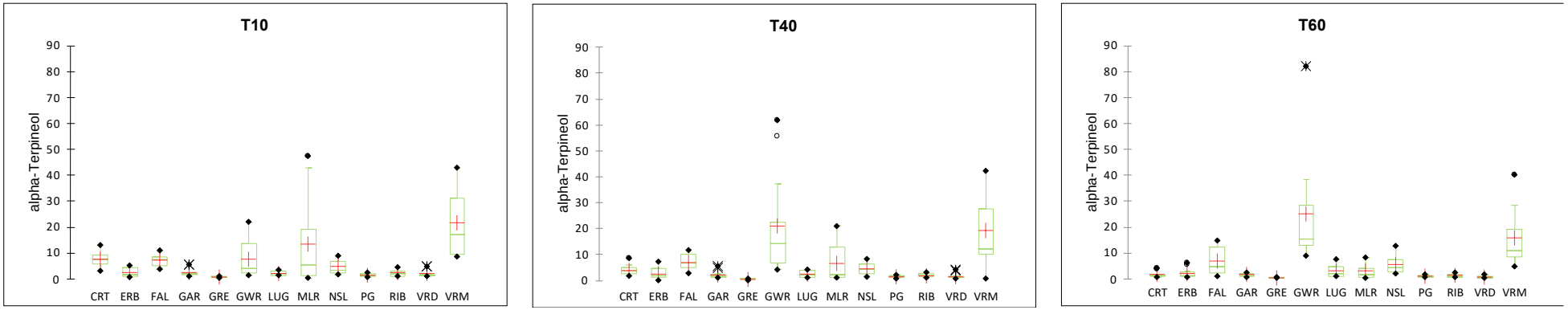


Figura 19. Contenuto di α-terpineolo in tutti i vini e trattamenti studiati (T10; T40; T60)

Tabella 27. Differenze significative di α-terpineolo tra tutte le varietà a T10, T40 e T60 secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

T10					T40				T60				
Varietà	Media	Gruppi			Varietà	Media	Gruppi		Varietà	Media	Gruppi		
VRM	21,473	A			GWR	20,973	A		GWR	24,955	A		
MLR	13,158	A	B		VRM	19,351	A		VRM	15,624		B	
CRT	7,529		B	C	FAL	7,189		B	FAL	6,66		B	C
GWR	7,327		B	C	MLR	6,703		B	NSL	5,311			C
FAL	6,983		B	C	NSL	4,472		B	LUG	2,888			C
NSL	4,617		B	C	CRT	3,997		B	MLR	2,863			C
ERB	2,387			C	ERB	2,707		B	ERB	2,129			C
GAR	2,349			C	LUG	2,522		B	CRT	1,573			C
RIB	2,247			C	GAR	2,166		B	GAR	1,508			C
LUG	2,147			C	RIB	2,049		B	RIB	1,152			C
VRD	1,832			C	VRD	1,705		B	PG	1,042			C
PG	1,441			C	PG	1,551		B	VRD	0,698			C
GRE	0,656			C	GRE	0,566		B	GRE	0,413			C

Tabella 28. Differenze statisticamente significative di alfa-terpineolo tra i diversi trattamenti per ogni varietà secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

	CRT(µg/L)	ERB(µg/L)	FAL(µg/L)	GAR(µg/L)	GWR(µg/L)	GRE(µg/L)	LUG(µg/L)	MLR(µg/L)	NSL(µg/L)	PG(µg/L)	RIB(µg/L)	VRD(µg/L)	VRM(µg/L)
T10	7,529 a	2,387 a	6,983 a	2,349 a	7,327 b	0,656 a	2,147 a	13,158 a	4,617 a	1,441 ab	2,247 a	1,832 a	21,473 a
T40	3,997 b	2,707 a	7,189 a	2,166 a	20,973 ab	0,566 ab	2,522 a	6,703 a	4,472 a	1,551 a	2,049 ab	1,705 ab	19,351 a
T60	1,573 c	2,129 a	6,660 a	1,508 a	24,955 a	0,413 b	2,888 a	2,863 a	5,311 a	1,042 b	1,152 b	0,698 b	15,624 a

Tabella 29. Variazione percentuale di alfa-terpineolo tra i diversi trattamenti per ogni varietà

	T10	T40	T60	Variazione % T10-T40	Variazione % T40-T60	Variazione % T10-T60
CRT	7,529 a	3,997 b	1,573 c	-47%	-61%	-79%
ERB	2,387 a	2,707 a	2,129 a	13%	-21%	-11%
FAL	6,983 a	7,189 a	6,660 a	3%	-7%	-5%
GAR	2,349 a	2,166 a	1,508 a	-8%	-30%	-36%
GWR	7,327 b	20,973 ab	24,955 a	186%	19%	241%
GRE	0,656 a	0,566 ab	0,413 b	-14%	-27%	-37%
LUG	2,147 a	2,522 a	2,888 a	17%	15%	35%
MLR	13,158 a	6,703 a	2,863 a	-49%	-57%	-78%
NSL	4,617 a	4,472 a	5,311 a	-3%	19%	15%
PG	1,441 ab	1,551 a	1,042 b	8%	-33%	-28%
RIB	2,247 a	2,049 ab	1,152 b	-9%	-44%	-49%
VRD	1,832 a	1,705 ab	0,698 b	-7%	-59%	-62%
VRM	21,473 a	19,351 a	15,624 a	-10%	-19%	-27%

L'andamento dell'α-terpineolo nei campioni di vini studiati non sembrerebbe seguire un andamento simile per tutte le varietà se non che solo in parte per GWR, GRE, RIB e VRD (figura 19). Nella tabella 28 è possibile notare come ERB, FAL, GAR, LUG, MLR, NSL e VRM non hanno presentato differenze statisticamente significative tra nessuno dei trattamenti. Differentemente tutte le altre le hanno presentante tra tutti i diversi trattamenti, in particolare tra queste il GWR è la seconda varietà per maggiore concentrazione di questo terpene sia nel T40 che nel T60 con concentrazioni sopra i 24 μg/L, ma non nel T10 il quale partiva da valori pari a 7 μg/L. Le due varietà che avevano concentrazioni più elevate presenti già nel T10 erano VRM con 20 μg/L e il MLR con 13 μg/L. Sia nel T40 che nel T60 le concentrazioni nel VRM rimanevano inferiori rispetto al GWR. Le due varietà con la minor concentrazione in tutti i trattamenti erano il GRE e il VRD non superando 1μg/L (tabella 27). Le stesse varietà erano quelle che presentavano minor concentrazioni di terpeni lineari rispetto alle altre.

8.1.2.2.2 Terpinen-4-olo

Anche il terpinen-4-olo è un terpene ciclico che caratterizza i vini invecchiati rispetto ai vini giovani e sembrerebbe essere coinvolto nella formazione del terpene biciclico 1,4-Cineolo (Fariña et al., 2005b) (Slaghenaufi & Ugliano, 2018).

TERPINEN-4-OLO

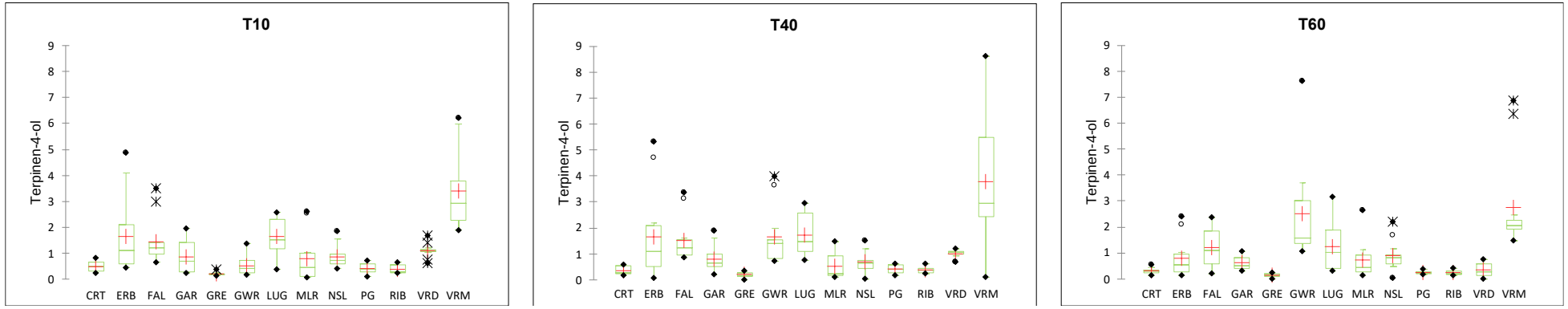


Figura 20. Contenuto di terpinen-4-olo in tutti i vini e trattamenti studiati (T10; T40; T60)

Tabella 30. Differenze significative di terpinen-4-olo tra tutte le varietà a T10, T40 e T60 secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

T10						T40						T60			
Varietà	Media	Gruppi				Varietà	Media	Gruppi				Varietà	Media	Gruppi	
VRM	3,412	A				VRM	3,767	A				VRM	2,739	A	
ERB	1,658		B			LUG	1,718		B			GWR	2,51	A	
LUG	1,658		B			ERB	1,636		B	C		LUG	1,245		B
FAL	1,464		B	C		GWR	1,63		B	C		FAL	1,195		B
VRD	1,108		B	C	D	FAL	1,506		B	C	D	NSL	0,892		B
GAR	0,876		B	C	D	VRD	1,005		B	C	D	ERB	0,774		B
NSL	0,865		B	C	D	GAR	0,795		B	C	D	MLR	0,702		B
MLR	0,808		B	C	D	NSL	0,669		B	C	D	GAR	0,594		B
GWR	0,537			C	D	MLR	0,498		B	C	D	VRD	0,352		B
CRT	0,486			C	D	PG	0,407		B	C	D	CRT	0,299		B
PG	0,425			C	D	RIB	0,383			C	D	PG	0,236		B
RIB	0,381				D	CRT	0,341			C	D	RIB	0,234		B
GRE	0,203				D	GRE	0,188				D	GRE	0,134		B

Tabella 31. Differenze statisticamente significative di terpinen-4-olo tra i diversi trattamenti per ogni varietà secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

	CRT(µg/L)	ERB(µg/L)	FAL(µg/L)	GAR(µg/L)	GWR(µg/L)	GRE(µg/L)	LUG(µg/L)	MLR(µg/L)	NSL(µg/L)	PG(µg/L)	RIB(µg/L)	VRD(µg/L)	VRM(µg/L)
T10	0,486 a	1,658 a	1,464 a	0,876 a	0,537 b	0,203 a	1,658 a	0,808 a	0,865 a	0,425 a	0,381 a	1,108 a	3,412 a
T40	0,341 ab	1,636 a	1,506 a	0,795 a	1,630 ab	0,188 a	1,718 a	0,498 a	0,669 a	0,407 a	0,383 a	1,005 a	3,768 a
T60	0,299 b	0,774 a	1,195 a	0,594 a	2,511 a	0,134 a	1,245 a	0,702 a	0,892 a	0,236 b	0,235 b	0,352 b	2,739 a

Tabella 32. Variazione percentuale di terpinen-4-olo tra i diversi trattamenti per ogni varietà

	T10	T40	T60	Variazione % T10-T40	Variazione % T40-T60	Variazione % T10-T60
CRT	0,486 a	0,341 ab	0,299 b	-30%	-12%	-38%
ERB	1,658 a	1,636 a	0,774 a	-1%	-53%	-53%
FAL	1,464 a	1,506 a	1,195 a	3%	-21%	-18%
GAR	0,876 a	0,795 a	0,594 a	-9%	-25%	-32%
GWR	0,537 b	1,630 ab	2,511 a	204%	54%	368%
GRE	0,203 a	0,188 a	0,134 a	-8%	-28%	-34%
LUG	1,658 a	1,718 a	1,245 a	4%	-28%	-25%
MLR	0,808 a	0,498 a	0,702 a	-38%	41%	-13%
NSL	0,865 a	0,669 a	0,892 a	-23%	33%	3%
PG	0,425 a	0,407 a	0,236 b	-4%	-42%	-45%
RIB	0,381 a	0,383 a	0,235 b	1%	-39%	-38%
VRD	1,108 a	1,005 a	0,352 b	-9%	-65%	-68%
VRM	3,412 a	3,768 a	2,739 a	10%	-27%	-20%

Com'è possibile notare in figura 20 anche l'andamento di questa molecola sembrerebbe non seguire un andamento omogeneo, ma specifico per ogni varietà. Probabilmente anche in base alle concentrazioni e tipologie di terpeni lineari nei campioni.

Osservando la tabella 31 si nota come la maggior parte delle varietà non presenta differenze statisticamente significative sia tra il controllo e i trattamenti, che tra i due invecchiamenti simulati. VRD, RIB, PG, GWR e CRT sono le varietà che hanno dimostrato differenze sia tra T40 e T60, che tra T10 e T60. In particolare, la varietà che si è distinta per concentrazioni più elevate in tutti i trattamenti era il VRM con concentrazione superiori a 3 μg/L nel T10 e nel T40 per poi abbassarsi leggermente a poco più di 2 μg/L nel T60. Al contrario il GWR partiva nel T10 con 0,5 μg/L per poi arrivare a raddoppiare la sua concentrazione nel T40 e addirittura quadruplicarla tra il T10 e il T60 dimostrandosi la varietà che ha accumulato maggiormente il Terpinen-4-olo posizionandosi al secondo posto per concentrazione nel T60. L'unica altra varietà che è rimasta più o meno stabile in termini di concentrazione era la NSL la quale ha avuto un +3% tra il T10 e il T60 mantenendo una media sugli 0,8 μg/L. Tutte le altre varietà hanno avuto un calo di Terpinen-4-olo tra T10 e T60 dimostrando che probabilmente la temperatura è stata forse un fattore determinante (tabella 32). Infine, le varietà che si distinguevano per una concentrazione minore erano anche in questo caso il GRE e la FAL, che invece si era distinta concentrazioni più elevate della somma di terpeni ciclici.

8.1.2.3 I Terpeni biciclici

I terpeni biciclici sono composti che si formano durante l'invecchiamento del vino a partire da alcuni terpeni lineari, i quali formano i terpeni ciclici e successivamente i biciclici con soglie di odore inferiore rispetto ai precedenti (Fariña et al., 2005b). La loro concentrazione in vino, oltre a dipendere dal pH, dalla temperatura e dal tempo di affinamento, dipende anche dalla varietà con cui è prodotto un vino. Alcuni vini invecchiati sono stati associati a note non così riconoscibili nei vini giovani, caratterizzati invece da aromi ''floreali''. Da Slaghenaufi & Ugliano, 2018 è stato dimostrato che, nei vini della Valpolicella, i composti che potenzialmente contribuiscono alla categoria dell'odore descritta in vini invecchiati come ''balsamico'', contengono note di resina, eucalipto e fieno. I terpeni biciclici si accumulano nel tempo per reazioni in ambiente acido e possono essere considerati dei *markers* dei vini che vengono sottoposti all'invecchiamento. Nello specifico in figura è possibile osservare un'ipotetica via di formazione dell'1,4-cineolo e dell'1,8-cineolo a partire da terpeni lineari come nerolo, geraniolo e linalolo i quali quando raggiungono l'equilibro formano l'α-terpineolo che, in ambiente acido, viene trasformato a sua volta in 1,8-cineolo. Per quanto riguarda la formazione dell'1,4-cineolo, a seguito della formazione di α-terpineolo a seguito di reazioni di idratazione,

può formare terpinen-4-olo, oltre ad altre molecole, per arrivare infine alla formazione di 1,4-cineolo. È rilevante il fatto che questi terpeni biciclici possano in parte dipendere dalla concentrazione di terpeni lineari presenti in vino e in parte anche dai terpeni ciclici che si formano generalmente durante l'invecchiamento in ambiente acido. Sia l'1,4-cineolo che 1,8-cineolo hanno soglie di odore nettamente inferiori ai terpeni ciclici e di conseguenza un impatto maggiore sull'aroma del vino.

