



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI
DI UDINE**



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI
DI TRENTO**

**Corso di Laurea Interateneo in
Viticultura ed Enologia**

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI UDINE
DIPARTIMENTO DI SCIENZE AGROALIMENTARI,
AMBIENTALI E ANIMALI**

Elaborato per il conseguimento della
Laurea
(L-25)

**MACERAZIONE PREFERMENTATIVA DI UVE RIBOLLA GIALLA:
EFFETTI SULLE CARATTERISTICHE DEI VINI**

**Relatore:
Prof. Roberto Zironi**

**Laureando:
Muzic Fabijan**

**Correlatore:
Dott. Piergiorgio Comuzzo**

ANNO ACCADEMICO: 2015/2016

INDICE

INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI	4
PARTE GENERALE	5
LA VARIETÀ RIBOLLA GIALLA	5
CENNI STORICI	5
DIFFUSIONE DEL VITIGNO	7
AMPELOGRAFIA	8
TECNICHE DI VINIFICAZIONE	10
CARATTERISTICHE ORGANOLETTRICHE DEL VINO	12
MACERAZIONE PELLICOLARE PREFERMENTATIVA DELLE UVE BIANCHE	14
STORIA	14
FINI PRATICI ED INFLUENZE SULLA COMPOSIZIONE DEL MOSTO E DEL VINO	14
MODALITÀ DI REALIZZAZIONE	18
MACERAZIONE FERMENTATIVA E POST-FERMENTATIVA DELLE UVE BIANCHE	21
STORIA	21
FINI PRATICI ED INFLUENZE SULLA COMPOSIZIONE DEL MOSTO E DEL VINO	22
MODALITÀ DI REALIZZAZIONE	28
PARTE SPERIMENTALE	30
LA ZONA DI PRODUZIONE: IL COLLIO	30
PEDOLOGIA	30
CLIMA	31
VOCAZIONE VARIETALE	33
IL VIGNETO	33
L'ANNATA 2015 NEL COLLIO	34
LE MICROVINIFICAZIONI SPERIMENTALI	36
SCOPO DEL LAVORO	36
MATERIALI E METODI	36
CARATTERISTICHE DEI MICROVINIFICATORI	36
IMPOSTAZIONE ED ESECUZIONE DELLE TESI	37
CONSERVAZIONE DEI CAMPIONI	39

ANALISI DELLE TESI SPERIMENTALI	40
ANALISI CHIMICHE: MATERIALI E METODI	40
STUDIO DEL COLORE A 420 NANOMETRI	40
DETERMINAZIONE DELL' INDICE DI POLIFENOLI TOTALI	41
POM TEST	41
DETERMINAZIONE DEI TANNINI TOTALI (proantocianidine)	42
DETERMINAZIONE DELLA STABILITÀ PROTEICA	43
DETERMINAZIONE DELLA STABILITÀ TARTARICA	44
DOSAGGIO DEI COMPOSTI AROMATICI VARIETALI IN FORMA LIBERA (Terpeni e Norisoprenoidi)	47
DETERMINAZIONE DELL' ACIDITÀ TOTALE	50
DETERMINAZIONE DEL pH	51
DETERMINAZIONE DELL' ACIDITÀ VOLATILE	51
DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO IN ALCOL METILICO	52
DETERMINAZIONE DELL' ESTRATTO NON RIDUTTORE (ENR)	53
DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO IN POTASSIO	53
DETERMINAZIONE DEL POTERE TAMPONE	54
RISULTATI E DISCUSSIONE	56
INDICE DI POLIFENOLI TOTALI	56
TANNINI TOTALI (Proantocianidine)	57
STUDIO DEL COLORE A 420 NANOMETRI	58
STABILITÀ PROTEICA	59
CONTENUTO IN POTASSIO	60
ACIDITÀ TOTALE	61
ACIDITÀ VOLATILE	63
ALCOL METILICO	64
ESTRATTO NON RIDUTTORE (ENR)	65
POTERE TAMPONE	66
STABILITÀ TARTARICA	67
TERPENI E NORISOPRENOIDI IN FORMA LIBERA	68
CONCLUSIONI	73
BIBLIOGRAFIA	74
RINGRAZIAMENTI	79

INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI

La macerazione pellicolare pre fermentativa (MPP) operata su vendemmie sane e con maturità delle uve omogenea, è da sempre utilizzata come tecnica di vinificazione per la produzione di vini bianchi di qualità (Ribèreau-Gayon et al., 1976). Essa è da tempo studiata in quanto motivo di diatribe tra diverse scuole di pensiero. Secondo alcuni autori (Singelton et al, 1975; Berg, Ough, et al., 1971) la macerazione pellicolare di durata superiore alle 12 ore, conduce a dei vini più grossolani, fenolici, e di qualità complessivamente inferiore. Secondo altri lavori invece (Arnold & Noble, 1979) la macerazione prefermentativa, su un vitigno come lo chardonnay, permette di creare vini più aromatici e strutturati, senza abbassarne la qualità complessiva. Senza nulla togliere alle numerosissime esperienze fatte da svariati autori, la MPP continua ad essere oggetto di discussione, in quanto fornisce sempre risultati molto diversi dipendentemente a numerose variabili. Alcune di queste sono la varietà dell'uva, la sua maturità, il clima, e come non ultime variabili, la durata della macerazione, e la temperatura di attuazione della stessa. Proprio a questo proposito, si è voluto impostare un lavoro sperimentale sulla MPP con un vitigno molto diffuso e vocato nella zona del Collio, ma su cui ad oggi sono state fatte ancora poche sperimentazioni e pubblicazioni scientifiche. Da tempo è noto come la Ribolla Gialla possa essere un'uva adatta a svariate lavorazioni, e che riesce a dare dei prodotti tra loro molto eterogenei: dal vino bianco fresco, a quello da lungo invecchiamento, fino alla spumantizzazione. La macerazione gioca un ruolo fondamentale per la Ribolla Gialla. Secondo l'esperienza di molti produttori del Collio infatti, è un'uva che contiene molto del suo patrimonio qualitativo proprio nella buccia.

La sperimentazione ha lo scopo di confrontare analiticamente vini diversi ottenuti dalla stessa medesima uva di partenza di Ribolla Gialla, la quale è stata vinificata variando solamente il tempo (in giorni) di macerazione pellicolare prefermentativa. Uno dei sei campioni totali è stato vinificato con una macerazione fermentativa di 30 giorni in maniera da avere il confronto con uno stile di vinificazione molto di moda negli ultimi anni (chiamato usualmente "orange wine").

PARTE GENERALE

LA VARIETÀ RIBOLLA GIALLA

CENNI STORICI

Secondo la maggior parte degli studiosi, il vitigno è da sempre coltivato in Friuli. Secondo alcuni invece, un suo antenato potrebbe essere l'uva Avola, importata dai Romani durante il loro dominio in terra friulana. Una terza tesi attribuirebbe l'origine della varietà "Robola", coltivata in Friuli Venezia Giulia durante il periodo del dominio di Venezia, alle isole Ionie e della Dalmazia, diffusa appunto dai Veneziani stessi all'epoca della Senerissima Repubblica di Venezia.

Il primo documento nel quale il vitigno viene chiaramente citato risale al 1299 e si riferisce agli atti di compravendita della Ribolla Gialla del notaio Ermanno di Gemona.

Altri documenti citati dal professor Perusini raccontano che la Ribolla Gialla veniva offerta dal Comune di Udine alle cariche politiche e militari, al loro ingresso nella città.

La presenza del vino Raibola (o Ràbola) dell'Istria e del Collio viene confermata anche da un documento stilato ad Udine nel 1324. Il 1327 viene malinconicamente citato come un'annata di scarsa produzione di vini, soprattutto di vino "Ribolla".

In un documento di compravendita di un terreno presente nel comune di Barbana datato 1376, viene precisato che il "Colono da tale appezzamento" riusciva a ricavare "sex urnas Raboli" (C. Fabbro, 2002).

Nel catalogo del "di Maniago" sono descritte la Ribolla Gialla (fig.1) e la Ribolla Verde, che, oltre per il colore degli acini, differivano anche per gli areali di coltivazione. La Ribolla Gialla era la più coltivata in collina, nei colli goriziani e meno in quelli udinesi, dando i risultati qualitativamente migliori. La Ribolla Verde invece, molto meno diffusa, era più presente sulla parte dell'attuale Goriška Brda. Tra questi due biotipi si identificavano probabilmente anche altri cloni, che nella storia hanno assunto nomi vari, tra cui la Ribolla di Rosazzo, la Ribolla bianca imperiale (chiamata anche Ribuelàt, all'epoca coltivata sulla zona di Premariacco), la Ràbola, e la Ribolla di Castel Dobra (Rebula in Sloveno).

Il vitigno ha assunto nella sua lunga storia, ed a causa di numerosi intrecci culturali, anche diversi sinonimi all'interno e al di fuori della regione: "Rebolla", "Ribuèle", "Ràbuele", "Ribuèle zale", "Ribolla di Rosazzo", "Raibola", "Ràbola", "Rèbula" (nella parte slovena del Collio). Esiste anche una Ribolla nera o "Pòcalza" (in sloveno) che dà origine ad un vitigno noto come "Schioppettino" (W. Filipputti, op. cit., 1983).