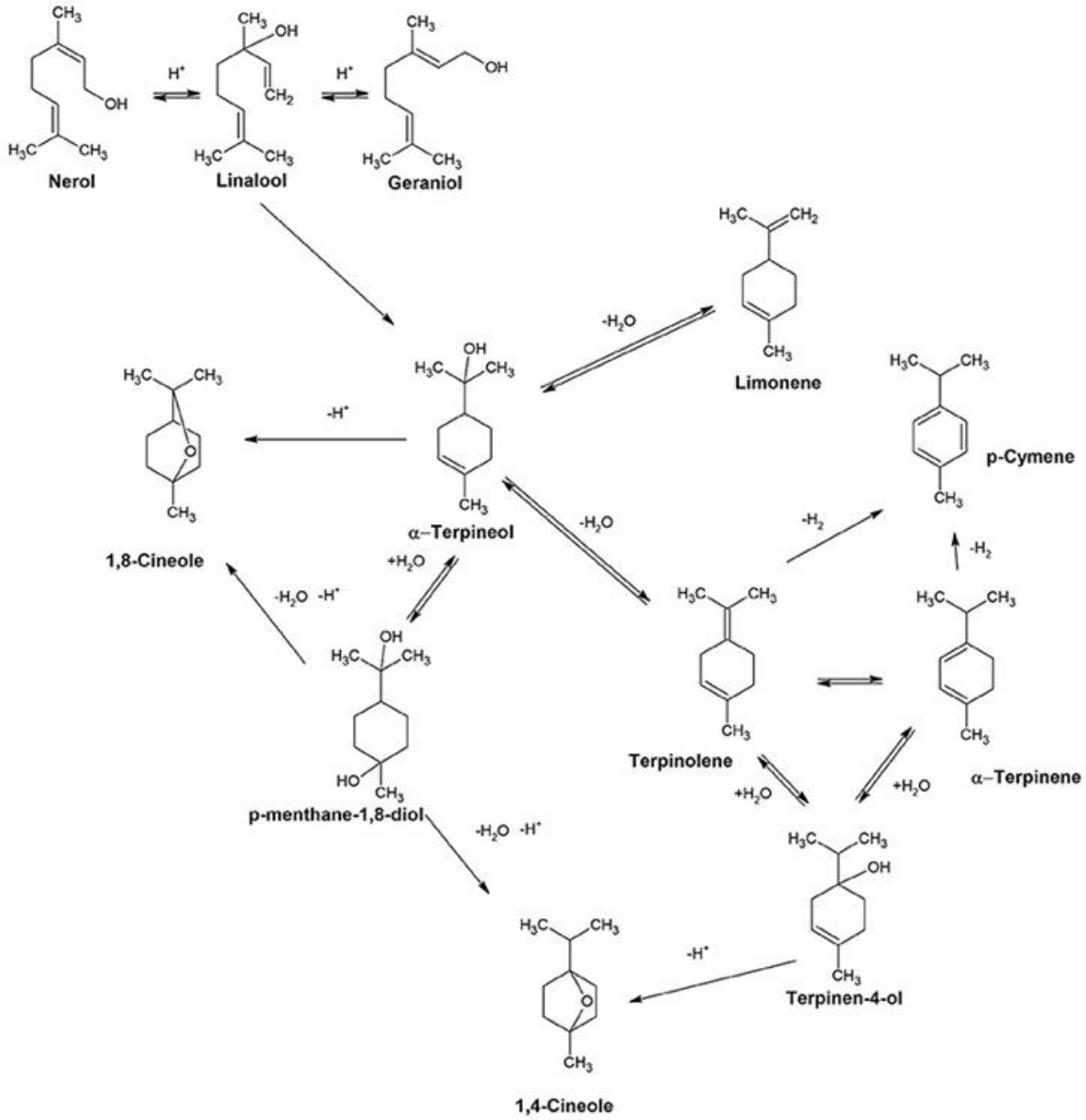


Figura 21. Proposte reazioni catalizzate da acidi che coinvolgono i terpenoidi durante l'invecchiamento (Slaghenaufi & Ugliano, 2018)

TERPENI BICICLICI

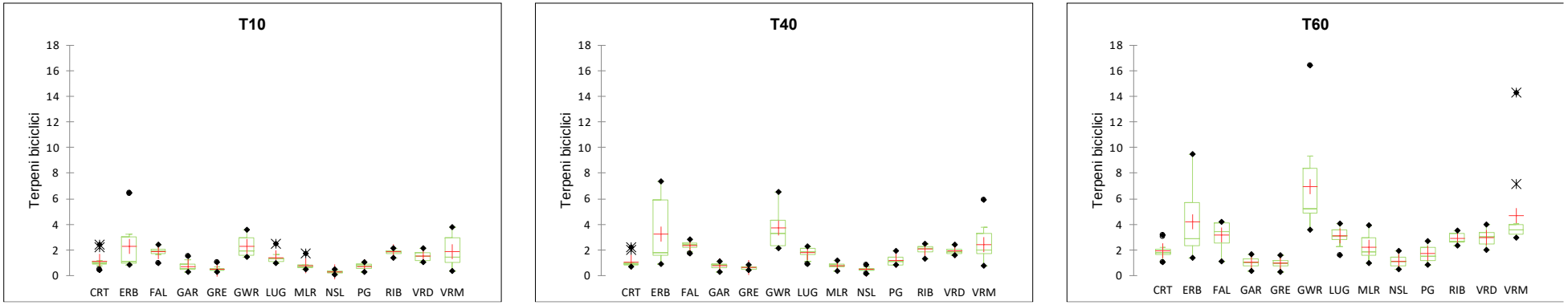


Figura 22. Contenuto di terpeni ciclici in tutti i vini e trattamenti studiati (T10; T40; T60)

Tabella 33. Differenze significative di terpeni biciclici tra tutte le varietà a T10, T40 e T60 secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

T10							T40								T60					
Varietà	Media	Gruppi					Varietà	Media	Gruppi						Varietà	Media	Gruppi			Varietà
ERB	2,257	A					GWR	3,681	A						GWR	6,925	A			
GWR	2,245	A					ERB	3,229	A	B					VRM	4,655	A	B		
FAL	1,868	A	B				VRM	2,413	A	B	C				ERB	4,188		B	C	
RIB	1,825	A	B				FAL	2,331		B	C	D			FAL	3,152		B	C	D
VRM	1,822	A	B	C			RIB	2,075		B	C	D	E		LUG	3,075		B	C	D
VRD	1,511	A	B	C	D		VRD	1,89			C	D	E	F	VRD	2,968		B	C	D
LUG	1,348	A	B	C	D		LUG	1,787			C	D	E	F	RIB	2,874		B	C	D
CRT	1,105		B	C	D	E	PG	1,173			C	D	E	F	G	MLR	2,185			C	D
MLR	0,762			C	D	E	CRT	1,058				D	E	F	G	CRT	1,93			C	D
PG	0,702				D	E	MLR	0,764					E	F	G	PG	1,68				D
GAR	0,696				D	E	GAR	0,735						F	G	NSL	1,125				D
GRE	0,503				D	E	GRE	0,582						F	G	GAR	1,023				D
NSL	0,272					E	NSL	0,472							G	GRE	0,935				D

Tabella 34. Differenze statisticamente significative di terpeni biciclici tra i diversi trattamenti per ogni varietà secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

	CRT(µg/L)	ERB(µg/L)	FAL(µg/L)	GAR(µg/L)	GRE(µg/L)	GWR(µg/L)	LUG(µg/L)	MLR(µg/L)	NSL(µg/L)	PG(µg/L)	RIB(µg/L)	VRD(µg/L)	VRM(µg/L)
T10	1,105 b	2,257 a	1,868 b	0,696 a	0,503 b	2,245 b	1,348 b	0,762 b	0,272 b	0,702 c	1,825 b	1,511 b	1,822 b
T40	1,058 b	3,229 a	2,333 b	0,735 a	0,582 b	3,681 b	1,787 b	0,764 b	0,472 b	1,173 b	2,075 b	1,890 b	2,413 b
T60	1,930 a	4,188 a	3,152 a	1,022 a	0,934 a	6,925 a	3,075 a	2,186 a	1,125 a	1,679 a	2,873 a	2,967 a	4,655 a

Tabella 35. Variazione percentuale di terpeni biciclici tra i diversi trattamenti per ogni varietà

	T10	T40	T60	Variazione % T10-T40	Variazione % T40-T60	Variazione % T10-T60
CRT	1,105 b	1,058 b	1,930 a	-4%	83%	75%
ERB	2,257 a	3,229 a	4,188 a	43%	30%	86%
FAL	1,868 b	2,333 b	3,152 a	25%	35%	69%
GAR	0,696 a	0,735 a	1,022 a	6%	39%	47%
GRE	0,503 b	0,582 b	0,934 a	16%	61%	86%
GWR	2,245 b	3,681 b	6,925 a	64%	88%	208%
LUG	1,348 b	1,787 b	3,075 a	33%	72%	128%
MLR	0,762 b	0,764 b	2,186 a	0%	186%	187%
NSL	0,272 b	0,472 b	1,125 a	74%	138%	314%
PG	0,702 c	1,173 b	1,679 a	67%	43%	139%
RIB	1,825 b	2,075 b	2,873 a	14%	38%	57%
VRD	1,511 b	1,890 b	2,967 a	25%	57%	96%
VRM	1,822 b	2,413 b	4,655 a	32%	93%	155%

Per il presente progetto di studio è stato interessante indagare l'andamento dei terpeni biciclici in relazione all'invecchiamento nonché la presenza di comportamenti varietali di accumulo di queste molecole.

A supporto di quanto sopra descritto, già dai box plot in figura 22 è possibile notare un aumento complessivo della somma dei terpeni biciclici marcata nel T60 rispetto al controllo T10 e al T40, confermando quindi che l'invecchiamento, principalmente quello più spinto, ha un'influenza sull'accumulo di queste molecole.

Nella tabella 33 si nota come parecchie varietà caratterizzano il T10 per concentrazioni più elevate come ERB e GWR nonché FAL, RIB, VRM, VRD, LUG formando un gruppo non così definito. Nel T40 le varietà che caratterizzano questo trattamento diminuiscono a tre e sono GWR, ERB e VRM; le altre sono più disperse e caratterizzano piccoli gruppi per concentrazioni simili. Nel T60 le due varietà principali diventano solo GWR e VRM e le altre varietà formano tre gruppi non ben definiti. Questo risultato, considerando alcuni terpeni ciclici precursori dei biclici, può essere relazionato al fatto che effettivamente le prime varietà per concentrazione di terpeni ciclici nel controllo erano le medesime, GWR e VRM. Tuttavia, la terza varietà per concentrazione era il MLR il quale, per quanto riguarda i terpeni bicicli, si attesta su basse concentrazioni.

Nella tabella 34 è possibile notare che tutte le varietà sono senza differenze statisticamente significative tra il T10 e il T40, mentre le presentano per tutte le restanti varietà sia tra il T40 e il T60, che tra il T10 e il T60. Diversa è la situazione nel controllo T10 dove le due varietà con concertazioni più elevate di terpeni biciclici nel T10 erano ERB e GWR con valori medi attorno ai 2,5 μg/L, seguite dalla Falanghina. Nel T40 la prima varietà per concentrazione era il GWR con circa 3 μg/L e l'ERB con valori simili seguite dal VRM il quale dimostra un aumento di questi terpeni durante l'invecchiamento e subito dopo FAL. Nel trattamento più spinto la prima varietà per concentrazione risultava essere GWR, seguito da VRM, ERB, FAL e LUG con concentrazione da più di 6 μg/L ad un minimo di circa 3 μg/L (tabella 34). In questo caso è interessante notare come l'Erbaluce, pur non essendo tra le varietà con concentrazioni più elevate né di terpeni lineari né ciclici con valori attorno a 8/9 μg/L per entrambe le classi di molecole. Questo accumulo, che si manifesta più marcato in alcuni campioni di ERB, potrebbe essere in parte dovuto alla presenza di precursori diversi nonché al luogo di coltivazione, alle pratiche viticole ed enologiche applicate. Le varietà con concentrazioni inferiori di queste molecole nel T10 erano PG e NSL con valori leggermente superiori a 0 μg/L. Le stesse varietà, insieme alla GAR, erano quelle con concentrazioni inferiori anche nel T60. Come visto in precedenza la NSL, pur avendo concentrazioni basse di queste molecole, e rimanendo tali anche nei trattamenti A 40°C e 60°C, è stata la varietà che ha accumulato più velocemente le molecole

in oggetto di studio. Lo stesso comportamento si è notato in precedenza per questa varietà per le altre molecole studiate.

In accordo con quanto descritto nei terpeni ciclici, la concentrazione di questi dovrebbe essere determinante nella concentrazione dei terpeni biciclici e infatti le varietà che erano più ricche di ciclici, come Gewürztraminer e Vermentino, si sono confermate essere anche quelle con valori più elevati di biciclici. Anche la Falanghina, la quale si è confermata essere subito dopo l'ERB per concentrazione, ha seguito un accumulo al GWR e al VRM di questi composti a partire da concentrazioni di terpeni ciclici non così differenti.

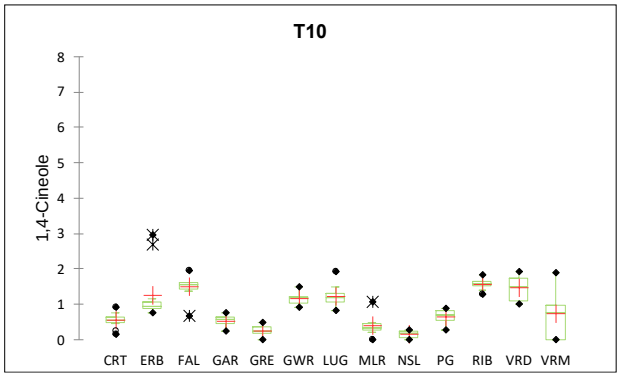
8.1.2.3.1 1,4-Cineolo

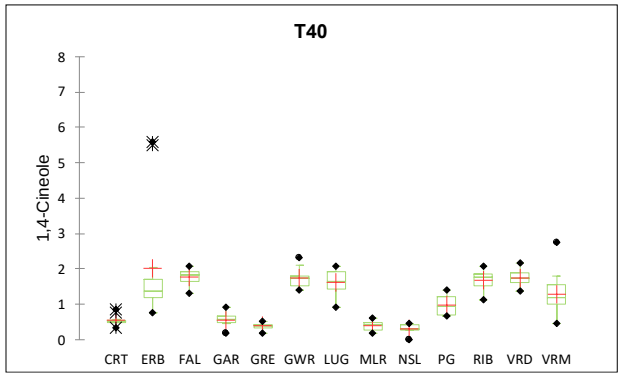
1,4-Cineolo è un terpene biciclico con soglia di odore in vino pari a 0,63 μg/L (Luzzini, 2017), caratterizzato da aromi di ''erbe essiccate'', ''fieno'' e ''ribes nero'' nel vino (Slaghenaufi & Ugliano, 2018).

Slaghenaufi & Ugliano, 2018 hanno descritto che le concentrazioni di questa molecola potrebbero essere correlate ad alcuni terpeni lineari in vino come linalolo, geraniolo e nerolo i quali dopo aver raggiunto l'equilibrio, formano l'α-terpineolo e successivamente terpinen-4-olo. A conferma di ciò all'aggiunta di terpinen-4-olo di sintesi nel vino veniva generato maggiormente 1,4-cineolo durante l'invecchiamento. Si potrebbe ipotizzare quindi una correlazione che implica una serie di reazioni a cascata a partire dai terpeni lineari fino ad arrivare ai terpeni biciclici.

Inoltre, i dati riportati da Slaghenaufi et al., 2022 indicano una forte correlazione tra il terpinen-1-olo e l'1,4-cineolo, suggerendo l'esistenza di un meccanismo di reazione mediato da un carbocatione che porta alla formazione del terpene biciclico (Slaghenaufi et al., 2022). Tuttavia, il terpinen-1-olo non è stato incluso nel set delle molecole del presente progetto di tesi.

1,4-CINEOLO





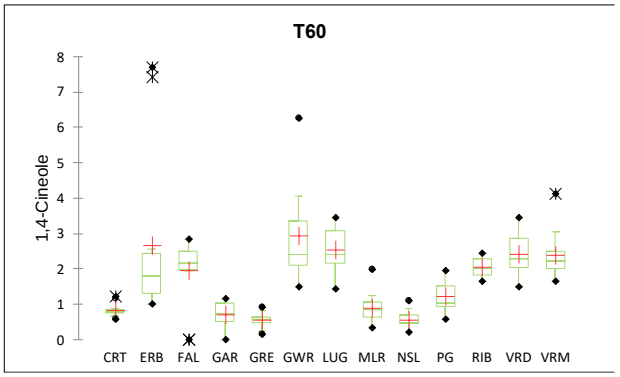


Figura 23. Contenuto di 1,4-cineolo in tutti i vini e trattamenti studiati (T10; T40; T60)

Tabella 36. Differenze significative di 1,4-Cineolo tra tutte le varietà a T10, T40 e T60 secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (a =0.05)

T10						T40						T60					
Varietà	Media	Gruppi				Varietà	Media	Gruppi				Varietà	Media	Gruppi			
RIB	1,569	A				ERB	2,024	A				GWR	2,922	A			
FAL	1,486	A				FAL	1,766	A				ERB	2,668	A			
VRD	1,452	A				VRD	1,752	A				LUG	2,543	A			
ERB	1,249	A				GWR	1,727	A				VRD	2,416	A	B		
LUG	1,217	A				RIB	1,678	A	B			VRM	2,368	A	B		
GWR	1,157	A	B			LUG	1,632	A	B			RIB	2,041	A	B	C	
VRM	0,731		B	C		VRM	1,293	A	B	C		FAL	1,939	A	B	C	
PG	0,65			C		PG	0,964		B	C	D	PG	1,216		B	C	D
CRT	0,543			C	D	GAR	0,554			C	D	MLR	0,889			C	D
GAR	0,524			C	D	CRT	0,553			C	D	CRT	0,833			C	D
MLR	0,391			C	D	MLR	0,386				D	GAR	0,713				D
GRE	0,253			C	D	GRE	0,383				D	NSL	0,562				D
NSL	0,154				D	NSL	0,292				D	GRE	0,558				D

Tabella 37. Differenze statisticamente significative tra i diversi trattamenti per ogni varietà secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

	CRT(µg/L)	ERB(µg/L)	FAL(µg/L)	GAR(µg/L)	GWR(µg/L)	GRE(µg/L)	LUG(µg/L)	MLR(µg/L)	NSL(µg/L)	PG(µg/L)	RIB(µg/L)	VRD(µg/L)	VRM(µg/L)
T10	0,542 b	1,249 a	1,486 b	0,524 a	1,157 b	0,253 a	1,217 b	0,391 b	0,154 b	0,650 c	1,569 b	1,452 b	0,731 a
T40	0,553 b	2,024 a	1,776 b	0,554a	1,727 b	0,383 a	1,632 b	0,386 b	0,292 b	0,964 b	1,678 b	1,752 b	1,293 a
T60	0,833 a	2,668 a	1,939 a	0,713 a	2,922a	0,558 a	2,543 a	0,889 a	0,562 a	1,216 a	2,041 a	2,416 a	2,368 a

Tabella 38. Variazione percentuale di 1,4-cineolo tra i diversi trattamenti per ogni varietà

	T10	T40	T60	Variazione % T10-T40	Variazione % T40-T60	Variazione % T10-T60
CRT	0,542	0,553	0,833	2%	51%	54%
ERB	1,249	2,024	2,668	62%	32%	114%
FAL	1,486	1,776	1,939	20%	9%	30%
GAR	0,524	0,554	0,713	6%	29%	36%
GWR	1,157	1,727	2,922	49%	69%	153%
GRE	0,253	0,383	0,558	51%	46%	121%
LUG	1,217	1,632	2,543	34%	56%	109%
MLR	0,391	0,386	0,889	-1%	130%	127%
NSL	0,154	0,292	0,562	90%	92%	265%
PG	0,65	0,964	1,216	48%	26%	87%
RIB	1,569	1,678	2,041	7%	22%	30%
VRD	1,452	1,752	2,416	21%	38%	66%
VRM	0,731	1,293	2,368	77%	83%	224%

Indagando sulle concentrazioni dell'1,4-Cineolo nel set di vini oggetto di studio è possibile notare come l'andamento di questa molecola non segue un comportamento complessivamente uniforme durante l'invecchiamento e come, determinati vini della stessa varietà, si discostano dalla media aumentando la varianza dei dati principalmente nel T60 rispetto agli altri trattamenti (figura 23). Questo potrebbe essere dovuto al fatto che la concentrazione di questa molecola dipende da diversi fattori quali la temperatura, il pH, la varietà ma anche dalle pratiche enologiche utilizzate durante la produzione dei singoli vini.