I vari ampelografi, come l'Acerbi, Odart e Di Rovasenda consideravano la Ribolla Gialla, fino alla fine del 1700, tra i vitigni più pregiati in Regione. “Varietà di qualità indiscutibili”, quale il vigore, la tardività nel germogliamento (fig. 2) (che la faceva resistere alle gelate primaverili) e la precocità di maturazione.

Verso la fine del XIX secolo, la fama di tale varietà cominciò a consumarsi: all'esposizione del 1863 “[...] vi fu chi osò mettere in dubbio se veramente quest'uva meritasse la reputazione che gode generalmente [...] Il vino di bottiglia, fatto con sola Ribola, non presenta alcun pregio particolare [...]” (Pecile et. al., op. cit., 1880).



Fig. 1 - Disegno del grappolo di Ribolla Gialla (Tiburzio Donadon; Atlante ampelografico di Guido Poggi, 1939 - Consorzio Provinciale tra i Produttori dell'Agricoltura- Sezione della Viticoltura- Udine - Arti Grafiche - Pordenone)



Fig. 2 - Disegno del germoglio di Ribolla Gialla (Tiburzio Donadon; Atlante ampelografico di Guido Poggi, 1939 - Consorzio Provinciale tra i Produttori dell'Agricoltura- Sezione della Viticoltura- Udine - Arti Grafiche - Pordenone)

Negli anni '60 nel Collio è drasticamente calato l'interesse per la Ribolla Gialla, crescendo, per contro, la simpatia verso vitigni come il Tocai Friulano, il Pinot Bianco e Grigio ed il Sauvignon. La globalizzazione del mercato del vino in quegli anni ha portato all'abbandono di molti vitigni tradizionali (ed in molti casi alla perdita degli stessi).

La situazione cominciò a cambiare con il riconoscimento della D.O.C. Collio (D. P .R. 24.05.1968) in cui il vitigno Ribolla Gialla poteva essere utilizzato per la creazione di un

"uvaggio" che fotografava la situazione del Collio "classico", in cui almeno il 90% dei vigneti era costituito da vitigni a bacca bianca; le vecchie vigne erano in gran parte una miscela di Ribolla Gialla con Tocai friulano e Malvasia istriana.

Grazie ad alcune modifiche del disciplinare (D.P.R. 25.03.1998), il Consorzio Collio ha permesso l'introduzione del vino Ribolla Gialla anche in "purezza", come monovarietale, mantenendo ed ampliando l'uvaggio ancora comprendente la Ribolla Gialla, il Collio Bianco appunto.

Nei Colli Orientali, per contro, la Ribolla Gialla sin dal primo disciplinare (D.P.R. 20.07.1970) era prevista in purezza, e tale è rimasta fino ad oggi.

E' da ricordarsi inoltre come le vinacce di Ribolla Gialla possano essere utilizzate per la preparazione di Grappa di ottima qualità. Una buona parte di succo e di polpa restano infatti di norma nelle vinacce esauste di Ribolla Gialla, il che la rende molto adatta alla distillazione. Appena nel 1974 viene prodotta e messa in commercio la prima Grappa monovitigno di Ribolla Gialla (G. Nonino, op. cit., 2011).

DIFFUSIONE DEL VITIGNO

Le zone più vocate alla coltivazione di questo vitigno sono senza dubbio le zone collinari del Collio, e dei Colli Orientali del Friuli (Rosazzo DOCG), dove il vitigno ha trovato le condizioni geologiche, pedologiche e climatiche migliori per poter esprimere il massimo della propria qualità.

A causa della sua forte vigoria e all'attitudine alla produzione, la sua diffusione nelle zone di pianura è sempre stata limitata, prediligendo terreni asciutti e poco profondi.

Attualmente la Ribolla Gialla è considerato come un vitigno di confine, essendo la sua zona di coltivazione divisa tra il Friuli Venezia Giulia (Collio e COF) e la Slovenia (Goriška Brda).

I dati ufficiali sulla diffusione indicano che nella parte italiana sono circa 175 gli ettari dedicati alla coltivazione del vitigno; nella zona del Goriška Brda la situazione è invece più favorevole, con circa 500 ettari vitati a Ribolla.

Attualmente in Regione solamente in due disciplinari di produzione di vini D.O.C. è possibile ritrovare la Ribolla gialla: Collio, con circa 80 ettari in coltivazione, e Colli Orientali del Friuli, con circa 94 ettari coltivati. La produzione totale di vino Ribolla Gialla DOC in Friuli, ammontava a circa 11.000 ettolitri nelle due zone di produzione per l'annata 2009. La Ribolla Gialla viene anche compresa nelle due IGT regionali (Venezia Giulia e Delle Venezie) con una superficie totale di circa 68 ettari (CCIAA Udine, 2009). Il trend dei

vigneti di Ribolla Gialla è tuttora in rapido aumento, infatti la superficie totale coltivata in Regione già nel 2011, tra DO e IG, è stata di ben 283 ettari (CCIAA Udine, 2011).

È da tener presente che i dati per quanto riguarda le superfici e le produzioni, in particolare quelli della zona del Collio, sono piuttosto approssimativi, in quanto le denunce riguardano specificatamente i vigneti di Ribolla Gialla solamente per quelli vinificati in purezza. Non è così per quelli denominati come “Collio” o “Collio bianco”, costituiti molte volte da una buona parte di Ribolla Gialla in uvaggio con vitigni come Tocai friulano e Malvasia istriana o altri vitigni compresi nella DOC.

I comuni di maggior coltivazione della Ribolla Gialla sono in ordine decrescente: San Floriano del Collio, Gorizia (in particolare ad Oslavia), Dolegna del Collio, Cormòns, Capriva e Mossa.

In Slovenia le località di maggiore diffusione della Ribolla (Rèbula) rimangono Castel Dobra, Medana, Cosana, Quisca, San Martino, Bigliana, San Lorenzo, Cerò, Visgnavicco, Vedrigano (per la Goriška Brda) e Vipacco.

Negli ultimi anni il Veneto, grazie anche grande al successo del Prosecco come vino spumante, nutre grande interesse nei confronti della Ribolla Gialla, come vino di grande qualità, particolarmente adatto per la spumantizzazione con il metodo Martinotti.

AMPELOGRAFIA

La descrizione ampelografica prenderà in considerazione esclusivamente il biotipo Ribolla Gialla.

Sotto il profilo ampelografico la Ribolla Gialla presenta vigore medio-elevato, una discreta resistenza all'oidio e alla peronospora, mentre nelle annate troppo piovose, o nei terreni eccessivamente fertili, soffre di attacchi botritici e di marciumi (A. Zanutta, op. cit., 2011).

Nella fase giovanile della vite la produttività di questo vitigno è elevata con fenomeni di gigantismo del grappolo. A questo problema è possibile ovviare adottando una potatura che contiene la produzione, come ad esempio un cordone con speroni corti. Con il procedere dell'età, le viti tendono naturalmente ad un contenimento produttivo ed all'equilibrio vegetativo.

Il germoglio della Ribolla Gialla si presenta espanso e leggermente curvo, con un colore verde-giallastro, con striature brune ed apice sublanuginoso di media espansione tendente al dorato. I viticci sono bifidi.

La foglia (fig. 4) è di media grandezza, irregolare, con accenni a tre lobi, rotondeggiante, margini leggermente crespatis che sono dotati di una dentatura di piccole dimensioni e poco

profonda. La pagina superiore si presenta di un verde chiaro, quella inferiore invece è più scura ma decisamente glabra. Il lembo è piano o leggermente a forma di coppa, con nervature verdi o leggermente rosate alla base, poco appariscenti.

Il seno peziolare è generalmente aperto, con seni laterali superiori aperti ed appena accennati. Il picciolo è corto, di colore verde-rosato.

L' infiorescenza è di forma piramidale, lunga da 8 a 12 cm, con fiori ermafroditi ed autofertili (I. Cosmo, op. cit., 1940).

Il grappolo si presenta da piccolo a grande (fig. 4), cilindrico oppure cilindrico-conico. La dimensione è dipendentemente alla forma di allevamento. Le forme a potatura corta formano grappoli più piccoli, mentre con la potatura lunga si hanno grappoli più grandi ed allungati. La compattezza può variare tra i cloni, andando dal compatto al medio-spargolo. Il peduncolo è visibile e molto allungato, con pedicelli corti di color verde giallastro, e cercine verrucoso evidente.



Fig. 3 - Foglia di Ribolla Gialla (Registro nazionale delle varietà di vite, immagine CRA - VIT SNCV, 2011)



Fig. 4 - Immagine del grappolo di Ribolla Gialla (F. Muzic, 2015)

L'acino è piuttosto grande, sferico, con buccia spessa, pruinosa e leggermente punteggiata, di colore giallo dorato. La polpa è sciolta, di sapore neutro, non troppo dolce e leggermente astringente. L'astringenza è dovuta alla presenza di buone quantità di tannini nella buccia.

I vinaccioli, piriformi, sono presenti in due per acino.

Il tralcio legnoso è lungo, robusto, poco ramificato, con sezione trasversale leggermente ellittica e superficie leggermente striata. Gli internodi hanno una lunghezza di circa 8 cm, di colore nocciola chiaro, con numerose sfumature biancastre. Le gemme sono poco sporgenti, spesso con punta biancastra.