Nella tabella 37 è possibile notare che ci sono varietà senza differenze statisticamente significative tra i diversi trattamenti come per ERB, FAL, GAR e GRE, altre varietà che non le presentano tra il T10 e il T40 ma che, come per la maggior parte dei campioni, le dimostrano tra il T10 e il T60. Infine, il PG è l'unica varietà ad avere differenze statisticamente significative tra il T40 e il T60.

I campioni che si sono distinti per concentrazioni più elevate di questo composto superavano di poco l'1,5 μg/L nel T10 superando già la soglia di odore e, in questo caso rispetto agli altri terpeni, non erano il GWR e il VRM, bensì la RIB e subito dopo la FAL, VRD, ERB e LUG. Nel T40 ERB i campioni con la concentrazione maggiore, sopra 2 μg/L, subito dopo FAL, VRD e GWR avevano concentrazioni simili e superavano 1,7 μg/L seguite da RIB e LUG. Nel caso del T60 invece la varietà con più 1,4-Cineolo è tornata ad essere, come dimostrato nella maggior parte dei terpeni, il GWR con concentrazione di circa 3 μg/L, molto vicina ai valori di ERB, LUG, VRD, VRM e RIB le quali superavano per tutte le varietà i 2 μg/L e di conseguenza le soglie di odore (tabella 36).

Le varietà con concentrazioni inferiori di questa molecola erano GRE e NSL con valori molto vicini allo zero arrivando al massimo a 0,5 μg/L nel T60. Anche in questo caso la Nosiola, nonostante fosse una delle varietà con concentrazione inferiori di questi composti si è dimostrata essere la varietà che ha avuto una crescita in termini di percentuale maggiore rispetto a tutte le altre (tabella 36).

La concentrazione più elevate di questa molecola nella Falanghina possono essere spiegata dal fatto che FAL era la terza varietà per concentrazione di terpeni lineari, principalmente ricca di linalolo e β-Citronellolo, oltre a posizionarsi tra i primi quattro posti per concentrazione di terpeni ciclici, sia nel caso dell'α-terpineolo che del terpinen-4-olo, il quale presenta una relazione stretta con l'1,4-Cineolo. L'Erbaluce si dimostra essere tra le varietà più ricche di questo composto sia nel T40 che nel T60, nonostante non fosse tra le prime né per terpeni lineari ne per terpeni ciclici probabilmente come sopradescritto, dovuto ad altri fattori e differenti precursori.

8.1.2.3.2 1,8-Cineolo

Il terpene biciclico 1,8-cineolo, indicato come potenziale contributo a odori di eucalipto e menta (Slaghenaufi & Ugliano, 2018) ha una soglia di odore in vino pari a 1,3 μg/L (Luzzini, 2017). Inizialmente è stato proposto da uno studio australiano che l'origine di questo composto sia dovuta alla migrazione aerea da vicine piante di eucalipto (Capone et al., 2011). Siccome questo composto è stato trovato in vini in aree geografiche in cui la presenza di eucalipti non è endemica sono state proposte vie di formazione alternative. Sia Fariña et al., 2005 che Slaghenaufi & Ugliano, 2018 hanno infatti proposto che l'1,8-cineolo possa accumularsi durante l'invecchiamento del vino attraverso riarrangiamenti acidi di diversi terpeni sia lineari (nerolo, linalolo, geraniolo, limonene) che ciclici (α-terpineolo) diventando quindi un *marker* dei vini invecchiati.

1,8-CINEOLO

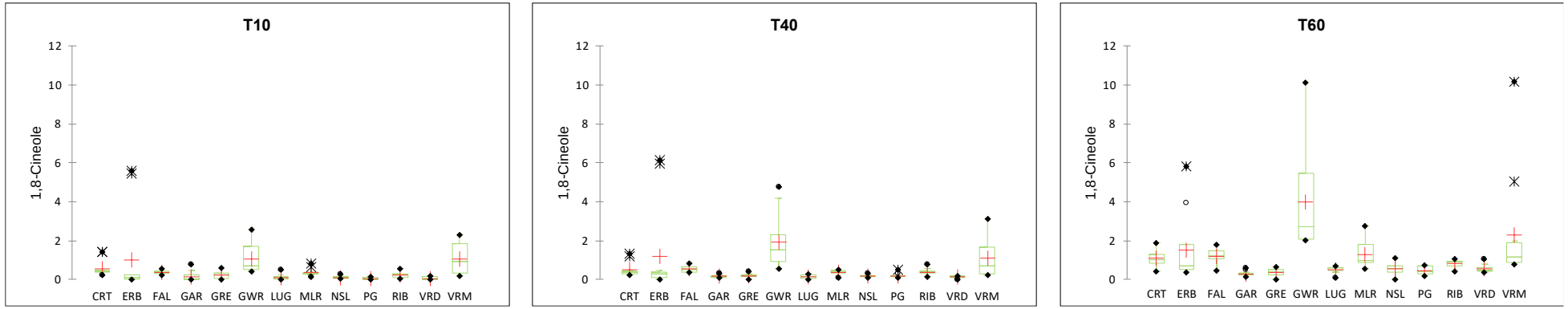


Figura 24. Contenuto di 1,8-cineolo in tutti i vini e trattamenti studiati (T10; T40; T60)

Tabella 39. Differenze significative di 1,8-cineolo tra tutte le varietà a T10, T40 e T60 secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (alfa =0.05)

T10					T40					T60				
Varietà	Media	Gruppi			Varietà	Media	Gruppi			Varietà	Media	Gruppi		
VRM	1,091	A			GWR	1,954	A			GWR	4,003	A		
GWR	1,088	A			ERB	1,205	A	B		VRM	2,287		B	
ERB	1,008	A	B		VRM	1,12	A	B		ERB	1,52		B	C
CRT	0,562	A	B	C	FAL	0,566		B		MLR	1,296		B	C
FAL	0,382	A	B	C	CRT	0,504		B		FAL	1,213		B	C
MLR	0,371	A	B	C	RIB	0,397		B		CRT	1,098		B	C
RIB	0,255	A	B	C	MLR	0,378		B		RIB	0,833		B	C
GRE	0,25	A	B	C	PG	0,208		B		NSL	0,563			C
GAR	0,172	A	B	C	GRE	0,199		B		VRD	0,553			C
LUG	0,131		B	C	GAR	0,181		B		LUG	0,533			C
NSL	0,118		B	C	NSL	0,181		B		PG	0,464			C
VRD	0,059			C	LUG	0,155		B		GRE	0,378			C
PG	0,053			C	VRD	0,138		B		GAR	0,311			C

Tabella 40. Differenze statisticamente significative di 1,8-cineolo tra i diversi trattamenti per ogni varietà secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

	CRT(µg/L)	ERB(µg/L)	FAL(µg/L)	GAR(µg/L)	GWR(µg/L)	GRE(µg/L)	LUG(µg/L)	MLR(µg/L)	NSL(µg/L)	PG(µg/L)	RIB(µg/L)	VRD(µg/L)	VRM(µg/L)
T10	0,562 b	1,008 a	0,382 a	0,172 a	1,088 b	0,250 b	0,131 b	0,371 b	0,118 b	0,053 b	0,255 b	0,059 b	1,091 b
T40	0,504 b	1,205 a	0,566 a	0,181 a	1,954 b	0,199 b	0,155 b	0,378 b	0,181 b	0,208 ab	0,397 b	0,138 b	1,120 b
T60	1,098 a	1,520 a	1,213 a	0,311 a	4,003 a	0,378 a	0,533 a	1,296 a	0,563 a	0,464 a	0,833 a	0,553 a	2,287 a

Tabella 41. Variazione percentuale di 1,8-cineolo tra i diversi trattamenti per ogni varietà

	T10	T40	T60	Variazione % T10-T40	Variazione % T40-T60	Variazione % T10-T60
CRT	0,562	0,504	1,098	-10%	118%	95%
ERB	1,008	1,205	1,52	20%	26%	51%
FAL	0,382	0,566	1,213	48%	114%	218%
GAR	0,172	0,181	0,311	5%	72%	81%
GWR	1,088	1,954	4,003	80%	105%	268%
GRE	0,25	0,199	0,378	-20%	90%	51%
LUG	0,131	0,155	0,533	18%	244%	307%
MLR	0,371	0,199	1,296	-46%	551%	249%
NSL	0,118	0,181	0,563	53%	211%	377%
PG	0,053	0,208	0,464	292%	123%	775%
RIB	0,255	0,397	0,833	56%	110%	227%
VRD	0,059	0,138	0,553	134%	301%	837%
VRM	1,091	1,12	2,287	3%	104%	110%

Per quanto riguarda l'andamento di 1,8-cineolo nel nostro set di campioni, a conferma di quanto sopra descritto, tende ad aumentare durante i trattamenti, specialmente nel trattamento più spinto a 60°C (figura 24).

Nel T10 i gruppi per concentrazioni simili non erano caratterizzati da nette divisioni se non per il GWR, VRM ed ERB caratterizzate da concentrazioni più elevate, e VRD e PG per concentrazioni inferiori. Passando al T40 è possibile distinguere più nettamente due gruppi, uno dei quali era formato da GWR e in parte ERB e VRM a cavallo tra il GWR e tutte le altre varietà. Infine, nel T60 i gruppi erano tre con GWR diviso da VRM, altre varietà a cavallo tra il gruppo del VRM e quelle distinte per concentrazioni inferiori (tabella 39).

Nella tabella 40 è possibile notare come alcune varietà, tra cui ERB, FAL e GAR, erano senza differenze statisticamente significative, mentre la maggiore parte come GWR e VRM le presentavano principalmente tra T10 e T60, questo a conferma del fatto che questa molecola è incline ad aumentare durante l'invecchiamento e, in questo caso, soprattutto nel trattamento più spinto a 60°C.

Le varietà che si sono distinte nel T10, T40 e T60 per concentrazione erano ERB, GWR e VRM in ordine diverso. In particolare, il GWR ha raggiunto valori molto elevati, superiori a 4 µg/L. Tuttavia, anche VRM e ERB hanno raggiunto valori rispettivamente pari a 2,8 µg/L e 1,5 µg/L superando per entrambe la soglia di odore e potendo verosimilmente influenzare l'aroma del vino. Nel caso di VRM e GWR, erano anche risultate essere le varietà più ricche di terpeni lineari ed essendo che, in base alla concentrazione di partenza di queste molecole ci si potrebbe aspettare un aumento anche dei terpeni ciclici e biciclici è stato interessante indagare riguardo un'eventuale correlazione tra le concentrazioni di terpeni lineari, ciclici e biciclici. Infatti, i terpeni lineari possono essere considerati in buona parte precursori dei ciclici, e i ciclici a loro volta dei biciclici. Abbiamo quindi indagato le possibili correlazioni tra vini sottoposti a trattamenti termici più spinti le quali simulano un invecchiamento maggiormente prolungato, e vini sottoposti a T10 che simulano vini giovani. I composti dei vini giovani possono quindi fungere da precursori per i composti dei vini invecchiati. È stata pertanto individuata una correlazione positiva significativa con un R^2 pari a 0,56 (figura 25) e una r di Pearson pari a 0,75 tra terpeni lineari a T10 e ciclici a T60. Questo risultato indica che l'evoluzione dei terpeni, e quindi l'occorrenza dei terpeni ciclici, durante l'invecchiamento dei vini bianchi presenta delle caratteristiche comuni nonostante la grande diversità delle matrici dei vini studiati.

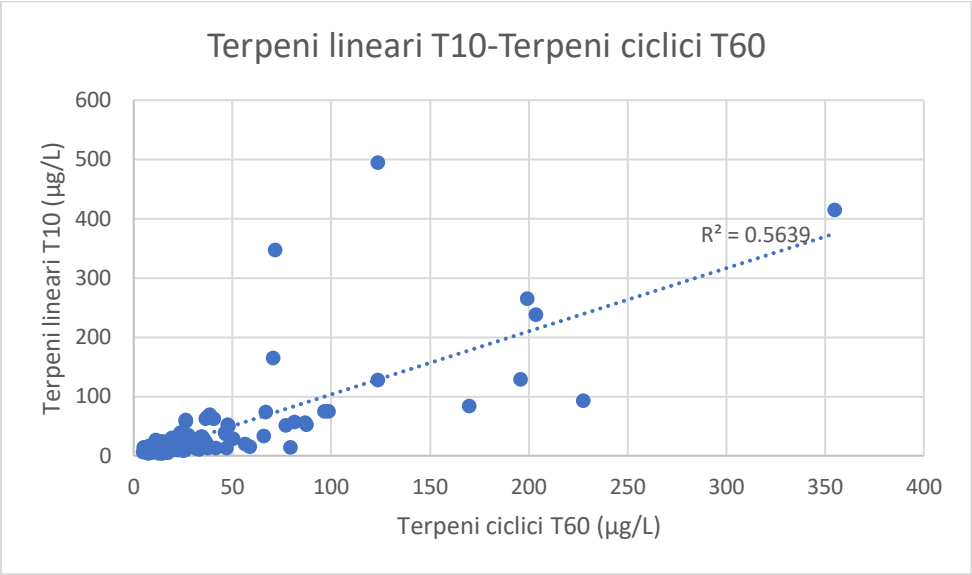


Figura 25. Correlazioni tra Terpeni lineari T10 e Terpeni ciclici T60 in tutti i vini studiati

8.1.3 Ossido di rosa

L'ossido di rosa è un etere monoterpenoide chirale che può essere rilevato in vari oli essenziali (Song et al., 2015). Si tratta di un potente odorizzante con soglia di odore pari a 0,2 µg/L (Wu et al., 2011). È stato anche dimostrato che contribuisce in modo significativo all'aroma varietale dei vini Gewürztraminer con note floreali, di rosa e lychee (Ong & Acree, 1999) attraverso almeno due differenti vie riduttive nel lievito che producono ossido di *cis*-rosa. Tuttavia sebbene gli studi sulla fermentazione alcolica spiegano la presenza di (+)- *cis* -ossido di rosa nel vino, probabilmente oltre al precursore identificato (*E*)-3,7-dimetil octa-2,5-dien-1,7 -diolo; esistono altri precursori che possono produrre ossido di rosa dopo la biotrasformazione mediata dal lievito. Secondo Koslitz et al., 2008, i dioli derivati dal nerolo potrebbero essere substrati diretti che producono ossido di rosa con diversi rapporti enantiomerici in relazione ad alcuni parametri come temperatura, valore del pH e ceppo di lievito. Per quanto riguarda l'andamento del cis-ossido di rosa Wu et al., 2011, hanno concluso che la conservazione a bassa temperatura favorisce la ritenzione dell'aroma rispetto ai vini invecchiati a temperature da ambiente a più elevate.

OSSIDO DI ROSA

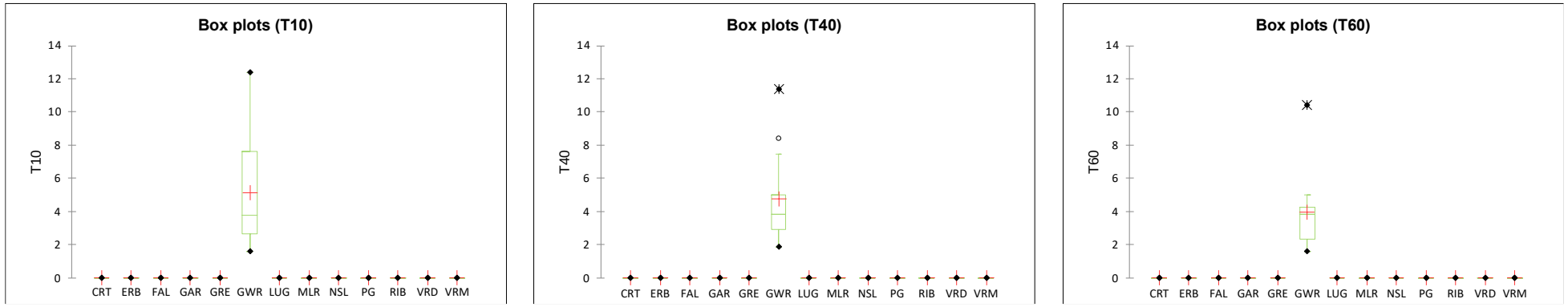


Figura 26. Contenuto di ossido di rosa in tutti i vini e trattamenti studiati (T10; T40; T60)

Tabella 42. Differenze significative di ossido di rosa tra tutte le varietà a T10, T40 e T60 secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (a =0.05)

T10				T40				T60			
Varietà	Media	Gruppi		Varietà	Media	Gruppi		Varietà	Media	Gruppi	
GWR	5,104	A		GWR	4,714	A		GWR	4,282	A	
CRT	0		B	CRT	0		B	CRT	0		B
ERB	0		B	ERB	0		B	ERB	0		B
FAL	0		B	FAL	0		B	FAL	0		B
GAR	0		B	GAR	0		B	GAR	0		B
GRE	0		B	GRE	0		B	GRE	0		B
LUG	0		B	LUG	0		B	LUG	0		B
MLR	0		B	MLR	0		B	MLR	0		B
NSL	0		B	NSL	0		B	NSL	0		B
PG	0		B	PG	0		B	PG	0		B
RIB	0		B	RIB	0		B	RIB	0		B
VRD	0		B	VRD	0		B	VRD	0		B
VRM	0		B	VRM	0		B	VRM	0		B

Tabella 43. Differenze statisticamente significative di ossido di rosa tra i diversi trattamenti per ogni varietà secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (a =0.05)

	CRT(µg/L)	ERB(µg/L)	FAL(µg/L)	GAR(µg/L)	GWR(µg/L)	GRE(µg/L)	LUG(µg/L)	MLR(µg/L)	NSL(µg/L)	PG(µg/L)	RIB(µg/L)	VRD(µg/L)	VRM(µg/L)
T10	0	0	0	0	5,104 a	0	0	0	0	0	0	0	0
T40	0	0	0	0	4,714 a	0	0	0	0	0	0	0	0
T60	0	0	0	0	4,282 a	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabella 44. Variazione percentuale di ossido di rosa tra i diversi trattamenti per ogni varietà

	T10	T40	T60	Variazione % T10-T40	Variazione % T40-T60	Variazione % T10-T60
CRT	0	0	0	0	0	0
ERB	0	0	0	0	0	0
FAL	0	0	0	0	0	0
GAR	0	0	0	0	0	0
GWR	5,104 a	4,714 a	4,282 a	-8%	-9%	-16%
GRE	0	0	0	0	0	0
LUG	0	0	0	0	0	0
MLR	0	0	0	0	0	0
NSL	0	0	0	0	0	0
PG	0	0	0	0	0	0
RIB	0	0	0	0	0	0
VRD	0	0	0	0	0	0
VRM	0	0	0	0	0	0

In accordo con quanto detto in figura 26 è possibile notare che, oltre al fatto che l'unica varietà che ha dimostrato concentrazioni di ossido di rosa è il Gewürztraminer, il suo andamento durante i trattamenti tende a diminuire nel T40 ma soprattutto nel trattamento più spinto a 60°C. Tuttavia, nei trattamenti non sono state riscontrate differenze statisticamente significative e il valore di questa molecola si attestava in ogni caso al massimo a 5 μg/L superando la soglia di percezione in vino (tabella 43). L'ossido di rosa può essere considerato con certezza un marcatore del Gewürztraminer, presente al di sopra della soglia di percezione anche durante l'invecchiamento e nonostante il calo che questa molecola subisce principalmente nel trattamento più spinto a 60°C.