Per quanto riguarda le caratteristiche colturali, il germogliamento è tardivo, fattore che fa sfuggire il vitigno ai danni delle brinate primaverili. La fioritura è media, come anche l'invaiaitura. La maturazione avviene nella III epoca, con una produzione sempre buona e costante (I. Cosmo, M. Polsinelli, op. cit., 1940).

La Ribolla risente molto delle caratteristiche pedo-climatiche della zona di coltivazione. L'elevate esigenze termiche della Ribolla Gialla suggeriscono come le esposizioni collinari migliori siano quelle rivolte a sud, dove l'intensità della radiazione solare può raggiungere i 5600-5800 MJ/m². La forte ventosità può rivelarsi inoltre un fattore importante nel ridurre ristagni di umidità, evitando i rischi di marciumi che possono essere frequenti tra i vitigni con grappolo compatto come la Ribolla Gialla.

Per quanto riguarda la componente pedologica, la Ribolla Gialla predilige terreni poveri, come marne silicee o calcari e marne scistose. Queste ultime, che nel dialetto del Collio vengono chiamate "Ponche" ("Opoka" o "Ponka" in sloveno), sono caratterizzate da una bassa fertilità ma sono allo stesso tempo ricche di elementi minerali, fattori che andranno a diminuire il vigore e a migliorare l'equilibrio tra grappoli e vegetazione.

La Ribolla Gialla non presenta fenomeni di incompatibilità con i portinnesti più diffusi. Il portinnesto maggiormente usato dopo il 1970 è stato il Kober 5BB, seguito dall' SO4. Tuttora vengono utilizzati, specialmente nelle zone collinari, portinnesti come 110R, 1103P, 140Ru e 420A, i quali resistono maggiormente alla siccità, ed apportano un vigore più contenuto (C. Fabbro, 2002).

Le forme di allevamento più utilizzate sono il capovolto (cappuccina singola o doppia), il Guyot (singolo o doppio), oppure il cordone speronato per il contenimento della produzione. Le densità di impianto variano tra 4000 e 6000 piante per ettaro.

TECNICHE DI VINIFICAZIONE

La Ribolla Gialla è un'uva estremamente antica, ed in quanto tale è stata utilizzata nella storia per svariati fini. Tra questi sicuramente non dobbiamo dimenticare il suo consumo locale come uva da tavola, e la sua ottima attitudine ad essere vinificata assieme ad uve di alti vitigni come il Tocai Friulano e la Malvasia Istriana.

La svolta è avvenuta senza dubbio dal momento in cui si sono effettuate le prime vinificazioni del monovitigno, o del vino "Ribolla Gialla" in purezza.

Esistono diversi prodotti frutto della sperimentazione enologica degli ultimi 50 anni, che testimoniano come la Ribolla Gialla possa essere un vitigno estremamente duttile. Complice senza dubbio la buona acidità (dovuta ad un buon tenore di acido malico), che fa

della Ribolla Gialla un prodotto in grado di mantenere sempre una bella freschezza ed una notevole eleganza. Ad oggi sono quattro i tipi principali di vinificazione che possono essere utilizzati per la Ribolla Gialla:

- La prima è la tradizionale e storica vinificazione in bianco, in cui si tende a raccogliere l'uva in un'avanzato stato di maturazione per esprimere al massimo il potenziale del vitigno. L'uva viene pressata immediatamente oppure, in caso di uve mature, si tende a fare una macerazione prefermentativa più o meno lunga. Segue una rapida pulizia del mosto, l'inoculo con i lieviti selezionati che procederanno a svolgere la fermentazione alcolica. Il vino viene lasciato a contatto con le fecce fini per lunghi periodi e normalmente viene imbottigliato l'anno successivo alla vendemmia. Il vino imbottigliato viene consumato come vino fresco in quanto molto beverino, fruttato ed elegante, mentre poche volte viene dedicato all'invecchiamento.
- Un secondo tipo di vinificazione è quello dedicato ai più moderni "Orange Wine", vini molto in voga negli ultimi 10-15 anni, ma che si discostano molto dalle tradizioni vinicole del Friuli Venezia Giulia e del Collio in particolare. Sono vini normalmente prodotti con uve molto mature, le quali entrano nel processo di vinificazione senza l'utilizzo di alcun coadiuvante di vinificazione, ed in particolare senza anidride solforosa. La loro caratterizzazione è data dalla più o meno lunga macerazione fermentativa sulle bucce, molte volte senza il controllo della temperatura e senza l'inoculo di lieviti selezionati. Questa può essere definita come una vera e propria "vinificazione in rosso" fatta con uve a bacca bianca. Sia la macerazione che il successivo affinamento, possono essere svolti in acciaio, o più frequentemente in legno o in anfore di terracotta. I vini prodotti con questo tipo di lavorazioni sono espressioni molto particolari, che escono dagli schemi tradizionali, ma che hanno la capacità di mantenere alto l'interesse per la Ribolla Gialla e per il territorio.
- Un terzo tipo di vinificazione è quello dedicato alla produzione di vini spumanti con il metodo Martinotti o "Charmat". In questo caso viene preparata una base spumante con grado alcolico relativamente basso, la quale viene rifermentata con aggiunta di lieviti e zucchero all'interno di un'autoclave per la presa di spuma. Dopo la presa di spuma (che dura circa 10 giorni), il vino può permanere sui fondi della rifermentazione da un minimo di 2-3 mesi, fino a 28-30 mesi in rari casi. A questa fase seguono la filtrazione e l'imbottigliamento, eseguiti in maniera isobarica per evitare perdite di pressione.

- Il quarto tipo di vinificazione per la Ribolla Gialla rappresenta la spumantizzazione con il “metodo classico” o “Champenoise”. Inizialmente viene preparato un vino con grado alcolico basso ed acidità alta, il quale viene aggiunto di zuccheri e lievito per la presa di spuma che avviene direttamente in bottiglia. La presa di spuma normalmente avviene in 20-30 giorni, mentre l’affinamento prima della sboccaura finale (dégorgement) può durare da 1 a 3 anni. In questo lungo periodo avviene un’ arricchimento del prodotto, derivante dalla lenta lisi dei lieviti.

Quelle descritte sono esclusivamente le linee base per la vinificazione della Ribolla Gialla, le quali possono avere diverse sfaccettature in base alla zona di produzione, ed alla singola cantina.

CARATTERISTICHE ORGANOLETTICHE DEL VINO

La Ribolla Gialla vinificata in maniera tradizionale e secondo il disciplinare DOC, è un vino fermo dal colore giallo paglierino, talvolta con lievi riflessi verdognoli.

Il profumo è piacevolmente floreale e leggermente fruttato, molto elegante, con note di pesca gialla ed agrumi. Nelle annate più fredde richiama alla mela verde.

Il sapore è secco e citrino, con una freschezza molto persistente, mentre il retrogusto è lievemente aromatico e minerale nelle zone più vocate.

Il grado alcolico raramente supera i 12,5-13,0% Vol. La temperatura di servizio varia tra i 10-12 °C. Sono vini che normalmente vanno bevuti entro i 3 anni dalla vendemmia.

Diversi sono senza dubbio i vini ottenuti con lunghe macerazioni fermentative sulle bucce. Il tempo (giorni o mesi) di macerazione è il fattore che senza dubbio incide di più sui caratteri sensoriali del vino finale. Il colore è caratteristico aranciato, da cui anche il nome “Orange Wines”. Il profumo è di norma intensamente fruttato, con note di albicocche secche, datteri, ed uva passa. In annate più fredde e con uve poco mature è possibile sentire note vegetali che ricordano il luppolo e gli agrumi verdi. Il sapore di tali vini è normalmente molto asciutto ed astringente. Ciò è dovuto alla presenza di tannini derivanti dalle bucce e dai vinaccioli. L’acidità è più appiattita rispetto a vini tradizionali, conseguenza della solubilizzazione di grandi quantità di potassio durante la macerazione. Non mancano volume in bocca e persistenza gustativa, che danno a questi vini una struttura degna di vini da meditazione.

Per quanto riguarda i vini spumanti ottenuti per rifermentazione in autoclave con un affinamento medio-breve, questi sono di norma ben fruttati e floreali al naso, mentre leggeri e schietti in bocca. Il “perlage” non è mai troppo fine, mentre in bocca l’anidride carbonica è morbida e mai aggressiva.

I vini spumanti ottenuti con metodo classico si distinguono visivamente innanzitutto per il loro finissimo e persistente “perlage”. Al naso le note fruttate della Ribolla Gialla vengono mescolate a sentori di crosta di pane derivanti dal lungo affinamento sui lieviti. Grazie alla buona acidità viene mantenuta molta freschezza acida in bocca, ed il grado alcolico medio-basso ne garantisce una buona bevibilità.

MACERAZIONE PELLICOLARE PREFERMENTATIVA DELLE UVE BIANCHE

STORIA

I risultati riportati in letteratura così come le opinioni degli stessi vinificatori a proposito della macerazione pellicolare sono sempre stati discordanti. Secondo alcuni autori (Ough, 1969; Ough e Berg, 1971; Singleton et al., 1975) lo “skin contact” conduce, per una durata superiore alle 12 ore, a dei vini più grossolani, fenolici e di qualità complessiva inferiore. Lavori di altri autori invece (Arnold e Noble, 1979) testimoniano come su alcuni vitigni francesi bianchi, la macerazione prefermentativa possa portare ad un accrescimento significativo della qualità aromatica e della struttura dei vini, senza incrementare l'amaro e l'astringenza (Ribéreau-Gayon et al., 1976). Alcune macerazioni più brevi sono state proposte per dei vitigni austriaci (Haushoffer, 1978). In Francia invece la macerazione pellicolare si è sviluppata verso la metà degli anni ottanta (Dubourdieu et al., 1986; Olliver, 1987), specialmente su vitigni Sauvignon, Sémillon, Muscadelle e Chardonnay, esclusivamente con vendemmie sane e con maturità omogenee.

FINI PRATICI ED INFLUENZE SULLA COMPOSIZIONE DEL MOSTO E DEL VINO

La macerazione pellicolare prefermentativa ha come scopo quello di estrarre al meglio i costituenti della buccia dell'uva che partecipano all'aroma, alla struttura, e all'attitudine all'invecchiamento dei vini bianchi secchi. Gli obiettivi che ci si pone con la macerazione delle uve bianche sono: L'aumento degli aromi e dei precursori non odorosi, l'aumento di polisaccaridi neutri e di polifenoli, l'aumento di sostanze azotate semplici assimilabili dal lievito, e di proteine. Con la macerazione si ha anche un aumento della frazione lipidica del mosto dovuta alla parziale solubilizzazione della pruina, la quale è un utile nutrimento al lievito durante la fermentazione alcolica. La macerazione può portare anche all'estrazione di sostanze negative all'interno del mosto quali fenoli aggressivi, feccia, proteine instabili, sostanze aromatiche non gradevoli (odori di terra, muffa ecc), sostanze aromatiche vegetali (C6 aldeidi ed alcoli, pirazine) ed enzimi ossidatici (in caso di uve bottrizzate).

Innanzitutto la macerazione pellicolare permette un migliore sfruttamento del potenziale aromatico, e conduce generalmente ad un aumento dell'aroma varietale dei vini, senza l'aumento della percezione erbacea (Ribéreau-Gayon et al., 1976). Come testimoniano

alcuni autori (Baumes et al., 1989) è possibile avere un sostanziale aumento di terpeni liberi e legati, norisoprenoidi, di precursori di aromi tiolici non odorosi (tab. 1), e nei vitigni dove sono presenti, come il Sauvignon, delle Pirazine (IBMP) (Marais et al., op. cit., 1998).

Composti terpenici liberi ($\mu\text{g/L}$)	TEST (no macerazione)	Macerazione 5 ore a 5°C	Macerazione 12 ore a 12°C
linalolo	21	30	39
α -terpineolo	20	30	39
citronello	5	12	17
geraniolo	3	3	3

Tab. 1 - Terpeni liberi nei vini Prosecco senza macerazione, con macerazione di 5 ore a 5°C, e con macerazione di 12 ore a 12°C. E' visibile un netto incremento di Terpeni liberi (Nicolini et al., 1994)

La macerazione pellicolare ha anche lo scopo di arricchire i mosti di azoto amminico ed ammoniacale (tab. 2), comportando un miglioramento della velocità di fermentazione, facilmente visibile anche nella pratica di cantina. L'aumento riguarda anche l'azoto proteico, il quale potrà dare una futura maggiore instabilità proteica al vino. Le dosi di bentonite necessarie alla stabilizzazione di vini pigiati e macerati sono quasi sempre più elevate (Ribéreau-Gayon et al., 1976).

Mosto Chardonnay	Prova Mac. 5°C	Prova Mac.10°C	Prova Mac. + Enzima
Azoto Totale (mg/Kg)	346	378	448
Azoto Ammoniacale (mg/Kg)	53	42	50
Azoto Amminico (mg/Kg)	112	126	140

Tab. 2 - Azoto totale, ammoniacale ed amminico su tre tesi diverse di macerazione. Da notare l'incremento di contenuto aumentando i fattori estrattivi della macerazione (Celotti et al., 2009)

I mosti ed i vini di uve macerate sono anche più ricchi di polisaccaridi neutri. Questa classe di composti neutri è rappresentata da residui di pectine, arabinani, omogalatturonani,

arabinogalattani, e ramnogalatturonani, i quali si liberano enzimaticamente durante la macerazione (tab. 3).

VITIGNO	Polisaccaridi totali mg/L	
	Pressatura acini interi	Pressatura dopo macerazione prefermentativa
Sauvignon 3	356	547
Sémillon 2	228	442
Muscadelle 1	290	373

Tab. 3 - Incidenza della macerazione prefermentativa sul tenore di polisaccaridi totali dei vini (in mg/L). La durata della macerazione è stata di 12 ore per il Sauvignon, e di 18 ore per le altre uve (Dubourdieu et al., 1986)

In rapporto alla pressatura diretta dell'uva intera, la macerazione pellicolare provoca un aumento della densità ottica a 280 nm, dell'indice dei composti polifenolici (tab. 5), del contenuto in catechine (tab. 4) e di polifenoli totali dei mosti.

TESI	No Macerazione	Macerazione a 5°C per 5 ore	Macerazione a 12°C per 12 ore
polifenoli totali (+)cat mg/L	36	58	66
catechine mg/L (+)cat	7	13	19
DO 420nm 1cm c.o.	0,030	0,040	0,038

Tab. 4 - Corredo polifenolico ed assorbanze dei vini prosecco con diverse tesi di vinificazione (macerazione pellicolare) (G. Nicolini et al., 1994).

Estrazioni maggiori si hanno con l'aumentare della temperatura e del tempo di macerazione (Marais e Rapp, op. cit., 1998; Montedoro et al., op. cit., 1972; Singelton et al., op. cit., 1980; Merida et al., op. cit., 1991), nonché con la pratica dell'enzimaggio e della solfitazione del pigiato. Le differenze del contenuto in polifenoli sui vini finali sono normalmente molto più deboli, e la densità ottica a 280 nm risulta nettamente inferiore a

10, limite massimo generalmente ammesso per i vini bianchi (Mazzoleni et al., op. cit., 1987).

VITIGNI	Inizio macerazione pellicolare		Fine macerazione pellicolare	
	DO 280	Indice composti fenolici	DO 280	Indice composti fenolici
Sauvignon 5	4,4	3,5	6,5	4,9
Semillon 1	4,6	3,1	5,6	4,3
Muscadelle 1	4,3	3,2	6,1	4,4

Tab. 5 - Influenza di una macerazione prefermentativa (durata 18 ore a 20°C) nelle condizioni di cantina, sulle componenti fenoliche dei mosti (Dubourdieu et al., 1986)

Infine, ma non di minore importanza, è l'influenza che la macerazione pellicolare ha sulla diminuzione più o meno importante dell'acidità totale dei mosti, e ad un innalzamento del loro pH (tab. 6). Queste modificazioni sono dovute principalmente alla liberazione del potassio nel mezzo, che passa dalle bucce al mosto. A causa del potassio presente, una parte dell'acido tartarico va in contro a salificazione.

VITIGNI	Testimone non macerato		Macerazione pellicolare		Durata ore
	Ac. Tot (g/L H ₂ T)	pH	Ac. Tot (g/L H ₂ T)	pH	
Sauvignon 1	7,9	3,05	6,7	3,35	8
Sauvignon 2	7,4	3,15	6	3,35	12
Sauvignon 3	9,7	3,43	7,1	3,53	12
Sauvignon 4	10,3	2,98	7,7	3,30	18

Tab. 6 - Incidenza della macerazione prefermentativa a 20°C sull'acidità totale dei mosti e sul pH prima della sfecciatura, vendemmia 1985 (Dubourdieu et al., 1986)

L'abbassamento di acidità può arrivare a 2-2,5 g/L (espressi in acido tartarico), ma le modificazioni dipendono profondamente dal vitigno, dalla zona di coltivazione, nonché dalla durata e dalla temperatura di macerazione pellicolare (Cheynier et al., 1989).

MODALITÀ DI REALIZZAZIONE

La macerazione pellicolare consiste nella realizzazione consapevole, in condizioni controllate, di una fase di contatto fra il succo e le bucce. L'uva appena vendemmiata deve essere totalmente diraspata e moderatamente pigiata. I raspi devono essere completamente tolti per evitare che cedano ulteriori sostanze a sentore amaro e vegetale al mosto. E' opportuno quindi attuare una regolazione appropriata della velocità dei battitori della diraspatrice, assicurandosi che nessun frammento di raspo oltrepassi il cesto forato. La pigiatura deve essere effettuata delicatamente, facendo uscire esclusivamente il succo e la polpa dall'interno dell'acino, senza frantumare la buccia. Per questo motivo sono preferiti rulli a lobi in gomma, i quali non vanno a lacerare in alcun modo la buccia.