8.1.4 I norisoprenoidi

In accordo con quanto descritto nel capitolo 4 i norisoprenoidi sono prodotti di degradazione dei carotenoidi, principalmente β-carotene e neoxantina. In particolare, durante la maturazione delle uve si osserva un crollo dei carotenoidi e un incremento dei norisoprenoidi soprattutto nella fase di maturazione delle uve. La loro presenza può dipendere da fattori climatici, dalla maturazione delle uve, dalle caratteristiche del suolo e dalle pratiche viticole ed enologiche (Marais et al., 1992) (Mendes-Pinto, 2009). Tuttavia, i norisoprenoidi si presentano in parte anche come glucosidi, per tanto la loro concentrazione in vino aumenta con il tempo durante l'invecchiamento del vino, infatti, alcuni di questi composti, raggiungono soglie elevante non prima di un paio d'anni.

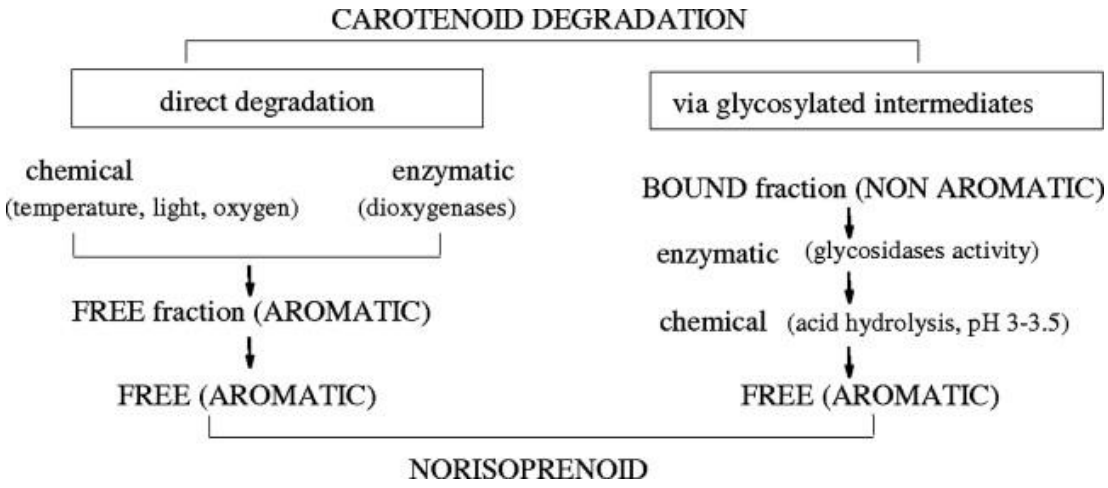


Figura 27. Formazione dei norisoprenoidi (Mendes-Pinto, 2009b)

I norisoprenoidi si suddividono in due gruppi chimici: megastigmani (serie megastigmanica) e non-megastigmani (serie di derivati dei megastigmani).

8.1.4.1 I norisoprenoidi megastigmani

I norisoprenoidi megastigmani, come il β-damascenone (soglia di percezioni pari a 0,045 μg/L in soluzione alcolica (Mendes-Pinto, 2009b)) con tipiche note floreali e di mela cotogna; e il β-ionone (soglia di percezioni pari a 0,8 μg/L in soluzione alcolica), un composto dall'aroma di "viola" o "legnoso" in base alle concentrazioni vino, sono tra i più importanti in vino. A differenza del β-ionone, il β-damascenone non è il prodotto diretto della scissione della diossigenasi di un carotenoide e le concentrazioni negli acini sono generalmente molto più basse che nel vino, questo indica che sono necessarie ulteriori trasformazioni chimiche per generare β-damascenone libero (Lin et al., 2019).

NORISOPRENOIDI MEGASTIGMANI

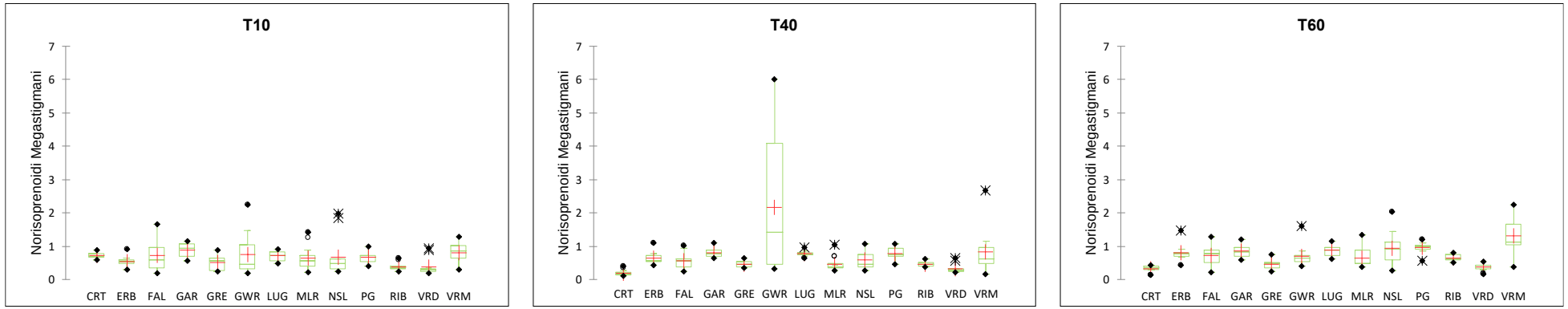


Figura 28. Contenuto di norisoprenoidi megastigmani in tutti i vini e trattamenti studiati (T10; T40; T60)

Tabella 45. Differenze significative dei norisoprenoidi megastigmani tra tutte le varietà a T10, T40 e T60 secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

T10				T40				T60					
Varietà	Media	Gruppi		Varietà	Media	Gruppi		Varietà	Media	Gruppi			
GAR	0,886	A		GWR	2,163	A		VRM	1,311	A			
VRM	0,812	A	B	VRM	0,827		B	PG	0,962	A	B		
GWR	0,756	A	B	GAR	0,8		B	NSL	0,934	A	B		
FAL	0,731	A	B	PG	0,779		B	LUG	0,878		B		
CRT	0,719	A	B	LUG	0,774		B	GAR	0,86		B		
LUG	0,715	A	B	ERB	0,635		B	ERB	0,793		B	C	
NSL	0,679	A	B	NSL	0,589		B	FAL	0,72		B	C	D
PG	0,661	A	B	FAL	0,559		B	GWR	0,697		B	C	D	E
MLR	0,656	A	B	MLR	0,47		B	MLR	0,646		B	C	D	E
ERB	0,548	A	B	GRE	0,466		B	RIB	0,643		B	C	D	E
GRE	0,505	A	B	RIB	0,462		B	GRE	0,465			C	D	E
RIB	0,387		B	VRD	0,318		B	VRD	0,369				D	E
VRD	0,378		B	CRT	0,199		B	CRT	0,328					E

Tabella 46. Differenze statisticamente significative dei norisoprenoidi megastigmani tra i diversi trattamenti per ogni varietà secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

	CRT(µg/L)	ERB(µg/L)	FAL(µg/L)	GAR(µg/L)	GRE(µg/L)	GWR(µg/L)	LUG(µg/L)	MLR(µg/L)	NSL(µg/L)	PG(µg/L)	RIB(µg/L)	VRD(µg/L)	VRM(µg/L)
T10	0,719 a	0,635 ab	0,731 a	0,886 a	0,505 a	0,756 b	0,715 b	0,656 a	0,679 a	0,661 b	0,387 b	0,378 a	0,812 a
T40	0,199 c	0,548 b	0,559 a	0,800 a	0,466 a	2,163 a	0,774 ab	0,470 a	0,589 a	0,779 b	0,462 b	0,318 a	0,827 a
T60	0,328 b	0,793 a	0,720 a	0,860 a	0,465 a	0,697 b	0,878 a	0,646 a	0,934 a	0,962 a	0,643 a	0,369 a	1,311 a

Tabella 47. Variazione percentuale dei norisoprenoidi megastigmani tra i diversi trattamenti per ogni varietà

	T10	T40	T60	Variazione % T10-T40	Variazione % T40-T60	Variazione % T10-T60
CRT	0,719 a	0,199 c	0,328 b	-72%	64%	-54%
ERB	0,635 ab	0,548 b	0,793 a	-14%	45%	25%
FAL	0,731 a	0,559 a	0,720 a	-23%	29%	-1%
GAR	0,886 a	0,800 a	0,860 a	-10%	8%	-3%
GRE	0,505 a	0,466 a	0,465 a	-8%	0%	-8%
GWR	0,756 b	2,163 a	0,697 b	186%	-68%	-8%
LUG	0,715 b	0,774 ab	0,878 a	8%	13%	23%
MLR	0,656 a	0,470 a	0,646 a	-28%	37%	-2%
NSL	0,679 a	0,589 a	0,934 a	-13%	59%	38%
PG	0,661 b	0,779 b	0,962 a	18%	23%	46%
RIB	0,387 b	0,462 b	0,643 a	19%	39%	66%
VRD	0,378 a	0,318 a	0,369 a	-16%	16%	-2%
VRM	0,812 a	0,827 a	1,311 a	2%	59%	61%

Nei Box Plot in figura 28 è possibile notare un andamento simile nelle concentrazioni di norisoprenoidi megastigmani nelle diverse varietà dei vini studiati sottoposte ai trattamenti T10, T40 e T60 se non per il GWR il quale dimostrava un aumento della concentrazione dei composti nel T40, sia rispetto al T10 e al T60 che rispetto alle altre varietà.

Nella tabella 46 è possibile osservare come questi composti in alcuni casi mostrano un contenuto senza differenze statisticamente significative in T10 e T40 per la maggior parte delle varietà tranne CRT e GWR le quali hanno con un comportamento opposto. Nel cortese, infatti, si nota un abbassamento dei norisoprenoidi megastigmani che arriva a 0,2 μg/L nel T40 per poi aumentare nel T60 fino a 0,3 μg/L con un -54% tra T10 e T60. Il Gewürztraminer invece arriva ad una concentrazione sopra i 2 μg/L nel T40 dimostrando una crescita del +68% tra T10 e T40, riabbassandosi nuovamente attorno 0,7 μg/L nel T60 (tabella 47). Le tre varietà che hanno accumulato una concentrazione che arriva al massimo a superare di poco 1 μg/L di questi composti nel T60 si trova la NSL, la quale non presenta differenze statisticamente significative di concentrazioni nei tre trattamenti; PG e infine VRM, il quale valore potrebbe essere non rappresentativo a causa di un *outlier*. Tra le varietà che hanno accumulato principalmente questi composti rispetto alla loro concentrazione nel T10 c'è anche la Ribolla con un +68% ed una concentrazione massima di 0,6 μg/L nel T60. Non sono per tanto state trovati dei trend di accumulo di norisoprenoidi megastigmani per quanto riguarda l'effetto dei trattamenti diversi sull'accumulo di questi composti (tabella 47).

8.1.4.2 I norisoprenoidi non megastigmani

I norisoprenoidi non megastigmani, derivati dalla serie megastigmanica, sono caratterizzati da strutture variabili, tendono ad aumentare durante l'invecchiamento e conservazione. Questi composti sono generati per idrolisi acida da più precursori non volatili. Tra i principali il TDN (1,1,6-trimetil-1,2-diidronaftalene), e*trans* -1-(2,3,6-trimetilfenil)buta-1,3-diene (TPB) e il vitispirano possono contribuire rispettivamente al bouquet del vino con note aromatiche di mela cotta, petrolio, tabacco e canfora (Loscos et al., 2010).

NORISOPRENOIDI NON MEGASTIGMANI

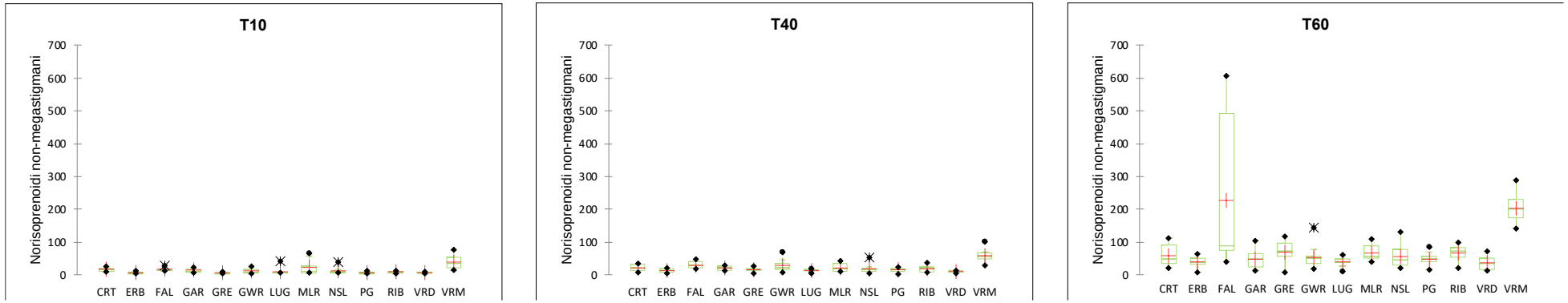


Figura 29. Contenuto di norisoprenoidi non megastigmani in tutti i vini e trattamenti studiati (T10; T40; T60)

Tabella 48. Differenze significative dei norisoprenoidi non megastigmani tra tutte le varietà a T10, T40 e T60 secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

T10					T40						T60			
Varietà	Media	Gruppi			Varietà	Media	Gruppi				Varietà	Media	Gruppi	
VRM	38,121	A			VRM	60,655	A				FAL	228,727	A	
MLR	20,821		B		FAL	31,694		B			VRM	203,901	A	
FAL	16,122		B	C	GWR	30,417		B	C		GRE	71,489		B
CRT	16,028		B	C	MLR	23,196		B	C	D	MLR	67,96		B
GAR	12,467		B	C	CRT	22,793		B	C	D	RIB	66,829		B
NSL	11,006		B	C	GAR	22,059		B	C	D	CRT	59,885		B
GWR	10,499		B	C	RIB	20,336		B	C	D	NSL	57,573		B
LUG	9,662		B	C	NSL	19,269		B	C	D	GWR	54,192		B
RIB	7,932			C	GRE	16,839		B	C	D	GAR	50,345		B
VRD	6,355			C	PG	15,851		B	C	D	PG	48,519		B
ERB	6,336			C	ERB	14,413			C	D	LUG	41,463		B
PG	5,909			C	LUG	14,322				D	ERB	39,916		B
GRE	4,957			C	VRD	10,662				D	VRD	37,555		B

Tabella 49. Differenze statisticamente significative dei norisoprenoidi non megastigmani tra i diversi trattamenti per ogni varietà secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

	CRT(µg/L)	ERB(µg/L)	FAL(µg/L)	GAR(µg/L)	GRE(µg/L)	GWR(µg/L)	LUG(µg/L)	MLR(µg/L)	NSL(µg/L)	PG(µg/L)	RIB(µg/L)	VRD(µg/L)	VRM(µg/L)
T10	16,028 b	14,413 b	16,122 b	12,467 b	4,957 b	10,499 b	9,662 b	20,821 b	11,006 b	5,909 b	7,932 b	6,355 b	38,121 b
T40	22,793 b	6,336 b	31,694 b	22,059 b	16,839 b	30,417 b	14,322 b	23,196 b	19,269 b	15,851 b	20,336 b	10,662 b	60,655 b
T60	59,885 a	39,916 a	228,727 a	50,345 a	71,489 a	54,192 a	41,463 a	67,960 a	57,573 a	48,519 a	66,829 a	37,555 a	203,901 a

Tabella 50. Variazione percentuale dei norisoprenoidi non megastigmani tra i diversi trattamenti per ogni varietà

	T10	T40	T60	Variazione % T10-T40	Variazione % T40-T60	Variazione % T10-T60
CRT	16,028 b	22,793 b	59,885 a	42%	163%	274%
ERB	14,413 b	6,336 b	39,916 a	-56%	530%	177%
FAL	16,122 b	31,694 b	228,727 a	97%	622%	1319%
GAR	12,467 b	22,059 b	50,345 a	77%	128%	304%
GRE	4,957 b	16,839 b	71,489 a	240%	325%	1342%
GWR	10,499 b	30,417 b	54,192 a	190%	78%	416%
LUG	9,662 b	14,322 b	41,463 a	48%	190%	329%
MLR	20,821 b	23,196 b	67,960 a	11%	193%	226%
NSL	11,006 b	19,269 b	57,573 a	75%	199%	423%
PG	5,909 b	15,851 b	48,519 a	168%	206%	721%
RIB	7,932 b	20,336 b	66,829 a	156%	229%	743%
VRD	6,355 b	10,662 b	37,555 a	68%	252%	491%
VRM	38,121 b	60,655 b	203,901 a	59%	236%	435%

Nei Box Plot in figura 29 è possibile notare un andamento simile nelle concentrazioni di norisoprenoidi non megastigmani nelle diverse varietà dei vini studiati sottoposte ai trattamenti T10, T40; nel T60 è raffigurato un aumento generale in tutte le varietà, principalmente per FAL e VRM. Nella tabella 49 è possibile osservare come questi composti in tutte le varietà non dimostrano differenze statisticamente significative tra le concentrazioni nel T10 e nel T40, al contrario sono presenti differenze tra T10 e T60 per tutte le varietà studiate.
Le due varietà che hanno presentato concentrazioni più alte di norisoprenoidi non megastigmani sia nel T40 che nel T60 sono Falanghina e Vermentino rispettivamente con contrazioni di 228 μg/L e 203 μg/L dimostrando che sono le varietà che hanno accumulato maggiormente questi composti, in modo particolare per quando riguarda FAL la quale a T10 aveva concentrazioni di 16 μg/L dimostrando un aumento di almeno 10 volte tra T10 e T60 (tabella 50). Altre varietà come Muller e Cortese a T10 presentavano valori simili alla Falanghina; tuttavia, hanno accumulato concentrazioni minori nei trattamenti successivi arrivando triplicare il valore tra T10 e T60 (tabella 50).