Il pigiato viene trasferito, mediante una pompa per pigiato, nella vasca di macerazione in atmosfera controllata (anidride carbonica o azoto) per impedire l'ossidazione e la formazione di odori vegetali (aldeidi ed alcoli C6 da lipossigenasi e idrolasi). In questa fase è opportuno distribuire più omogeneamente possibile gli enzimi di macerazione (10-20 g/T di pigiato) e l'eventuale anidride solforosa (20-50 g/T) nel caso in cui volessero essere utilizzati.

Una soluzione piuttosto semplice consiste nel realizzare la macerazione direttamente nella pressa pneumatica (fig. 5). Questa operazione è possibile nel caso in cui la pressa sia a vasca stagna, e nel caso in cui la cantina abbia la possibilità di bloccare il lavoro di una pressa per un determinato numero di ore.



Fig. 5 - Sistema di scarico delle uve, diraspatura, pigiatura, pompaggio, raffreddamento e caricamento della pressa per la macerazione pellicolare (Archivio A.A. Muzic, 2011)

I vantaggi enologici sono notevoli in quanto viene saltato un passaggio di pompaggio del pigiato evitando ulteriori lacerazioni della buccia ed ossidazioni.

La soluzione più frequente è quella di realizzare la macerazione pellicolare in un serbatoio esterno che permette, alla fine della macerazione, il fluire del mosto di sgrondo che rappresenta circa il 70 % della massa (macerazione statica).

Il controllo della temperatura sotto i 15°C durante la macerazione pellicolare è di fondamentale importanza. La refrigerazione diretta della vasca di macerazione è impossibile in assenza di agitazione della massa d'uva.

Poichè l'agitazione del pigiato è sconsigliata, a causa dei problemi precedentemente descritti, bisogna procedere al raffreddamento della massa prima del suo ingresso nella vasca di macerazione. L'operazione di raffreddamento può essere fatta mediante uno scambiatore tubolare, il quale necessita di una importante disponibilità di frigorifici in un tempo piuttosto breve.

Un altro procedimento consiste nell'incorporare neve di anidride carbonica nel pigiato, la quale oltre che raffreddare la massa, permette anche l'allontanamento dell'ossigeno atmosferico per strippaggio. L'ossigeno potrebbe già in queste fasi svolgere un'azione ossidante sui polifenoli mediante gli enzimi tirosinasi (già presente nell'uva) e laccasi (presente solo in caso di uve bottrizzate).

Si consideri che il raffreddamento di 1°C di 120 kg di pigiato necessitano di 0,8 kg di ghiaccio secco. Il costo di questa tecnica per attuare il raffreddamento è talmente elevato, da renderla pressoché improponibile.

La durata della macerazione, nella pratica, varia da qualche ora fino ad un massimo di 24 ore, secondo anche l'organizzazione della cantina. A temperatura controllata (da 5 a 15 °C) ed in assenza di ossidazione, tali durate sembrano permettere una buona estrazione dei composti odorosi della buccia senza che si debba temere una dissoluzione importante di composti fenolici. terminate le ore di macerazione si raccoglie innanzitutto il mosto di sgrondo, mentre la vinaccia sgrondata viene pressata.

Negli ultimi anni sono state proposte alcune novità tecniche per il miglioramento e la eventuale velocizzazione del processo di macerazione pellicolare. Tra queste:

- La macerazione dinamica soffice. Questa sfrutta l'emissione di un gas tecnico (come la CO₂) rilasciato in grandi quantità in un breve istante per facilitare il rimescolamento del cappello di bucce. Presenta il grande vantaggio di allontanare l'ossigeno atmosferico e di lavorare quindi in totale riduzione.

- Macerazione termica o Flash-Détente. Queste due tecniche sfruttano l'azione non selettiva di estrazione delle alte temperature, a tempi di esposizione diversi. Non risultano molto adatte per uve bianche con un buon patrimonio aromatico.
- Esplosione cellulare. Questa tecnica sfrutta la pressurizzazione e la rapida depressurizzazione del pigiato, permettendo l'esplosione delle cellule dell'acino. Risulta essere una tecnica non selettiva che tuttavia permette una buona estrazione aromatica ed un'estrazione soffice dei componenti della buccia. Gli impianti necessari alla sua realizzazione sono ad oggi troppo grandi per permettere la diffusione della tecnica.
- Macerazione con Ultrasuoni. Risulta essere una tecnica ancora in fase di studio per l'applicazione nel campo enologico. Promette ottime potenzialità per la gestione della macerazione con una buona selettività di trattamento (P. Ferraretto et al., 2011)
- Macerazione con l'utilizzo di CO₂ supercritica. Anche questa risulta essere una tecnica ancora in fase di studio, promettendo anch'essa delle buone selettività di trattamento sul pigiato. Avrà probabilmente un grosso limite di realizzazione a causa delle dimensioni eccessive degli impianti.

MACERAZIONE FERMENTATIVA E POST-FERMENTATIVA DELLE UVE BIANCHE

I vini bianchi normalmente provengono esclusivamente dalla fermentazione del solo succo d'uva, in assenza delle parti solide del grappolo. Le fasi di estrazione dei mosti e la loro chiarifica precedono sempre la fermentazione alcolica. Questa è la differenza sostanziale tra la vinificazione in bianco e quella in rosso, nella quale la fermentazione è condotta in presenza delle bucce (P. Ribéreau-Gayon et al., 1976). Tuttavia, nelle regioni del Nord-Est d'Italia, alcuni produttori, a partire dagli anni 2000, stanno producendo vini bianchi con differenti tempi di macerazione a contatto più o meno lungo con le bucce, ispirandosi alle tradizionali vinificazioni georgiane in anfore di terracotta (R. Ferrarini et al., 2005) (fig. 8). Con il termine “macerazione fermentativa” si intende di norma il contatto prolungato delle bucce con il mosto-vino sia durante la fermentazione alcolica (fase fermentativa), sia dopo il termine della stessa (fase post-fermentativa). Questa seconda fase può essere più o meno lunga in base alle scelte di ogni produttore.



Fig. 8 - Tipiche anfore Georgiane presenti all'interno della cantina di Joško Gravner a Oslavia del Collio, prima del loro interrimento (www.gravner.it)

STORIA

La Georgia ha un'antica tradizione vitivinicola ed è uno dei più antichi centri di coltivazione della vite al mondo. Secondo gli archeobotanici, l'addomesticazione della vite farebbe dei Georgiani tra i più antichi vignaioli della storia.

Qui si ritiene abbia avuto inizio anche la produzione vitivinicola. A confermare tale ipotesi, la scoperta della più antica cantina del mondo, contenente un torchio e recipienti per la fermentazione e la conservazione del vino, risalenti al 4100 a.C.. È ormai certo che la zona

d'origine della vite sia il territorio compreso fra Caucaso, Turchia orientale e la catena dei Monti Zagros.

Vi sono due metodi tradizionali di produzione di vino in Georgia: il “Kakhetiano” e “l'Imeretiano”, i quali portano i nomi di due regioni georgiane Kakheti e Imereti.

Nel metodo Kakhetiano per fare i vini bianchi, l'uva viene pigiata ed il mosto viene fatto fermentare insieme a tutte le parti solide del grappolo (bucce, vinaccioli e raspi) in vasi di terracotta interrati chiamati “Kveveri” a temperatura costante di circa 20°C, da un minimo di 10 giorni, fino ad un massimo di 6 mesi. Il risultato del metodo Kakhetiano è un vino giallo scuro, molto tannico, e con un grado alcolico di 13-14% Vol.

Un secondo metodo, utilizzato nella Georgia occidentale, è quello Imeretiano che consiste nel lasciare in fermentazione, assieme al mosto, solamente il 5-10% delle parti solide. Il vino risulta quindi meno colorato e tannico, e con un grado alcolico più basso.

Follature giornaliere rimescolano il cappello di vinacce fino a quando ha inizio la fermentazione malolattica, che avviene a recipiente parzialmente coperto. Terminata ogni attività microbica, il contenitore viene sigillato ermeticamente e seppellito sotto uno strato di sabbia o terra, dove completa l'affinamento sulle fecce.

È evidente che questi due metodi, adottati per ottenere sia vini rossi che bianchi, stravolgono l'approccio alla degustazione classica. La sensazione di ruvidità, dovuta all'abbondante presenza di tannini, sarà avvertita facilmente in queste categorie di vini, e diventerà un carattere fortemente caratterizzante.

FINI PRATICI ED INFLUENZE SULLA COMPOSIZIONE DEL MOSTO E DEL VINO

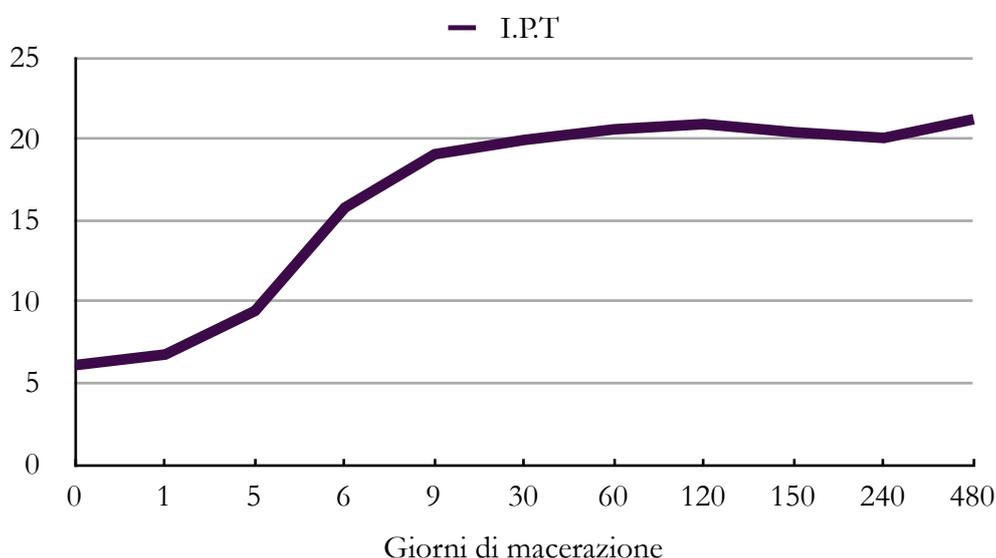
Modernamente la macerazione fermentativa delle uve bianche ha subito una valenza leggermente diversa rispetto alle tradizionali vinificazioni georgiane. In bibliografia e nel gergo comune enologico questa pratica ha ormai assunto varie denominazioni, dalle più tecniche, alle più giornalistiche. Può infatti assumere il nome di “long time skin contact” (dall'inglese “macerazione pellicolare lunga”), o semplicemente “vinificazione in rosso di uve bianche”, comunque pratica valutata come “estrema” dai tecnici del settore e finalizzata all'ottenimento dei rinomati “orange wines” o “vini macerati”.

I vini macerati si sono affermati pesantemente sul mercato dell'ultimo decennio, con il fine di attuare una differenziazione dei prodotti con espressioni diverse delle varietà già esistenti, in particolare di quelle da vitigni autoctoni. La loro produzione è stata affiancata da fasciose attrezzature come anfore in terracotta, anfore in gres, o contenitori in legno di

svariate forme. Questa tecnica inoltre fornisce, ai produttori che la praticano, una maggiore sicurezza di stabilità microbiologica e chimica nel lungo periodo, anche in casi di basso o non utilizzo di anidride solforosa.

Interessanti prove sperimentali sulla macerazione pellicolare lunga di uve bianche sono state svolte da R. Ferrarini et al. nel 2005 su uva Garganega. Nello studio in questione, la fermentazioni alcolica e malolattica, come anche la prima fase di affinamento, sono state condotte con macerazione delle parti solide (bucce) e in assenza di anidride solforosa, per un tempo complessivo di 4 mesi. Dopo separazione delle parti solide il vino è stato conservato con anidride solforosa.

Nel corso della macerazione, come peraltro supponibile, si assiste ad una consistente estrazione delle sostanze polifenoliche (Tab. 5).

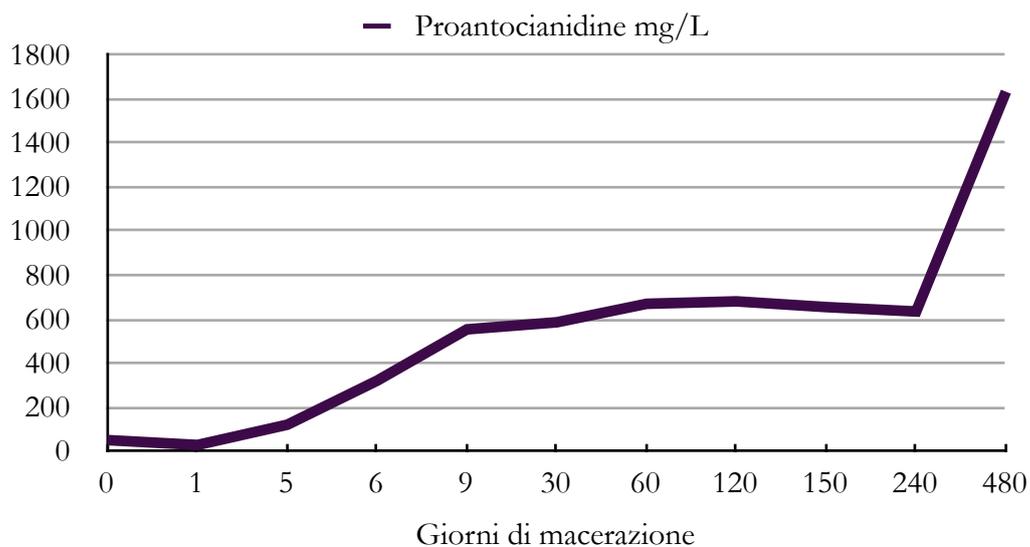


Giorni	Macerazione						Svinatura	Affinamento			
	0	1	5	6	9	30	60	120	150	240	480
I.P.T	6,1	6,75	9,43	15,77	19,05	19,93	20,58	20,90	20,4	20,05	21,2

Tab. 5 - Andamento dell'Indice di Polifenoli Totali nel corso della elaborazione del vino con tecnica di macerazione lunga (R. Ferrarini et al., 2005)

Si evidenzia un andamento crescente dell' I.P.T. dal quinto fino al trentesimo giorno, corrispondente alla disgregazione della matrice vegetale e favorita dalla presenza di etanolo. Quindi il tenore in polifenoli si mantiene costante nel corso della macerazione e successiva conservazione del vino in recipiente neutro (R. Ferrarini et al., 2005).

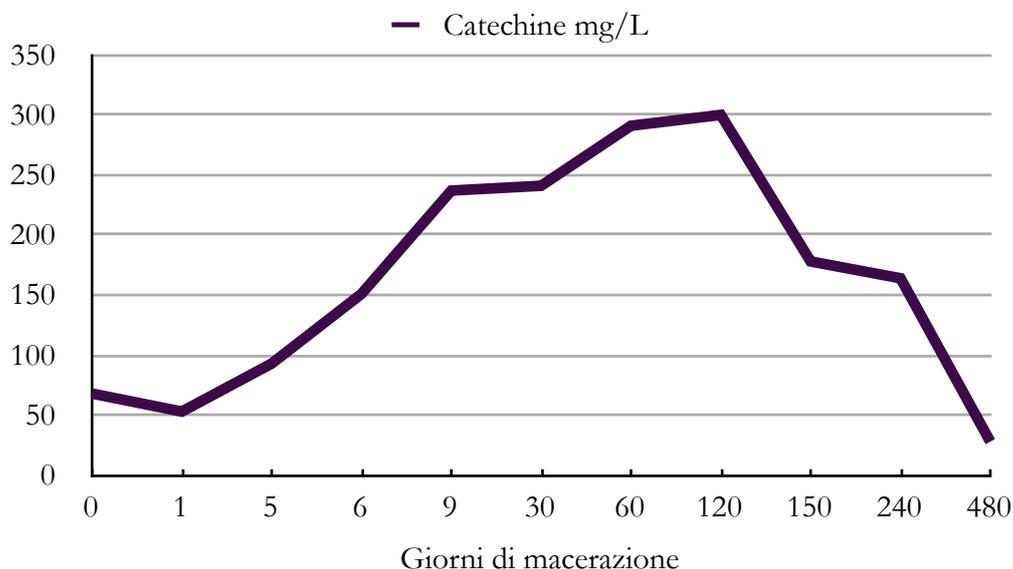
Analogamente a quanto avviene per il tenore in polifenoli totali, si nota una forte estrazione, dal sesto al trentesimo giorno, di proantocianidine (tannini) nel corso della elaborazione del vino con macerazione lunga (Tab. 6).



	Macerazione							Svinatura	Affinamento		
Giorni	0	1	5	6	9	30	60	120	150	240	480
mg/L	50	28	120	320	553	585	669	680	654	634	1632

Tab. 6 - Andamento del tenore in Proantocianidine nel corso della elaborazione del vino con tecnica di macerazione lunga (R. Ferrarini et al., 2005)

Nel corso dell'affinamento il tenore in oligomeri incrementa a scapito dei monomeri, a causa della loro polimerizzazione (R.Ferrarini et al., 2005).