8.1.4.2.1 TDN

L'1,1,6-trimetil-1,2-diidronaftalene (TDN) appartiene alla serie di norisoprenoidi non megastigmani, è uno dei componenti chiave dell'aroma del vino ed in particolare nei vini Riesling. Il TDN, con l'aroma di ‘’cherosene/benzina’’, è considerato controverso dal punto di vista delle preferenze dei consumatori, infatti, concentrazioni di TDN basse e medie contribuiscono alla complessità del bouquet del vino, mentre un contenuto di TDN elevato spesso è considerato negativo a causa della predominanza dei sentori di cherosene/benzina. Il suo livello nel vino aumenta durante l'affinamento in bottiglia a causa delle trasformazioni dei precursori derivati dai carotenoidi provenienti dall'uva e la quantità di precursori dipende dalle pratiche viticole, come defogliazione dei grappoli, la concimazione del suolo, l'irrigazione dell'acqua e la selezione dei cloni della vite. La soglia sensoriale del TDN nel vino è stata definita in diversi studi in un intervallo di valori compreso tra 2 e 20,6 μg/L (Tarasov et al., 2020).

TDN

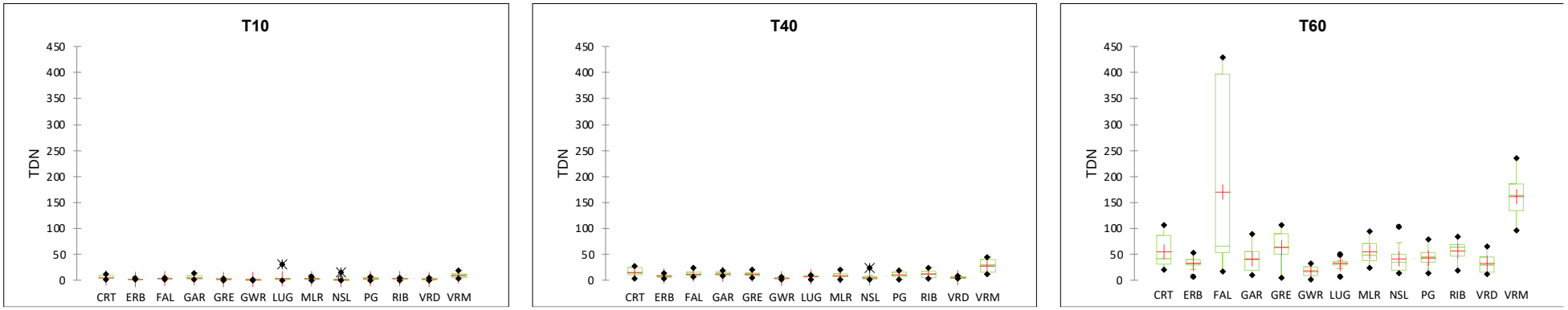


Figura 30. Contenuto di norisoprenoidi TDN in tutti i vini e trattamenti studiati (T10; T40; T60)

Tabella 51. Differenze significative del TDN tra tutte le varietà a T10, T40 e T60 secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α=0.05)

T10					T40						T60				
Varietà	Media	Gruppi			Varietà	Media	Gruppi				Varietà	Media	Gruppi		
VRM	10,027	A			VRM	29,023	A				FAL	171,008	A		
CRT	6,436	A	B		CRT	16,246		B			VRM	161,247	A		
GAR	5,687	A	B		GAR	13,269		B	C		GRE	64,071			B
LUG	4,942		B		RIB	13,007		B	C	D	RIB	57,124			B
RIB	3,725		B		FAL	12,975		B	C	D	MLR	55,624			B
MLR	3,656		B		GRE	12,387		B	C	D	CRT	54,919			B
PG	3,533		B		PG	11,71		B	C	D	PG	44,486			B
FAL	3,511		B		MLR	9,613		B	C	D	GAR	42,569			B
GRE	2,867		B		ERB	8,644		B	C	D	NSL	41,891			B
VRD	2,831		B		LUG	7,977		B	C	D	ERB	34,16			B
NSL	2,775		B		NSL	6,324			C	D	VRD	33,195			B
ERB	2,35		B		VRD	6,233			C	D	LUG	32,942			B
GWR	1,673		B		GWR	4,659				D	GWR	18,087			B

Tabella 52. Differenze statisticamente significative del TDN tra i diversi trattamenti per ogni varietà secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α=0.05)

	CRT(µg/L)	ERB(µg/L)	FAL(µg/L)	GAR(µg/L)	GWR(µg/L)	GRE(µg/L)	LUG(µg/L)	MLR(µg/L)	NSL(µg/L)	PG(µg/L)	RIB(µg/L)	VRD(µg/L)	VRM(µg/L)
T10	6,437 b	2,350 b	3,511 b	5,687 b	1,673 b	2,868 b	4,942 b	3,654 b	2,777 b	3,533 b	3,725 b	2,833 b	10,027b
T40	16,246 b	8,644 b	12,975 b	13,269 b	4,659 b	12,387 b	7,977 b	9,613 b	6,324 b	11,71 b	13,007 b	6,233 b	29,023 b
T60	54,919 a	34,160 a	171,008 a	42,569 a	18,087a	64,071 a	32,942 a	55,624 a	41,891 a	44,486 a	57,124 a	33,195 a	161,247 a

Tabella 53. Variazione percentuale del TDN tra i diversi trattamenti per ogni varietà

	T10	T40	T60	Variazione % T10-T40	Variazione % T40-T60	Variazione % T10-T60
CRT	6,437	16,246	54,919	152%	238%	753%
ERB	2,35	8,644	34,16	268%	295%	1354%
FAL	3,511	12,975	171,008	270%	1218%	4771%
GAR	5,687	13,269	42,569	133%	221%	649%
GWR	1,673	4,659	18,087	178%	288%	981%
GRE	2,868	12,387	64,071	332%	417%	2134%
LUG	4,942	7,977	32,942	61%	313%	567%
MLR	3,654	9,613	55,624	163%	479%	1422%
NSL	2,777	6,324	41,891	128%	562%	1408%
PG	3,533	11,71	44,486	231%	280%	1159%
RIB	3,725	13,007	57,124	249%	339%	1434%
VRD	2,833	6,233	33,195	120%	433%	1072%
VRM	10,027	29,023	161,247	189%	456%	1508%

Per quanto riguarda il comportamento nel TDN nei vini studiati, dai Box Plot in figura 30 è possibile notare un aumento all'aumentare della temperatura del trattamento. Nella tabella 52 tutte le varietà non hanno presentato differenze statisticamente significative, le quali c'erano invece tra T10 e T60 e tra T40 e T60.

Le varietà che a T10 si sono distinte per una concentrazione più bassa erano in primo luogo il GWR con una concentrazione al di sotto di 2 μg/L nonchè VRD e GRE con quasi 3 μg/L. Nel T40 nonostante un aumento dei valori, era anche in questo caso il GWR a ricoprire il primo posto per basse concentrazioni, seguito da VRD e NSL. Anche nel T60 il GWR si mantiene l'ultimo con valori che al massimo raggiungevano i 18 μg/L rimanendo al di sotto della soglia di odore in tutti i trattamenti (tabella 53).

La varietà che presenta maggiore concentrazione di TDN già nel T10 era il Vermentino confermando quanto riscontrato nelle analisi nei norisoprenoidi non megastigmani. Oltre al VRM, il quale superava i 10 μg/L, anche CRT e GAR superavano i 6 μg/L, rimanendo tra i primi posti tra anche nel T40 dopo il VRM. Nel trattamento a 40°C il VRM era l'unica varietà che presentando valori maggiore a 20 μg/L, superava la soglia di percezione. Per quando riguarda invece il trattamento più spinto T60 la FAL si è dimostrata essere la varietà con concentrazioni più elevate di TDN con valori molto alti che superavano i 170 μg/L pur partendo da una concentrazione nel T10 di circa 3 μg/L, inferiore rispetto a VRM ma anche a CRT E GAR. Seguiva il VRM con valori sopra i 160 μg/L nonchè GRE e RIB con concentrazioni dai 50 ai 65 μg/L ben sopra la soglia di percezione (tabella 52). Infine, è opportuno considerare che nel T60 tranne per il GWR tutte le varietà superavano le soglie di odore. Per quando riguarda questa molecola associata a sentori di ''cherosene'' principalmente se ad alti valori potrebbe essere importante evitare invecchiamenti troppo prolungati o trasporti a temperature considerevolmente elevate soprattutto nel caso di vini prodotti con la varietà Vermentino.

8.1.4.2.2 TPB

Recentemente descritto il 4-(2,3,6-trimetilfenil)buta-1,3-diene (TPB) è un norisoprenoide non megastigmano. Ha un descrittore di "erba verde o tagliata" a basse concentrazioni e "pungente o chimico" a concentrazioni di 0,27 μg/L e superiori. Le concentrazioni variano da 0,05 μg/L a 0,21 μg/L e la soglia di odore nel vino non è stata stabilita, sebbene in un vino bianco neutro il valore riportato sia 0,04 μg/L (Janusz et al., 2003).

TPB

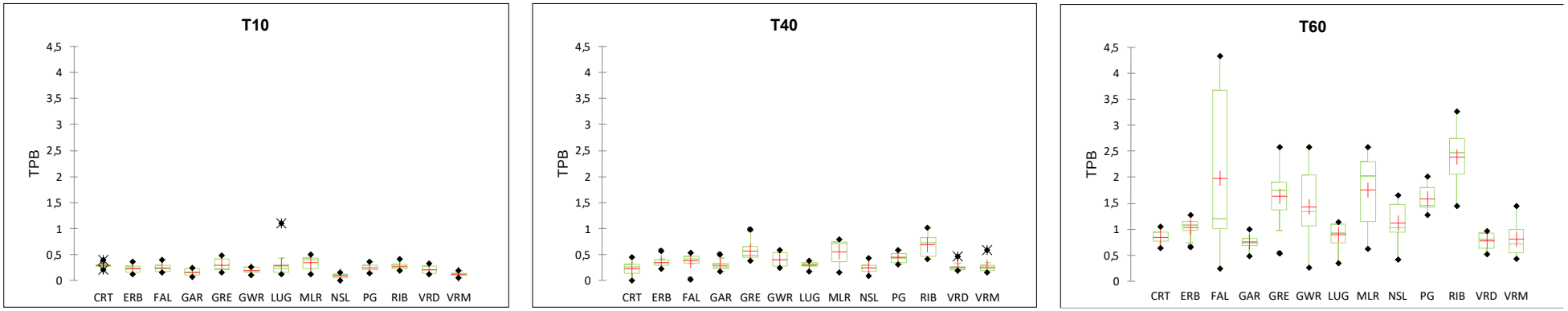


Figura 31. Contenuto di norisoprenoidi TPB in tutti i vini e trattamenti studiati (T10; T40; T60)

Tabella 54. Differenze significative del TPB tra tutte le varietà a T10, T40 e T60 secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

T10						T40						T60					
Varietà	Media	Gruppi				Varietà	Media	Gruppi				Varietà	Media	Gruppi			
MLR	0,343	A				RIB	0,691	A				RIB	2,382	A			
LUG	0,299	A	B			GRE	0,573	A	B			FAL	1,97	A	B		
GRE	0,294	A	B			MLR	0,55	A	B			MLR	1,756	A	B	C	
CRT	0,291	A	B			PG	0,442		B	C		GRE	1,636	A	B	C	D	
RIB	0,28	A	B			GWR	0,407		B	C	D	PG	1,579	A	B	C	D	E
PG	0,251	A	B	C		FAL	0,384		B	C	D	GWR	1,429		B	C	D	E
FAL	0,249	A	B	C		ERB	0,351			C	D	NSL	1,107			C	D	E
ERB	0,229	A	B	C	D	LUG	0,304			C	D	ERB	1,036			C	D	E
VRD	0,215	A	B	C	D	GAR	0,29			C	D	LUG	0,887				D	E
GWR	0,195		B	C	D	VRM	0,258			C	D	CRT	0,846				D	E
GAR	0,165		B	C	D	VRD	0,254			C	D	VRM	0,813				D	E
VRM	0,123			C	D	NSL	0,248			C	D	VRD	0,773					E
NSL	0,086				D	CRT	0,234				D	GAR	0,754					E

Tabella 55. Differenze statisticamente significative del TPB tra i diversi trattamenti per ogni varietà secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α=0.05)

	CRT(µg/L)	ERB(µg/L)	FAL(µg/L)	GAR(µg/L)	GWR(µg/L)	GRE(µg/L)	LUG(µg/L)	MLR(µg/L)	NSL(µg/L)	PG(µg/L)	RIB(µg/L)	VRD(µg/L)	VRM(µg/L)
T10	0,291 b	0,229 b	0,249 b	0,165 c	0,195 b	0,294 b	0,299 b	0,343 b	0,086 b	0,251 c	0,280 c	0,215 b	0,123 b
T40	0,234 b	0,351 b	0,384 b	0,290 b	0,407 b	0,573 b	0,304 b	0,550 b	0,248 b	0,442 b	0,691 b	0,254 b	0,258 b
T60	0,846 a	1,036 a	1,970 a	0,754 a	1,429 a	1,636 a	0,887 a	1,756 a	1,107 a	1,579 a	2,382 a	0,773 a	0,813 a

Tabella 56. Variazione percentuale del TPB tra i diversi trattamenti per ogni varietà

	T10	T40	T60	Variazione % T10-T40	Variazione % T40-T60	Variazione % T10-T60
CRT	0,291 b	0,234 b	0,846 a	-20%	261%	191%
ERB	0,229 b	0,351 b	1,036 a	53%	195%	351%
FAL	0,249 b	0,384 b	1,970 a	54%	413%	690%
GAR	0,165 c	0,290 b	0,754 a	76%	160%	359%
GWR	0,195 b	0,407 b	1,429 a	109%	251%	633%
GRE	0,294 b	0,573 b	1,636 a	95%	185%	456%
LUG	0,299 b	0,304 b	0,887 a	2%	191%	197%
MLR	0,343 b	0,550 b	1,756 a	60%	219%	412%
NSL	0,086 b	0,248 b	1,107 a	189%	346%	1189%
PG	0,251 c	0,442 b	1,579 a	76%	257%	530%
RIB	0,280 c	0,691 b	2,382 a	147%	244%	751%
VRD	0,215 b	0,254 b	0,773 a	18%	205%	259%
VRM	0,123 b	0,258 b	0,813 a	109%	215%	559%

In figura 31 è possibile notare il comportamento del TPB nei vini studiati, il quale sembrerebbe aumentare durante il trattamento più spinto T60 facendo pensare che questa molecola segua la tendenza dei norisoprenoidi non megastigmani sopra descritti come il TDN.

Come dimostra la tabella 55 tra T10 e T40 non ci sono differenze statisticamente significative per la maggior parte delle varietà se non per GAR, PG e RIB. Tra T40 e T60 e T10 e T60 tutte le varietà presentano differenze statisticamente significative confermando quanto sopra affermato. La varietà con meno TPB nel T10 era la NSL con 0,08 μg/L, tuttavia con un aumento di più di 10 volte tra T10 e T60 ha raggiunto concentrazioni che superano 1 μg/L, superando altre varietà dimostrando quindi essere una varietà che accumula questa molecola più di altre (tabella 56).

Le varietà con concentrazioni minori erano GAR e VRD, le quali nel T60 non superavano gli 0,8 μg/L. Infine le varietà che si distinguevano per valori più elevati erano RIB e FAL con rispettivamente 2,4 μg/L e 1,9 μg/L confermando anche in questo caso la Falanghina come varietà che ha accumulato norisoprenoidi non megastigmani più di tutte le altre studiate (tabella 56).