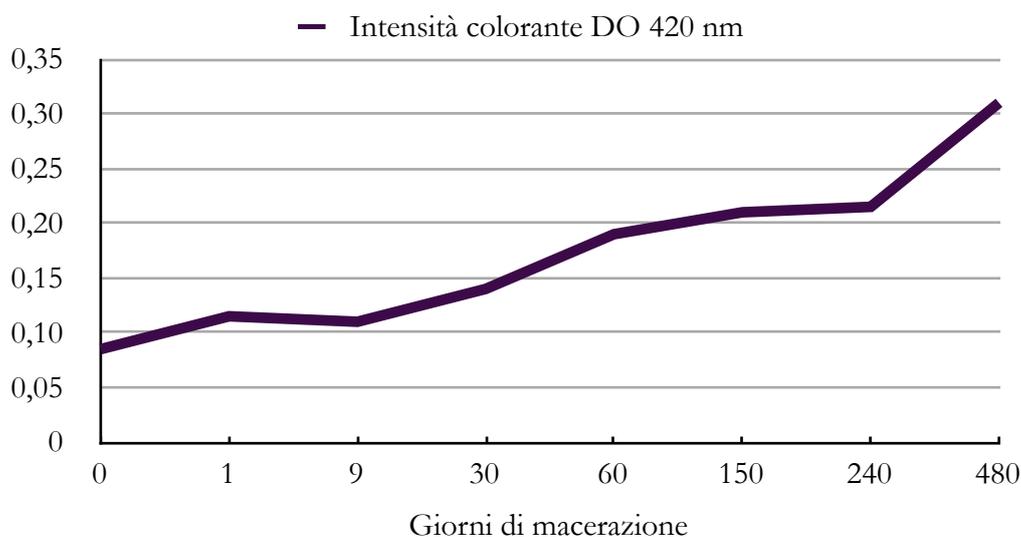


	Macerazione							Svinatura	Affinamento		
Giorni	0	1	5	6	9	30	60	120	150	240	480
mg/L	68	53	93	151	237	241	291	300	178	164	28

Tab. 7 - Andamento del tenore in catechine nel corso della elaborazione del vino con tecnica di macerazione lunga (R. Ferrarini et al., 2005)

Diversamente rispetto a quanto avviene per i composti fenolici, il tenore in catechine nel corso della macerazione subisce un continuo incremento fino alla svinatura. Per contro, durante l'affinamento in assenza di parti solide la frazione fenolica monomerica (rappresentata appunto dalle catechine) è oggetto di forti decrementi per effetto di reazioni di condensazione con formazione di polimeri più o meno grandi (Tab.7).

L'Intensità Colorante (DO 420 nm) aumenta con il progredire del tempo di contatto tra bucce e vino e segue l'andamento delle proantocianidine (Tab 8).



Giorni	Macerazione					Affinamento		
	0	1	9	30	60	150	240	480
DO 420 nm	0,085	0,115	0,11	0,14	0,19	0,21	0,215	0,31

Tab. 8 - Andamento della DO a 420 nm nel corso della elaborazione del vino con tecnica di macerazione lunga (R. Ferrarini et al., 2005)

Dopo la svinatura, a causa del maggior contatto con l'aria e della mancanza di parti solide, che possono contribuire nel limitare l'azione dell'ossigeno, si evidenzia un ulteriore innalzamento del valore dell'intensità colorante, dovuto alla formazione di polimeri bruni formati dalle reazioni di ossidazione delle sostanze fenoliche (R. Ferrarini et al., 2005).

Molto interessante è inoltre la comparazione dei dati analitici che può essere fatta tra un vino prodotto con macerazione lunga, ed un vino prodotto con una semplice vinificazione in bianco, partendo dalle medesime uve (tab. 9) (R. Ferrarini et al., 2005).

I valori che maggiormente si differenziano tra il "testimone" ed il "macerato" ci sono senza dubbio il pH e l'acidità totale. Si nota un sensibile decremento dell'acidità ed un aumento del pH nel campione che ha subito la macerazione, dovuti sia alla dissoluzione del potassio

durante la macerazione, sia all'effetto della fermentazione malolattica (intervenuta solamente nel prodotto che ha subito la macerazione).

Analisi	Test	Long time skin contact
Alcol (% v/v)	12,28	12,08
Zuccheri (g/L)	1,79	2,45
Estratto secco totale (g/L)	22,63	23,18
Estratto netto (g/L)	21,84	22,42
pH	3,33	3,48
Acidità totale (g/L)	5,36	4,64
Acido tartarico (g/L)	1,03	1,61
Acido malico (g/L)	1,97	0,61
Acido lattico (g/L)	0,15	2,22
Proantocianidine (mg/L)	23	1632
Catechine (mg/L)	1	28
I.P.T.	5,4	21,2
DO 420 nm (abs)	0,15	0,30

Tab. 9 - Analisi dei vini Garganega ottenuti con vinificazione convenzionale (Test) e con macerazione lunga (Long time skin contact) dopo 480 giorni di conservazione (R. Ferrarini et al., 2005).

Il vino macerato presenta inoltre una maggior quantità di zuccheri riduttori, i quali sono probabilmente non fermentescibili; anche l'estratto secco risulta essere naturalmente più elevato rispetto al test.

Le principali differenze analitiche sono dovute tuttavia alla composizione fenolica. Il prodotto elaborato con la tecnica della macerazione lunga ha una composizione simile ad un vino rosso per quanto riguarda il profilo dei polifenoli totali e delle proantocianidine. Assai più contenuta è la differenza dei tenori in catechine, segno evidente della loro diminuzione nel corso dell'affinamento.

Profonde differenze si osservano anche sotto il profilo sensoriale dei vini.

Il vini elaborati con la tecnica di macerazione lunga (Long time skin contact), nelle prime fasi di conservazione, evidenziano un forte squilibrio per l'eccessiva tannicità (Tab.9).

Tuttavia nel corso dell'affinamento si assiste di norma ad una diminuzione progressiva dell'aggressività tannica. Aromaticamente i vini risultano essere meno floreali, con caratteri di agrume, frutta secca e minerali accentuati. Una macerazione equilibrata risulta avere un'influenza positiva sulle sostanze volatili tipiche come i terpeni e l'alcol benzilico, così

come anche gli alcoli superiori possono andare in contro ad un sensibile aumento (Tab. 10) (D. Bavčar et al., 2010).

Il colore è senza dubbio un carattere distintivo di questi vini. La lunga macerazione comporta una importante estrazione di sostanze fenoliche, le quali con il tempo vanno in contro a processi ossidativi. Questi processi ossidativi creano, a partire da proantocianidine e catechine, sostanze di colore bruno chiamate chinoni, maggiori responsabili dei colori aranciati e dorati di tali vini. Questi prodotti si esprimono pienamente solo dopo un sufficiente tempo d'affinamento riferibile ad almeno 16 mesi. Interessante è seguire la loro evoluzione nel medio-lungo periodo (R. Ferrarini et al., 2005).

La macerazione lunga può costituire un valido strumento per la valorizzare dell'identità varietale dei vitigni tipici ed autoctoni, i quali costituiscono una importante leva commerciale sul mercato degli ultimi anni.

Composti aromatici	TEST (no macerazione)	Macerazione 4 giorni a 17°C
linalolo (µg/L)	8	22
α-terpineolo (µg/L)	-	46
citronellolo (µg/L)	26	53
Terpeni totali (µg/L)	34	121
alcol benzilico (µg/L)	7	32
γ-butilrolattone (µg/L)	729	1825
isoamil acetato (µg/L)	3182	2158
2-feniletile acetato (µg/L)	563	265
etil-butanoato (µg/L)	342	208
Esteri totali (µg/L)	6955	4539
2-metil propanolo (mg/L)	25	44
2-fenil etanolo (mg/L)	53	70
Alcoli superiori totali (mg/L)	339	450

Tab. 10 - Confronto di concentrazione delle sostanze aromatiche in vini Ribolla Gialla ottenuti per vinificazione senza macerazione (Test) e con macerazione fermentativa di 4 giorni a 17°C (D. Bavčar et al., 2010).

MODALITÀ DI REALIZZAZIONE

La macerazione fermentativa delle uve bianche segue a grandi linee i principi della vinificazione in rosso nelle sue prime fasi. Le uve che vogliono seguire tale tipo di processo vengono diraspate e pigiate facendo uscire il contenuto degli acini e curandosi di lacerare meno possibile la buccia. Come per la macerazione pellicolare prefermentativa, è opportuno proteggere il pigiato dalle ossidazioni utilizzando gas inerti ed eventualmente basse dosi di anidride solforosa. Nella prassi moderna è possibile l'utilizzo di enzimi di estrazione della componente aromatica. Alcuni produttori scelgono di eseguire comunque una macerazione prefermentativa a freddo, la quale potrebbe agevolare una migliore estrazione aromatica e di precursori. Per garantire un buon raffreddamento del pigiato è possibile procedere come descritto precedentemente per la macerazione pellicolare prefermentativa.

A questo punto il pigiato può essere inoculato con lieviti selezionati per l'avvio della fermentazione alcolica. Alcuni produttori preferiscono l'avvio spontaneo della fermentazione, prediligendo la flora spontanea.

Normalmente si procede alla bagnatura del cappello mediante follature giornaliere (da 1 a 3 volte al giorno) oppure con rimontaggi del solo liquido sul cappello stesso. L'importante è garantire l'omogenizzazione della massa per evitare che le temperature all'interno del cappello diventino troppo alte.

Per quanto riguarda le temperature di fermentazione, è possibile scegliere di eseguire la macerazione a temperature controllate di 18-20°C, le quali garantiscono una buona estrazione aromatica, senza eccessiva estrazione fenolica. Molti produttori però negli ultimi anni scelgono di non controllare la temperatura, con conseguente forte estrazione fenolica e caratteristiche aromatiche particolari.

Il tempo di macerazione varia da alcuni giorni fino a 3-6 mesi nei casi più estremi e per prodotti da lunghissimo invecchiamento.

Le variabili che incidono di più su questo tipo di vinificazione sono quindi la maturità dell'uva, il tempo di macerazione, la temperatura di fermentazione, e la flora che svolge la fermentazione.

Molti produttori scelgono di svolgere tale macerazione in anfore di terracotta (interrate o meno) o in tini di legno aperti superiormente, in maniera da diminuire le dimensioni delle singole vinificazioni e facilitare le operazioni di follatura. Vinificare in tali contenitori non permette il controllo della temperatura, che si autoregola più facilmente a causa delle piccole dimensioni.