8.1.4.2.3 Vitispirano 1

Il vitispirano ha un descrittore “canfora/eucalipto” ed è stato identificato per la prima volta nei vini da Simpson et al. 1979, con una soglia di odore iniziale di 800 μg/L. Il vitispirano ha due carboni chirali e quindi può esistere in quattro forme stereoisomeriche. Uno studio su 17 vini commerciali (Riesling, Chardonnay, Sauvignon blanc, Cabernet sauvignon e Pinot nero), ha mostrato che il vitispirano era presente in concentrazioni di pochi μg/L. Questi livelli sono significativamente inferiori alla soglia di odore riportata di 800 μg/L che rappresenta la somma dei quattro stereoisomeri, tuttavia, non è stata riportata la soglia di odore individuale per i diversi stereoisomeri del vitispirano (Eggers et al., 2006).

Il vitispirano sembra avere molteplici precursori glicoconiugati nell'uva e nei vini oltre ad aumentare durante l’invecchiamento (Mendes-Pinto, 2009b).

Vitispirano 1

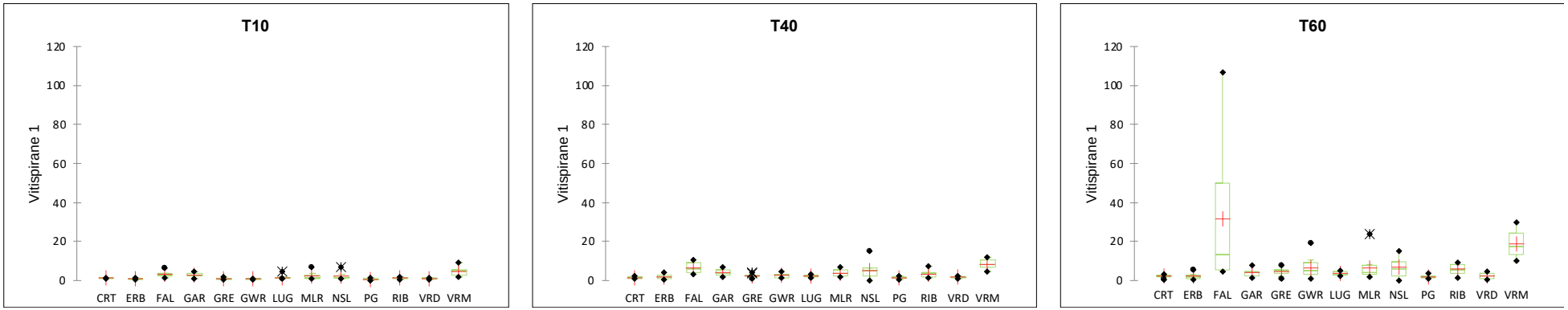


Figura 32. Contenuto di norisoprenoidi vitispirano 1 in tutti i vini e trattamenti studiati (T10; T40; T60)

Tabella 57. Differenze significative del vitispirano 1 tra tutte le varietà a T10, T40 e T60 secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α =0.05)

T10							T40						T60			
Varietà	Media	Gruppi					Varietà	Media	Gruppi				Varietà	Media	Gruppi	
VRM	4,772	A					VRM	8,341	A				FAL	31,7	A	
FAL	3,262	A	B				FAL	6,617	A	B			VRM	18,661	A	B	
GAR	2,931		B	C			NSL	5,013		B	C		NSL	6,835		B	C
MLR	2,24		B	C	D		GAR	4,049			C	D	GWR	6,638		B	C
NSL	2,173		B	C	D		MLR	3,933			C	D	MLR	6,448		B	C
LUG	1,634			C	D	E	RIB	3,367			C	D	RIB	5,814		B	C
CRT	1,313				D	E	GWR	2,589			C	D	GRE	4,693		B	C
RIB	1,288				D	E	GRE	2,483				D	GAR	3,962		B	C
VRD	1,04				D	E	LUG	2,326				D	LUG	3,578			C
GRE	0,958				D	E	ERB	1,913				D	VRD	2,457			C
ERB	0,916				D	E	VRD	1,726				D	ERB	2,434			C
GWR	0,855				D	E	CRT	1,635				D	CRT	2,283			C
PG	0,617					E	PG	1,6				D	PG	2,026			C

Tabella 58. Differenze statisticamente significative del vitispirano 1 tra i diversi trattamenti per ogni varietà secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (α=0.05)

	CRT(µg/L)	ERB(µg/L)	FAL(µg/L)	GAR(µg/L)	GWR(µg/L)	GRE(µg/L)	LUG(µg/L)	MLR(µg/L)	NSL(µg/L)	PG(µg/L)	RIB(µg/L)	VRD(µg/L)	VRM(µg/L)
T10	1,313 b	0,916 b	3,262 b	2,931 a	0,855 b	0,958 c	1,634 b	2,240 b	2,173 b	0,617 b	1,288 c	1,040 b	4,772 b
T40	1,635 b	1,913 ab	6,617 b	4,049 a	2,589 b	2,483 b	2,326 b	3,933 ab	5,013 ab	1,600 a	3,367 b	1,726 ab	8,341 b
T60	2,283 a	2,434 a	31,700 a	3,962 a	6,638 a	4,693 a	3,578 a	6,448 a	6,835 a	2,026 a	5,814 a	2,457 a	18,661 a

Tabella 59. Variazione percentuale del vitispirano 1 tra i diversi trattamenti per ogni varietà

	T10	T40	T60	Variazione % T10-T40	Variazione % T40-T60	Variazione % T10-T60
CRT	1,313 b	1,635 b	2,283 a	25%	40%	74%
ERB	0,916 b	1,913 ab	2,434 a	109%	27%	166%
FAL	3,262 b	6,617 b	31,700 a	103%	379%	872%
GAR	2,931 a	4,049 a	3,962 a	38%	-2%	35%
GWR	0,855 b	2,589 b	6,638 a	203%	156%	677%
GRE	0,958 c	2,483 b	4,693 a	159%	89%	390%
LUG	1,634 b	2,326 b	3,578 a	42%	54%	119%
MLR	2,240 b	3,933 ab	6,448 a	76%	64%	188%
NSL	2,173 b	5,013 ab	6,835 a	131%	36%	214%
PG	0,617 b	1,600 a	2,026 a	159%	27%	228%
RIB	1,288 c	3,367 b	5,814 a	161%	73%	351%
VRD	1,040 b	1,726 ab	2,457 a	66%	42%	136%
VRM	4,772 b	8,341 b	18,661 a	75%	124%	291%

Per questo studio si è preso in esame il vitispirano 1 il quale ha dimostrato, come gli altri norisoprenoidi non megastigmani un aumento generale a T40, ma principalmente nel trattamento più spinto a T60 (figura 32).

La tabella 58 dimostra che le varietà che hanno dimostrato differenze statisticamente significative tra il T10 e il T40 sono CRT, FAL, GRE, LUG, VRM; tra T40 e T60 GAR e PG ed infine tra T10 e T60 solo GAR. Tutte le altre varietà hanno mostrato differenze statisticamente significative tra i diversi tempi.

Le varietà che si sono distinte per concentrazioni inferiori del composto studiato nel T10 erano PG, GRE, GWR ed ERB non superando mai 1 μg/L, il PG era la varietà che sia nel T40 che nel T60 si distingueva per la bassa concentrazione arrivando a 2 μg/L (tabella 57).

Infine, le varietà che si distinguevano per valori più elevati erano FAL e VRM con rispettivamente 3 μg/L e 4,5 μg/L nel T10, 31 μg/L e 18 μg/L nel T60 confermando anche in questo caso che la Falanghina oltre ad essere la varietà che ha accumulato maggiormente questo composto oltre ai norisoprenoidi non megastigmani in generale, ha accumulato concentrazioni più alte pur partendo da valori più bassi visti nel T10 (tabella 58).

8.1.5 Metil salicilato

Il Metil salicilato è un composto odoroso volatile e le sue sfumature aromatiche sono descritte come “farmaceutico”, “canfora” o “mentolo”, è infatti tra i principali costituenti degli oli essenziali, in particolare l'olio di Gaultheria procumbens (98%), noto come *“wintergreen”*(Buttery et al., 1990) .

Il salicilato di metile svolge un ruolo chiave nell'induzione della resistenza acquisita sistemica (SAR) nelle piante e infatti alcuni studi hanno dimostrato che è sintetizzato dall'acido salicilico grazie alla salicilato metil-transferasi (Tieman et al., 2010).

Nell'uva e nel vino con una sogli di odore (OT) in vino pari a 40 μg/L (Buttery et al., 1990), è stato inizialmente identificato come costituente odoroso in diversi distillati di vinaccia di cultivar Moscato, successivamente in vini elaborati da uve sottoposte a macerazione carbonica a concentrazioni dipendenti dal tipo di vitigno (Poitou et al., 2021). È stato osservato sotto forma glicosilata, rilasciata per via chimica ed enzimatica in vino (Carlin, Vrhovsek, et al., 2019a) (Poitou et al., 2021) e riscontrato a concentrazioni elevate in vini Cabernet Sauvignon (Ward et al., 2015) nonché in alcuni vitigni a bacca bianca italiani (Verdicchio e Trebbiano di Lugana) (Carlin et al., 2019). In questa varietà può raggiungere i 45 μg/L nelle forme libere e più di 500 μg/L nelle forme legate, come riportato per Trebbiano di Soave e Verdicchio (Versini et al., 2005). Aggiunto al vino è descritto con una nota floreale, leggermente balsamica, tendente al miele (Slaghenaufi et al., 2021). A tal proposito Carlin et al., 2019 ha

confermato che un'elevata quantità di salicilato di metile caratterizza i vini Verdicchio grazie alla nota balsamica che si percepisce spesso nella degustazione di Verdicchio invecchiato.

METIL SALICILATO

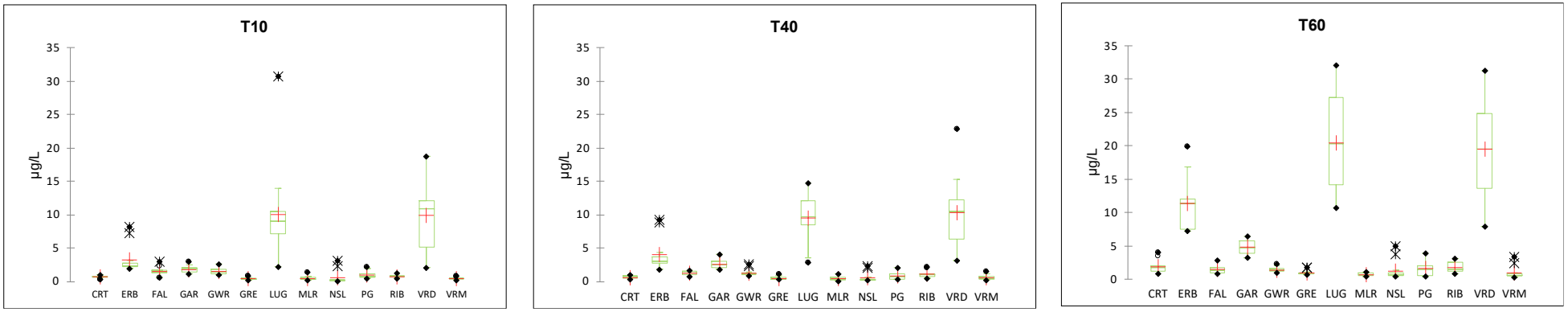


Figura 33. Contenuto di metil salicilato in tutti i vini e trattamenti studiati (T10; T40; T60)

Tabella 60. Differenze significative di metil salicilato tra tutte le varietà a T10, T40 e T60 secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (a =0.05)

T10					T40					T60				
Varietà	Media	Gruppi			Varietà	Media	Gruppi			Varietà	Media	Gruppi		
LUG	10.088	A			VRD	10.351	A			LUG	20.508	A		
VRD	9.922	A			LUG	9.604	A			VRD	19.463	A		
ERB	3.279		B		ERB	4.014		B		ERB	11.339		B	
GAR	1.835		B		GAR	2.587		B	C	GAR	4.769			C
GWR	1.569		B		GWR	1.312		B	C	CRT	1.900			C
FAL	1.486		B		FAL	1.253			C	RIB	1.804			C
PG	0.964		B		RIB	1.084			C	PG	1.622			C
RIB	0.794		B		PG	0.868			C	FAL	1.533			C
CRT	0.690		B		CRT	0.655			C	GWR	1.428			C
NSL	0.585		B		NSL	0.600			C	NSL	1.285			C
MLR	0.517		B		VRM	0.583			C	GRE	1.007			C
VRM	0.458		B		GRE	0.471			C	VRM	0.980			C
GRE	0.448		B		MLR	0.439			C	MLR	0.730			C

Tabella 61. Differenze statisticamente significative di metil salicilato tra i diversi trattamenti per ogni varietà secondo l'analisi di Kruskal-Wallis (a =0.05)

	CRT(µg/L)	ERB(µg/L)	FAL(µg/L)	GAR(µg/L)	GWR(µg/L)	GRE(µg/L)	LUG(µg/L)	MLR(µg/L)	NSL(µg/L)	PG(µg/L)	RIB(µg/L)	VRD(µg/L)	VRM(µg/L)
T10	0.690 b	3.279 b	1.486 a	1.835 b	1.569 a	0.448 b	10.088 b	0.517 a	0.585 a	0.964 a	0.794 b	9.922 b	0.458 a
T40	0.655 b	4.014 b	1.253 a	2.587 b	1.312 a	0.471 b	9.604 b	0.439 a	0.600 a	0.868 a	1.084 b	10.351 b	0.583 a
T60	1.900 a	11.339 a	1.533 a	4.769 a	1.428 a	1.007 a	20.508 a	0.730 a	1.285 a	1.622 a	1.804 a	19.463 a	0.980 a

Tabella 62. Variazione percentuale di metil salicilato tra i diversi trattamenti per ogni varietà

	T10	T40	T60	Variazione % T10-T40	Variazione % T40-T60	Variazione % T10-T60
CRT	0,690 b	0,655 b	1,900 a	-5%	190%	175%
ERB	3,279 b	4,014 b	11,339 a	22%	182%	246%
FAL	1,486 c	1,253 b	1,533 a	-16%	22%	3%
GAR	1,835 c	2,587 b	4,769 a	41%	84%	160%
GWR	1,569 b	1,312 b	1,428 a	-16%	9%	-9%
GRE	0,448 b	0,471 b	1,007 a	5%	114%	125%
LUG	10,088 b	9,604 b	20,508 a	-5%	114%	103%
MLR	0,517 b	0,439 b	0,730 a	-15%	66%	41%
NSL	0,585 b	0,600 b	1,285 a	3%	114%	120%
PG	0,964 b	0,868 b	1,622 a	-10%	87%	68%
RIB	0,794 b	1,084 b	1,804 a	37%	66%	127%
VRD	9,922 b	10,351 b	19,463 a	4%	88%	96%
VRM	0,458 b	0,583 b	0,980 a	27%	68%	114%

Nei Box Plot in figura 33 è possibile osservare due comportamenti diversi. Questo composto in alcuni casi mostra un contenuto senza differenze statisticamente significative in T10, T40 e T60, come nel caso delle varietà FAL, GWR, MLR, NSL, PG, VRM. Nelle restanti varietà invece mostra un contenuto significativamente maggiore in T60 comparato con T10 (come per CRT, RTB; GAR, GRE, LUG, RIB, VRD) mentre in T40 comparato con T10 non mostra differenze significative (tabella 61).

Considerando il nostro set di risultati dal punto di vista delle differenze varietali, nel controllo T10 abbiamo osservato due gruppi basati sul diverso contenuto di questo composto. Il primo formato da Lugana e Verdicchio, con contenuto maggiore, e il secondo con le restanti varietà con un contenuto minore. In ogni caso le concentrazioni medie sia di Verdicchio che di Lugana sono assestate attorno ai 10 µg/L, lontane dalla soglia di percezione.

Nel trattamento a T40, è stato possibile suddividere i campioni di vino in tre gruppi dove quello che mostrava la concentrazione più elevata rimaneva anche in questo caso composto da Lugana e Verdicchio, un secondo gruppo formato da Erbaluce, Gewürztraminer e Garganega con concentrazioni intermedie, tutte le altre varietà hanno mostrato contenuti inferiori. In ogni caso come possibile osservare le concentrazioni tra T10 e T40 non differiscono in maniera significativa in nessuna varietà (tabella 60). Nel caso di T60, sono stati osservati tre gruppi nella tabella 60, il primo gruppo con le concentrazioni più alte era formato da Lugana e Verdicchio; con contenuti che in questo caso sfiorano i 30 µg/L vicini alla soglia di percezione, il secondo gruppo con contenuto intermedio formato solo dai vini Erbaluce ed un terzo gruppo formato da tutti gli altri vini. In T60, sono stati registrati aumenti varietali particolarmente importanti, come nel caso del CRT del 175% o addirittura del 245% in ERB (tabella 62).

I risultati ottenuti suggeriscono che il metil salicilato, in accordo con quanto detto da studi precedenti, potrebbe essere considerato un marker varietale per quanto riguarda i vini Lugana e Verdicchio, i quali sono prodotti con la medesima varietà ma in due territori differenti.

Una varietà che si è distinta per questo composto è l'Erbaluce. Erbaluce, che a T10 mostra concentrazioni basse e non diverse dalle altre varietà, infatti mostra in contemporanea la capacità di liberare metil salicilato durante l'invecchiamento e di raggiungere concentrazioni che potrebbero avere un impatto sul profilo odoroso del vino. In questo caso sarebbe utile valutare in modo più approfondito come la concentrazione di questo composto possa influire sul profilo odoroso di questi vini. È inoltre emerso che l'andamento della molecola durante l'invecchiamento applicato nel presente studio, vede un aumento al trattamento più spinto a 60° C per un mese suggerendo in conclusione che un lungo invecchiamento potrebbe essere efficace se si volessero ottenere le tipiche note aromatiche date dal salicilato di metile in vino.

CONCLUSIONI

Nella figura 34 è riportata una sintesi dei diversi pattern di evoluzione osservati nel corso dello studio. Al fine di rappresentare in maniera efficace la complessità emersa dalle analisi svolte, sono riportati i valori medi della differenza di concentrazione tra le serie T60 e T10 per le molecole che hanno mostrato i maggior incrementi nel corso dell'invecchiamento. Per una migliore visualizzazione, tutti i dati sono stati normalizzati a 100 sul maggiore valore del Δ tra T60 e T10 per una data molecola.

Un primo elemento che emerge da questa analisi è rappresentato dalla forte associazione del TDN con l'invecchiamento di tutti i vini studiati, seppure con differenze varietali alquanto significative. Da questo punto di vista, i risultati del presente studio mettono in evidenza il contributo centrale di forme non megastigmane dei C13-norisoprenoidi al processo di evoluzione aromatica dei vini bianchi italiani. Esiste tuttavia all'interno di questa caratteristica comune una elevata variabilità chiaramente ascrivibile ad effetti di natura varietale, in accordo con precedenti osservazioni relative al contributo del TDN alla tipicità varietale di vini quali ad esempio il Riesling. Da questo punto di vista, varietà quali Falanghina e Vermentino, e in misura minore Greco e Ribolla, risultano essere le varietà il cui invecchiamento è maggiormente associato all'accumulo di questi composti. Considerato che si tratta di molecole caratterizzate da odori di kerosene, tabacco, canfora, occorrerà valutare con maggior dettaglio le implicazioni di tale caratteristica sulla qualità aromatica dei vini invecchiati.

Una seconda categoria di composti in grado di introdurre significative differenze nell'evoluzione del profilo aromatico dei vini è risultata essere quella dei composti solforati leggeri. In particolare, tra i composti misurati, variazioni notevoli sono state osservate nella tendenza di vini differenti ad accumulare DMS e metantiolo durante l'invecchiamento. Laddove quest'ultimo composto è tipicamente associato alla comparsa di odori di ridotto, il contributo aromatico del DMS è notoriamente più complesso e andrà studiato in maniera approfondita. Le varietà maggiormente associate all'accumulo di DMS nel corso dell'invecchiamento sono risultate essere Greco e Nosiola, quest'ultima associata anche a un significativo accumulo di metantiolo.

L'evoluzione del quadro terpenico è emersa come un altro vettore di differenziazione dei pattern di invecchiamento, in particolare con l'accumulo di terpeni ciclici (α-terpineolo e terpienn-4-olo) e biciclici (cineoli). Da questo punto di vista, vini quali Gewürztraminer, Falanghina, Lugana, Vermentino e Verdicchio hanno mostrato pattern di evoluzione maggiormente orientati verso la formazione di 1,4-cineolo, potente composto odoroso caratterizzato da note olfattive balsamiche e di fieno, il cui contributo all'aroma dei vini bianchi andrà ulteriormente approfondito.

Infine, un ulteriore elemento di differenziazione ha riguardato l'evoluzione del metil salicilato, un benzenoide già riportato tra i marcatori aromatici di vini Lugana e Verdicchio. I dati qui raccolti, oltre a confermare la maggior tendenza di queste due tipologie di vino ad accumulare metil salicilato nel corso dell'invecchiamento, hanno consentito di mettere in evidenza la tendenza dei vini Erbaluce per questo stesso tipo di evoluzione.

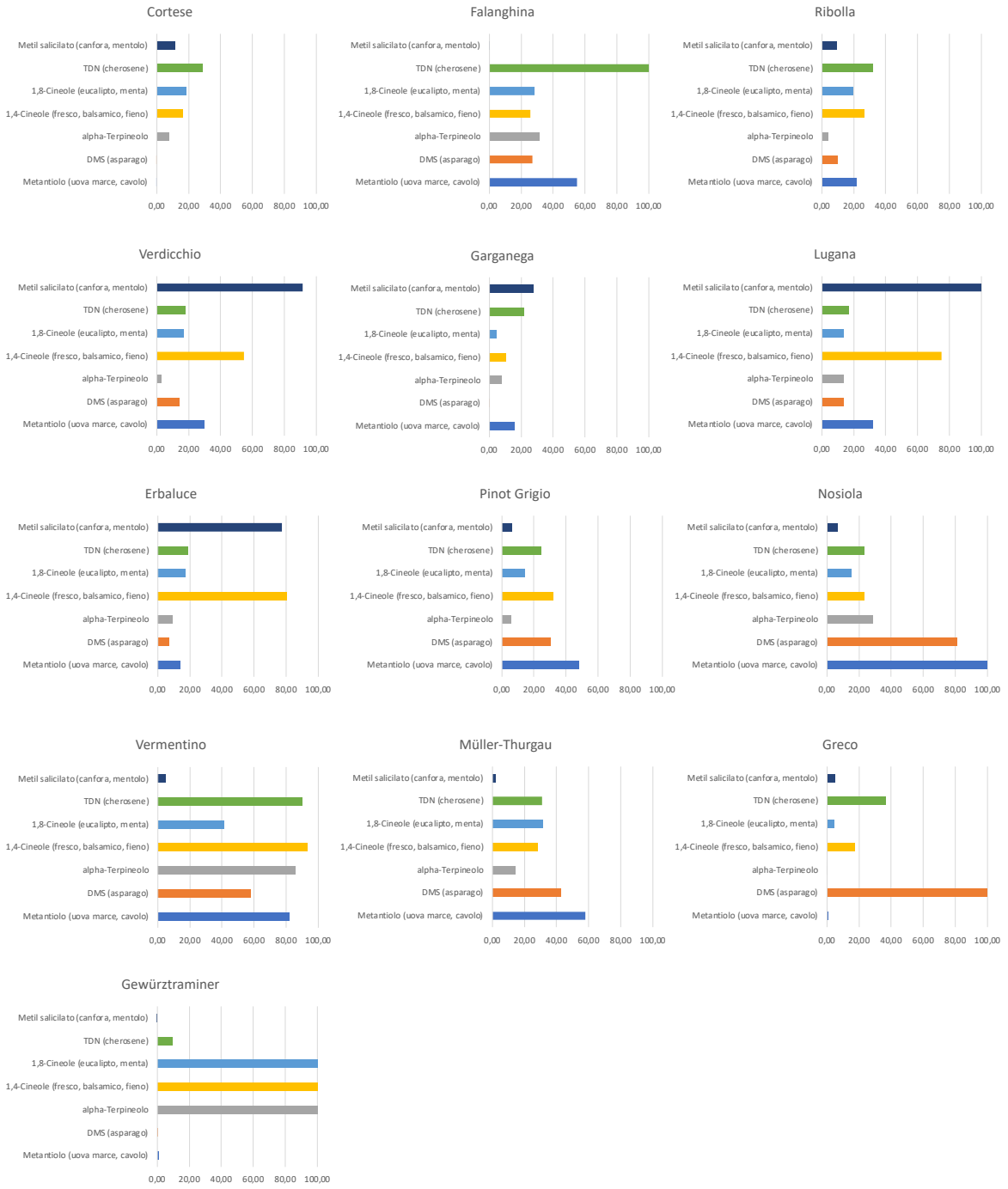


Figura 34. Istogrammi riassuntivi delle principali caratteristiche aromatiche dei vini monovarietali sottoposti invecchiamento modello. Per una migliore visualizzazione tutti i dati sono stati normalizzati a 100 sul maggiore valore del Δ tra T60 e T10 delle molecole più rappresentative.

Considerando che il patrimonio ampelografico italiano e il corrispondente panorama delle denominazioni di origine sono caratterizzati dalla presenza di varietà autoctone e che, rispetto ai vini da esse ottenuti si conosce ad oggi relativamente poco in termini di composizione chimica e attitudine all'invecchiamento, il presente progetto ha permesso di aumentare la conoscenza della composizione volatile e del potenziale di invecchiamento delle principali denominazioni italiane di vini bianchi presenti sul mercato.

BIBLIOGRAFIA

Andrew L. Waterhouse, Gavin L. Sacks, & David W. Jeffery. (2016). *Introduzione ai fenolici. Comprensione della chimica del vino* (Wiley).

Anna Hertzberg. (2008). *La domanda di vino in Italia: analisi delle preferenze del consumatore*. Università di Bologna.

Antalick, G., Tempè, S., Katja, ‖, Uklje, S.ˇ, Blackman, J. W., Deloire, A., de Revel, G., & Schmidtke, L. M. (2015). *Investigation and Sensory Characterization of 1,4-Cineole: A Potential Aromatic Marker of Australian Cabernet Sauvignon Wine*. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b03847

Asproudi, A., Borsa, D., & Cravero, M. C. (2011). *EFFETTI DELL'IPEROSSIDAZIONE E DELLA OSSIDAZIONE CONTROLLATA SULLA QUALITA' DI VINI VERMENTINO DOCUMENTO TECNICO*. https://www.researchgate.net/publication/338949837

Author, C., Girard, B., Fukumoto, L., Mazza, G., & Delaquis, P. (2002). Volatile Terpene Constituents in Gewürztraminer-99. *Am. J. Enol. Vitic*, *53*(2).

Bilkey, W. J., & Nes, E. (1982). Country-of-Origin Effects on Product Evaluations. *Journal of International Business Studies 1982 13:1*, *13*(1), 89–100. https://doi.org/10.1057/PALGRAVE.JIBS.8490539

Buttery, R. G., Teranishi, R., Ling, L. C., & Turnbaugh, J. G. (1990). *Quantitative and Sensory Studies on Tomato Paste Volatiles* (Vol. 38). UTC. https://pubs.acs.org/sharingguidelines

Capone, D. L., van Leeuwen, K., Taylor, D. K., Jeffery, D. W., Pardon, K. H., Elsey, G. M., & Sefton, M. A. (2011). Evolution and occurrence of 1,8-cineole (Eucalyptol) in Australian wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *59*(3), 953–959. https://doi.org/10.1021/JF1038212/SUPPL_FILE/JF1038212_SI_001.PDF

Carlin, S., Masuero, D., Guella, G., Vrhovsek, U., & Mattivi, F. (2019). Methyl Salicylate Glycosides in Some Italian Varietal Wines. *Molecules 2019, Vol. 24, Page 3260*, *24*(18), 3260. https://doi.org/10.3390/MOLECULES24183260

Carlin, S., Piergiovanni, M., Pittari, E., Tiziana Lisanti, M., Moio, L., Piombino, P., Marangon, M., Curioni, A., Rolle, L., Segade, S., Versari, A., Ricci, A., Parpinello, G. P., Luzzini, G., Ugliano, M., Perenzoni, D., Vrhovsek, U., & Mattivi, F. (2022). The contribution of varietal thiols in the diverse aroma of Italian monovarietal white wines. *Food Research International*, *157*, 111404. https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2022.111404

Carlin, S., Vrhovsek, U., Lonardi, A., Landi, L., & Mattivi, F. (2019a). Aromatic complexity in Verdicchio wines: a case study. *OENO One*, *53*(4), 597–610. https://doi.org/10.20870/OENO-ONE.2019.53.4.2396

Carlin, S., Vrhovsek, U., Lonardi, A., Landi, L., & Mattivi, F. (2019b). Aromatic complexity in Verdicchio wines: a case study. *OENO One*, *53*(4), 597–610. https://doi.org/10.20870/OENO-ONE.2019.53.4.2396

Charters, S., & Pettigrew, S. (2007). The dimensions of wine quality. *Food Quality and Preference*, *18*(7), 997–1007. https://doi.org/10.1016/J.FOODQUAL.2007.04.003

Chigo-Hernandez, M. M., Dubois, A., & Tomasino, E. (2022). Aroma Perception of Rose Oxide, Linalool and α-Terpineol Combinations in Gewürztraminer Wine. *Fermentation*, *8*(1). https://doi.org/10.3390/fermentation8010030

Coetzee, C., & du Toit, W. J. (2012). A comprehensive review on Sauvignon blanc aroma with a focus on certain positive volatile thiols. *Food Research International*, *45*(1), 287–298. https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2011.09.017

Conte, L. S., Purcaro, G., & Moret, S. (2014). *Tecniche per l'analisi della frazione volatile*. 231–251. https://doi.org/10.1007/978-88-470-5738-8_9

Costantini, L., Monaco, A., Vouillamoz, J. F., Forlani, M., & Grando, M. S. (2005a). Genetic relationships among local Vitis vinifera cultivars from Campania (Italy). *Vitis*, *44*(1), 25–34. www.biology.

Costantini, L., Monaco, A., Vouillamoz, J. F., Forlani, M., & Grando, M. S. (2005b). Genetic relationships among local Vitis vinifera cultivars from Campania (Italy). *Vitis*, *44*(1), 25–34. www.biology.

Díaz-Maroto, M. C., Schneider, R., & Baumes, R. (2005). Formation pathways of ethyl esters of branched short-chain fatty acids during wine aging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *53*(9), 3503–3509. https://doi.org/10.1021/jf048157o

Dziadas, M., & Jeleń, H. H. (2010a). Analysis of terpenes in white wines using SPE-SPME-GC/MS approach. *Analytica Chimica Acta*, *677*(1), 43–49. https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.06.035

Dziadas, M., & Jeleń, H. H. (2010b). Analysis of terpenes in white wines using SPE–SPME–GC/MS approach. *Analytica Chimica Acta*, *677*(1), 43–49. https://doi.org/10.1016/J.ACA.2010.06.035

Eden, A., van Nedervelde, L., Drukker, M., Benvenisty, N., & Debourg, A. (2001). Involvement of branched-chain amino acid aminotransferases in the production of fusel alcohols during fermentation in yeast. *Applied Microbiology and Biotechnology 2001 55:3*, *55*(3), 296–300. https://doi.org/10.1007/S002530000506

Eggers, N. J., Bohna, K., & Dooley, B. (2006). Determination of vitispirane in wines by stable isotope dilution assay. *American Journal of Enology and Viticulture*, *57*(2), 226–232.

Escudero, A., Campo, E., Fariña, L., Cacho, J., & Ferreira, V. (2007a). Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *55*(11), 4501–4510. https://doi.org/10.1021/JF0636418

Escudero, A., Campo, E., Fariña, L., Cacho, J., & Ferreira, V. (2007b). Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. *Journal of Agricultural and Food*

Chemistry, *55*(11), 4501–4510. https://doi.org/10.1021/JF0636418/ASSET/IMAGES/LARGE/JF0636418F00001.JPEG

Fariña, L., Boido, E., Carrau, F., Versini, G., & Dellacassa, E. (2005a). Terpene compounds as possible precursors of 1,8-cineole in red grapes and wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *53*(5), 1633–1636. https://doi.org/10.1021/JF040332D/ASSET/IMAGES/LARGE/JF040332DF00003.JPEG

Fariña, L., Boido, E., Carrau, F., Versini, G., & Dellacassa, E. (2005b). Terpene compounds as possible precursors of 1,8-cineole in red grapes and wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *53*(5), 1633–1636. https://doi.org/10.1021/JF040332D/ASSET/IMAGES/LARGE/JF040332DF00003.JPEG

Ferreira, V. (2010). Volatile aroma compounds and wine sensory attributes. *Managing Wine Quality: Viticulture and Wine Quality*, 3–28. https://doi.org/10.1533/9781845699284.1.3

Ferreira, V., López, R., & Aznar, M. (2002). Olfactometry and Aroma Extract Dilution Analysis of Wines. *Analysis of Taste and Aroma*, 89–122. https://doi.org/10.1007/978-3-662-04857-3_6

Ferreira, V., López, R., & Cacho, J. F. (2000). *Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties*. https://doi.org/10.1002/1097-0010(20000901)80:11

Fracassetti, D., Limbo, S., Pellegrino, L., & Tirelli, A. (2019). Light-induced reactions of methionine and riboflavin in model wine: Effects of hydrolysable tannins and sulfur dioxide. *Food Chemistry*, *298*, 124952. https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2019.124952

Francis, I. L., Kassara, S., Noble, A. C., & Williams, P. J. (1998). *The Contribution of Glycoside Precursors to Cabernet Sauvignon and Merlot Aroma*. 13–30. https://doi.org/10.1021/BK-1998-0714.CH002

Franco-Luesma, E., & Ferreira, V. (2016). Reductive off-odors in wines: Formation and release of H2S and methanethiol during the accelerated anoxic storage of wines. *Food Chemistry*, *199*, 42–50. https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2015.11.111

Giordano, M., Caudana, A., Hock, M., Zeppa, G., Rolle, L., & Gerbi, V. (2012). *Prime esperienze di vinificazione per il miglioramento del-l'espressione varietale del Vermentino* (Issue 2).

Guth, H. (1997a). Quantitation and Sensory Studies of Character Impact Odorants of Different White Wine Varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *45*(8), 3027–3032. https://doi.org/10.1021/JF970280A

Guth, H. (1997b). Quantitation and Sensory Studies of Character Impact Odorants of Different White Wine Varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *45*(8), 3027–3032. https://doi.org/10.1021/JF970280A

I numeri del vino. (n.d.). *Statistiche Produttive, Dati Di Mercato e Di Consumo, Risultati Economici Dei Principali Operatori*.

ISMEA. (n.d.). *Ismea mercati, trasparenza e conoscenza dei mercati agroalimentari*.

Jackson, R. (2008). Wine Science. *Wine Science*. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-373646-8.X5001-X

Janusz, A., Capone, D. L., Puglisi, C. J., Perkins, M. v., Elsey, G. M., & Sefton, M. A. (2003). (E)-1-(2,3,6-Trimethylphenyl)buta-1,3-diene: A Potent Grape-Derived Odorant in Wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *51*(26), 7759–7763. https://doi.org/10.1021/JF0347113

Jiranek, V., Langridge, P., & Henschke, P. A. (1995). Regulation of hydrogen sulfide liberation in wine-producing Saccharomyces cerevisiae strains by assimilable nitrogen. *Applied and Environmental Microbiology*, *61*(2), 461. https://doi.org/10.1128/AEM.61.2.461-467.1995

Katarína, F., Katarína, M., Katarína, Ď., Ivan, Š., & Fedor, M. (2014). Influence of yeast strain on aromatic profile of Gewürztraminer wine. *LWT - Food Science and Technology*, *59*(1), 256–262. https://doi.org/10.1016/J.LWT.2014.05.057

Koslitz, S., Renaud, L., Kohler, M., & Wüst, M. (2008). Stereoselective Formation of the Varietal Aroma Compound Rose Oxide during Alcoholic Fermentation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *56*(4), 1371–1375. https://doi.org/10.1021/JF072518T

Kotseridis, Y., & Baumes, R. (2000). *Identification of Impact Odorants in Bordeaux Red Grape Juice, in the Commercial Yeast Used for Its Fermentation, and in the Produced Wine*. https://doi.org/10.1021/jf990565i

Lambrechts, M. G., & Pretorius, I. S. (2000). Yeast and its Importance to Wine Aroma - A Review. *South African Journal of Enology and Viticulture*, *21*(1), 97–129. https://doi.org/10.21548/21-1-3560

Le Menn, N., van Leeuwen, C., Picard, M., Riquier, L., de Revel, G., & Marchand, S. (2019). Effect of Vine Water and Nitrogen Status, as Well as Temperature, on Some Aroma Compounds of Aged Red Bordeaux Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. https://doi.org/10.1021/ACS.JAFC.9B00591/ASSET/IMAGES/LARGE/JF-2019-005915_0006.JPEG

Testo unico della vite e del vino.

Lin, J., Massonnet, M., & Cantu, D. (2019). The genetic basis of grape and wine aroma. *Horticulture Research*, *6*(1). https://doi.org/10.1038/S41438-019-0163-1/41965016/41438_2019_ARTICLE_163.PDF

Loscos, N., Hernández-Orte, P., Cacho, J., & Ferreira, V. (2010). Evolution of the aroma composition of wines supplemented with grape flavour precursors from different varietals during accelerated wine ageing. *Food Chemistry*, *120*(1), 205–216. https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2009.10.008

Loscos, N., Ségurel, M., Dagan, L., Sommerer, N., Marlin, T., & Baumes, R. (2008).

Identification of S-methylmethionine in Petit Manseng grapes as dimethyl sulphide precursor in wine. *Analytica Chimica Acta*, *621*(1), 24–29. https://doi.org/10.1016/J.ACA.2007.11.033

Luzzini, G. (2017). *Aroma chemical signatures of wine geographical origin in relationship to grape variety, sensory characteristics, and technological factors. A case study on Valpolicella red wines*. UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI VERONA.

Lytra, G., Tempere, S., Zhang, S., Marchand, S., Revel, G. de, & Barbe, J.-C. (2014). OLFACTORY IMPACT OF DIMETHYL SULFIDE ON RED WINE FRUITY ESTERS AROMA EXPRESSION IN MODEL SOLUTION. In *J. Int. Sci. Vigne Vin* (Vol. 48).

Maicas José Juan Mateo, S. (2005). MINI-REVIEW Hydrolysis of terpenyl glycosides in grape juice and other fruit juices: a review. *Appl Microbiol Biotechnol*, *67*, 322–335. https://doi.org/10.1007/s00253-004-1806-0

Marais, J., Wyk, C. J. van, & Rapp, A. (1992). Effect of Sunlight and Shade on N orisoprenoid Levels in Maturing Weisser Riesling and Chenin blanc Grapes and Weisser Riesling Wines. *South African Journal of Enology and Viticulture*, *13*(1), 23–32. https://doi.org/10.21548/13-1-2191

Marchiori, U. (2017). *Le dinamiche evolutive dei vini bianchi del nord-est d'Italia: approcci di studio e strategie di vinificazione*. Università di Udine.

Martínez, J. A., Melgosa, M., Pérez, M. M., Hita, E., & Negueruela, A. I. (2001). Note. Visual and Instrumental Color Evaluation in Red Wines. *Food Science and Technology International*, *7*(5), 439–444. https://doi.org/10.1106/VFAT-5REN-1WK2-5JGQ

Mateo, J. J., & Jiménez, M. (2000a). Monoterpenes in grape juice and wines. *Journal of Chromatography A*, *881*(1–2), 557–567. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)01342-4

Mateo, J. J., & Jiménez, M. (2000b). Monoterpenes in grape juice and wines. *Journal of Chromatography A*, *881*(1–2), 557–567. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)01342-4

Mendes-Pinto, M. M. (2009a). Carotenoid breakdown products the-norisoprenoids-in wine aroma. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, *483*(2), 236–245. https://doi.org/10.1016/J.ABB.2009.01.008

Mendes-Pinto, M. M. (2009b). Carotenoid breakdown products the—norisoprenoids—in wine aroma. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, *483*(2), 236–245. https://doi.org/10.1016/J.ABB.2009.01.008

Mestres, M., Busto, O., & Guasch, J. (2000a). Analysis of organic sulfur compounds in wine aroma. *Journal of Chromatography A*, *881*(1–2), 569–581. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00220-X

Mestres, M., Busto, O., & Guasch, J. (2000b). Analysis of organic sulfur compounds in wine aroma. *Journal of Chromatography A*, *881*(1–2), 569–581. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00220-X

Ministero delle politiche agricole alimentari e forestali. (n.d.). *Registro nazionale delle varietà di vite*. Retrieved September 15, 2022, from http://catalogoviti.politicheagricole.it/catalogo.php

Mipaaf - Disciplinari vini DOP e IGP. (n.d.). Retrieved September 16, 2022, from https://www.politicheagricole.it/flex/cm/pages/ServeBLOB.php/L/IT/IDPagina/4625

ML, M., I, M., P, D., V, L., T, T., & D, D. (2001). Effect of Saccharomyces cerevisiae yeast strains on the liberation of volatile thiols in Sauvignon blanc wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, *52*(2), 136–139. https://europepmc.org/article/AGR/IND23235289

Moio, L., Ugliano, M., Gambuti, A., Genovese, A., & Piombino, P. (2004). *Influence of Clarification Treatment on Free and Bound Aroma Compounds-7*.

Moio, L., Ugliano, M., Genovese, A., Gambuti, A., Pessina, R., & Piombino, P. (2004). Effect of Antioxidant Protection of Must on Volatile Compounds and Aroma Shelf Life of Falanghina (Vitis vinifera L.) Wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *52*(4), 891–897. https://doi.org/10.1021/jf034869n

Noble, A. C. (1994). Wine flavour. *Understanding Natural Flavors*, 228–242. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2143-3_15

OIV. (2010). *DEFINIZIONE DI "TERROIR" VITIVINICOLO, RISOLUZIONE OIV/VITI 333/2010*.

OIV. (2020). *NOTA DI CONGIUNTURA DEL SETTORE VITIVINICOLO MONDIALE NEL 2020*.

Ong, P. K. C., & Acree, T. E. (1999). Similarities in the aroma chemistry of Gewurztraminer variety wines and lychee (Litchi chinesis Sonn.) fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *47*(2), 665–670. https://doi.org/10.1021/JF980452J/ASSET/IMAGES/LARGE/JF980452JF00002.JPEG

Parr, & v. W. (2018). *Terroir & the concept of wine typicality*.

Piombino P., Pessina R., Genovese A., & Moio L. (2004). Gli odori di frutti di bosco dell'aroma del vino. Parte II: analisi strumentale. *L'Enologo*.

Poitou, X., Redon, P., Pons, A., Bruez, E., Delière, L., Marchal, A., Cholet, C., Geny-Denis, L., & Darriet, P. (2021). Methyl salicylate, a grape and wine chemical marker and sensory contributor in wines elaborated from grapes affected or not by cryptogamic diseases. *Food Chemistry*, *360*, 130120. https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2021.130120

Ribéreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Donèche, B., Lonvaud, & A. (2006). *Manuale di enologia, Volume 1: La microbiologia del vino e delle vinificazioni : Vol. Volume 1* (John Wiley & Figli, Ed.; seconda).

Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., & Dubourdieu, D. (2007). *Chimica del vino, stabilizzazione, trattamenti: Vol. II* (John Wiley & Figli, Ed.).

Robinson, A. L., Boss, P. K., Solomon, P. S., Trengove, R. D., Heymann, H., & Ebeler, S. E. (2014). Origins of grape and wine aroma. Part 1. Chemical components and viticultural impacts. *American Journal of Enology and Viticulture*, *65*(1), 1–24. https://doi.org/10.5344/AJEV.2013.12070

Robinson Jancis, Harding Julia, & Vouillamoz Josè. (2013). *Wine grapes: a complete guide to 1,368 vine varieties, including their origins and flavours.*

Roland, A., Schneider, R., Razungles, A., & Cavelier, F. (2011). Varietal thiols in wine: Discovery, analysis and applications. *Chemical Reviews*, *111*(11), 7355–7376. https://doi.org/10.1021/CR100205B/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR-2010-00205B_0023.GIF

Seguin, & G. (1988). *Ecosystems of the great red wines produced in the maritime climate of Bordeaux. Proceedings of the Symposium on Maritime Climate Winegrowing*.

Segurel, M. A., Razungles, A. J., Riou, C., Trigueiro, M. G. L., & Baumes, R. L. (2005). Ability of possible DMS precursors to release DMS during wine aging and in the conditions of heat-alkaline treatment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *53*(7), 2637–2645. https://doi.org/10.1021/JF048273R/ASSET/IMAGES/LARGE/JF048273RF00005.JPEG

Siebert, T. E., Solomon, M. R., Pollnitz, A. P., & Jeffery, D. W. (2010a). Selective determination of volatile sulfur compounds in wine by gas chromatography with sulfur chemiluminescence detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *58*(17), 9454–9462. https://doi.org/10.1021/JF102008R/ASSET/IMAGES/LARGE/JF-2010-02008R_0003.JPEG

Siebert, T. E., Solomon, M. R., Pollnitz, A. P., & Jeffery, D. W. (2010b). Selective determination of volatile sulfur compounds in wine by gas chromatography with sulfur chemiluminescence detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *58*(17), 9454–9462. https://doi.org/10.1021/JF102008R/ASSET/IMAGES/LARGE/JF-2010-02008R_0003.JPEG

Skouroumounis, G. K., & Sefton, M. A. (2000). Acid-catalyzed hydrolysis of alcohols and their β-D-glucopyranosides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *48*(6), 2033–2039. https://doi.org/10.1021/JF9904970/ASSET/IMAGES/LARGE/JF9904970H00002.JPEG

Slaghenaufi, D., Guardini, S., Tedeschi, R., & Ugliano, M. (2019). Volatile terpenoids, norisoprenoids and benzenoids as markers of fine scale vineyard segmentation for Corvina grapes and wines. *Food Research International*, *125*. https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2019.108507

Slaghenaufi, D., Luzzini, G., Solis, J. S., Forte, F., Ugliano, M., Biasioli, F., Capozzi, V., Khomenko, I., Borruso, L., & Silcock, P. (2021). Two Sides to One Story—Aroma Chemical and Sensory Signature of Lugana and Verdicchio Wines. *Molecules 2021, Vol. 26, Page 2127*, *26*(8), 2127. https://doi.org/10.3390/MOLECULES26082127

Slaghenaufi, D., & Ugliano, M. (2018). Norisoprenoids, sesquiterpenes and terpenoids content of Valpolicella wines during aging: Investigating aroma potential in relationship to evolution of tobacco and balsamic aroma in aged wine. *Frontiers in Chemistry*, *6*(MAR), 66. https://doi.org/10.3389/FCHEM.2018.00066/BIBTEX

Slaghenaufi, D., Vanzo, L., Luzzini, G., Arapitsas, P., Marangon, M., Curioni, A., Mattivi, F., Piombino, P., Moio, L., Versari, A., Ricci, A., Segade, S. R., Rolle, L., & Ugliano, M.

(2022). Monoterpenoids and norisoprenoids in Italian red wines. *Oeno One*, *56*(3), 185–193. https://doi.org/10.20870/oeno-one.2022.56.3.5387

Song, M., Xia, Y., & Tomasino, E. (2015). Investigation of a Quantitative Method for the Analysis of Chiral Monoterpenes in White Wine by HS-SPME-MDGC-MS of Different Wine Matrices. *Molecules 2015, Vol. 20, Pages 7359-7378*, *20*(4), 7359–7378. https://doi.org/10.3390/MOLECULES20047359

Tarasov, A., Giuliani, N., Dobrydnev, A., Schuessler, C., Volovenko, Y., Rauhut, D., & Jung, R. (2020). 1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalene (TDN) Sensory Thresholds in Riesling Wine. *Foods 2020, Vol. 9, Page 606*, *9*(5), 606. https://doi.org/10.3390/FOODS9050606

Tieman, D., Zeigler, M., Schmelz, E., Taylor, M. G., Rushing, S., Jones, J. B., & Klee, H. J. (2010). Functional analysis of a tomato salicylic acid methyl transferase and its role in synthesis of the flavor volatile methyl salicylate. *Plant Journal*, *62*(1), 113–123. https://doi.org/10.1111/j.1365-313X.2010.04128.x

Tominaga, T., Murat, M. L., & Dubourdieu, D. (1998). Development of a Method for Analyzing the Volatile Thiols Involved in the Characteristic Aroma of Wines Made from Vitis vinifera L. Cv. Sauvignon Blanc. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *46*(3), 1044–1048. https://doi.org/10.1021/JF970782O/ASSET/IMAGES/LARGE/JF970782OF00002.JPEG

Ugliano, M. (2013a). *Oxygen Contribution to Wine Aroma Evolution during Bottle Aging*. https://doi.org/10.1021/jf400810v

Ugliano, M. (2013b). Oxygen contribution to wine aroma evolution during bottle aging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *61*(26), 6125–6136. https://doi.org/10.1021/JF400810V

Ugliano, M., Bartowsky, E. J., McCarthy, J., Moio, L., & Henschke, P. A. (2006a). Hydrolysis and Transformation of Grape Glycosidically Bound Volatile Compounds during Fermentation with Three Saccharomyces Yeast Strains. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *54*(17), 6322–6331. https://doi.org/10.1021/JF0607718

Ugliano, M., Bartowsky, E. J., McCarthy, J., Moio, L., & Henschke, P. A. (2006b). Hydrolysis and Transformation of Grape Glycosidically Bound Volatile Compounds during Fermentation with Three Saccharomyces Yeast Strains. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *54*(17), 6322–6331. https://doi.org/10.1021/JF0607718

Ugliano, M., Fedrizzi, B., Siebert, T., Travis, B., Magno, F., Versini, G., & Henschke, P. A. (2009). Effect of nitrogen supplementation and saccharomyces species on hydrogen sulfide and other volatile sulfur compounds in Shiraz fermentation and wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *57*(11), 4948–4955. https://doi.org/10.1021/JF8037693/ASSET/IMAGES/LARGE/JF-2008-037693_0001.JPEG

Ugliano, M., & Henschke, P. A. (2009a). Yeasts and wine flavour. *Wine Chemistry and Biochemistry*, 313–392. https://doi.org/10.1007/978-0-387-74118-5_17/COVER

Ugliano, M., & Henschke, P. A. (2009b). Yeasts and wine flavour. *Wine Chemistry and Biochemistry*, 313–392. https://doi.org/10.1007/978-0-387-74118-5_17/COVER

Van Leeuwen, C. (2022). Terroir: The effect of the physical environment on vine growth, grape ripening, and wine sensory attributes. *Managing Wine Quality*, 341–393. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102067-8.00005-1

Vantini, F., Tacconi, G., Gastaldelli, M., Govoni, C., Tosi, E., Malacrinò, P., Bassi, R., & Cattivelli, L. (2003). Biodiversity of grapevines (Vitis vinifera L.) grown in the Province of Verona. *Vitis*, *42*(1), 35–38. http://relay.ismaa.it:12164/genetica/gmc.html

Walter, M. H., & Strack, D. (2011). Carotenoids and their cleavage products: Biosynthesis and functions. *Natural Product Reports*, *28*(4), 663–692. https://doi.org/10.1039/C0NP00036A

Ward, S. C., Petrie, P. R., Johnson, T. E., Boss, P. K., & Bastian, S. E. P. (2015). Unripe Berries and Petioles in Vitis vinifera cv. Cabernet Sauvignon Fermentations Affect Sensory and Chemical Profiles. *American Journal of Enology and Viticulture*, *66*(4), 435–443. https://doi.org/10.5344/AJEV.2015.15016

Williams P.J., Strauss C.R, Wilson B., & Massy Westropp R.A. (1981). *Studi sull'idrolisi di composti precursori monoterpenici di Vitis vinifera e modelli di monoterpeni beta-D-glucosidi per razionalizzare la composizione monoterpenica dell'uva*.

Winterhalter, P. (1991). *1825 1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalene (TDN) Formation in Wine*. *39*, 1825–1829. https://pubs.acs.org/sharingguidelines

Winterhalter, P., & Rouseff, R. (2001). *Carotenoid-Derived Aroma Compounds: An Introduction*. 1–17. https://doi.org/10.1021/BK-2002-0802.CH001

Winterhalter, P., & Skouroumounis, G. K. (1997). Glycoconjugated aroma compounds: occurrence, role and biotechnological transformation. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, *55*, 73–105. https://doi.org/10.1007/BFB0102063/COVER

Wood, C., Siebert, T. E., Parker, M., Capone, D. L., Elsey, G. M., Pollnitz, A. P., Eggers, M., Meier, M., Vössing, T., Widder, S., Krammer, G., Sefton, M. A., & Herderich, M. J. (2008). *From Wine to Pepper: Rotundone, an Obscure Sesquiterpene, Is a Potent Spicy Aroma Compound*. https://doi.org/10.1021/jf800183k

World Health Organization. (2018). *Global status report on alcohol and health*.

Wu, Y., Zhu, B., Tu, C., Duan, C., & Pan, Q. (2011). Generation of volatile compounds in litchi wine during winemaking and short-term bottle storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *59*(9), 4923–4931. https://doi.org/10.1021/jf2001876

Yuan, T.-T., Chen, Q.-Q., Zhao, P.-J., Zeng, Y., Liu, X.-Z., & Lu, S. (2011). Identification of enzymes responsible for the reduction of geraniol to citronellol. *Regular Article Nat. Prod. Bioprospect*, *1*, 108–111. https://doi.org/10.1007/s13659-011-0032-6