Tali vini non entrano immediatamente sul mercato e subiscono quindi dei periodi di affinamento più o meno lunghi (1-2 anni) in contenitori in acciaio inox, oppure in contenitori di legno più o meno grandi. In alcuni casi i vini ritornano nelle stesse anfore in cui hanno svolto la macerazione.

Interessanti sono anche numerose espressioni di queste vinificazioni svolte in totale assenza di anidride solforosa. L'elevato contenuto di sostanze fenoliche di tali vini garantisce una migliore resistenza contro le ossidazioni ed una maggiore stabilità microbiologica, con conseguente possibilità di attuare una riduzione nell'uso di solfiti.

PARTE SPERIMENTALE

LA ZONA DI PRODUZIONE: IL COLLIO

Il Collio è una zona che si trova all'estremo nord-est d'Italia e che si estende su una parte delle colline orientali del Friuli Venezia Giulia (fig.9). E' riconosciuta ad oggi come una delle aree più prestigiose d'Italia per la produzione vitivinicola di vini bianchi, con una superficie vitata di circa 1500 ettari a denominazione di origine controllata, regolamentata dal Disciplinare di produzione dei Vini a Denominazione di Origine Controllata "Collio", riconosciuto a partire dal 1968.

Il territorio comprende otto dei venticinque comuni della provincia di Gorizia: Gorizia, Cormons, San Floriano del Collio, Mossa, Capriva del Friuli, San Lorenzo Isontino, Dolegna del Collio e Farra d'Isonzo. L'area si estende tra il fiume Isonzo ed il torrente Iudrio (affluente di destra), mentre a sud è delimitata dalla pianura friulana e a nord dalla frazione di Mernico (comune di Dolegna del Collio, IT). La zona ad est è confinante con la Slovenia, e più precisamente con l'area chiamata Brda.

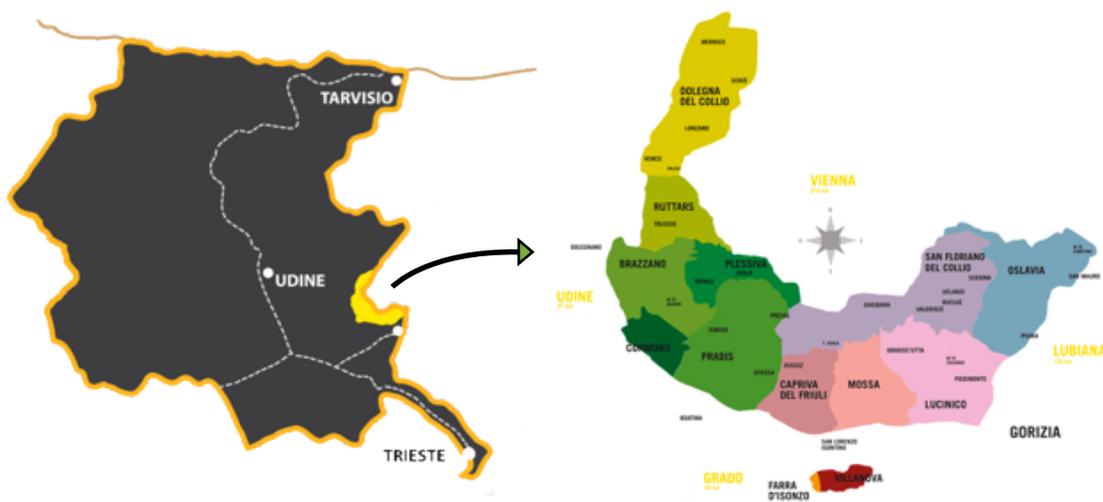


Fig. 9 - Estensione del Collio in Friuli Venezia Giulia (IT) e distribuzione delle aree nelle varie municipalità (Consorzio Collio, E. Muzic, 2015)

PEDOLOGIA

La pedologia del Collio è ancora una volta una caratteristica del tutto intrinseca di questo territorio. Costituita da strati più o meno sottili di marne ed arenarie stratificate, è un

substrato minerale adatto allo sviluppo della vite da vino. I suoli che si rinvengono con maggior frequenza in questo ambito territoriale si sono sviluppati sul flysch marnoso-arenaceo o marnoso nella lingua locale chiamato “Ponka” o “Opoka” (Fig. 10). Questi presentano un orizzonte superficiale di colore bruno o bruno-giallastro a tessitura franca o franco-argillosa con scheletro comune, calcareo. La dove sono stati effettuati significativi rimodellamenti del terreno, i suoli hanno perso la loro differenziazione in orizzonti: i frammenti di roccia sono diffusi nel suolo di colore bruno e a tessitura franco-limoso che poggia direttamente sul substrato marnoso-arenaceo o marnoso, la cui presenza è comune entro il metro dalla superficie.



Fig. 10 - Marne ed arenarie stratificate in frantumazione. Nella lingua locale questa pietra viene chiamata “Ponka” o “Opoka” (Archivio A. A. Muzic 2009)

Nelle zone di San Floriano e Ruttars sono comuni anche suoli più profondi con tessitura e colore simili a quelli dei suoli sopra descritti. Si differenziano nettamente i suoli con orizzonte superficiale argilloso di colore rosso scuro presenti ai margini della conca del Preval, a Plessiva e Giasbana. Si tratta di suoli molto evoluti, a reazione acida e forte desaturazione lungo tutto il profilo; è ben visibile il fenomeno di illuviazione delle argille (ERSA FVG, Zonazione viticola DOC Collio, 2007).

CLIMA

Le particolari condizioni climatiche che si manifestano in questa zona sono la conseguenza della posizione geografica, ovvero l'area che separa il Mar Adriatico dalle Alpi Giulie. Il clima risulta perciò mite, con grandi escursioni termiche tra il giorno e la notte, che stimolano positivamente la qualità aromatica delle uve nel periodo di maturazione.

Il clima nell'area viticola del Collio si caratterizza per la presenza di estati calde ma non afose e di inverni abbastanza freddi e discretamente piovosi. Le temperature medie estive sono di 21,5-22,5°C e le medie invernali di circa 4°C; le precipitazioni medie annue sono intorno a 1350-1400 mm. Il clima della zona DOC del Collio è il risultato dell'azione combinata di un insieme di fattori che agiscono a diverse scale, dalla macro alla microscala (Pinna, op. cit., 1972).

Nelle zone collinari meglio esposte l'intensità della radiazione solare arriva a 5600 MJ/m² mentre in quelle più in ombra si resta intorno ai 3000 MJ/m².

Analizzando i dati relativi all'indice di Huglin, l'area del Collio presenta valori per lo più compresi fra 2100 e 2200, che diventano 2200-2400 per i versanti esposti a sud, e 1800-2000 per le esposizioni peggiori.

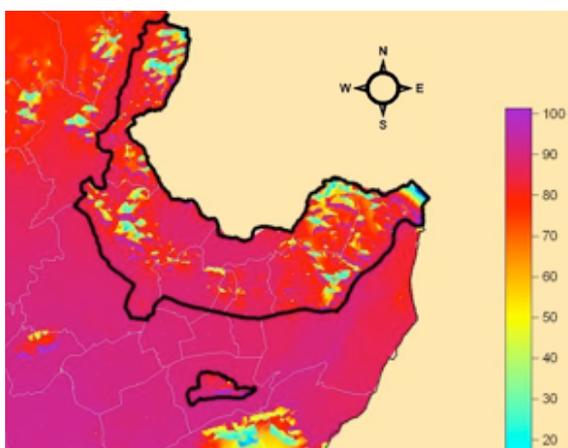


Fig. 11 - Probabilità di raggiungere i 2000 gradi dell'indice di Huglin sulla zona del Collio (ERSA FVG, zonazione viticola DOC Collio, 2007)

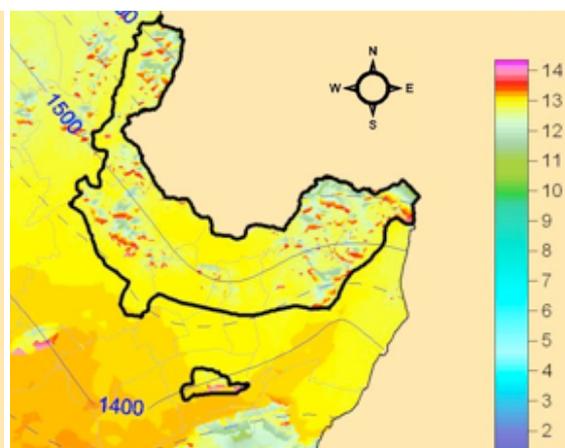


Fig. 12 - Temperatura media annua in °C e precipitazioni annue in mm (ERSA FVG, zonazione viticola DOC Collio, 2007)

La mappa di probabilità relativa al raggiungimento del valore 2000 dell'Indice Huglin, soglia che garantisce il soddisfacimento delle esigenze termiche della maggior parte dei vitigni comunemente coltivati nell'area, mostra che la probabilità è elevata (80- 90%) in tutte le zone pianeggianti e risulta ancora più alta nelle zone collinare esposte a sud mentre nei versanti esposti a nord la probabilità stessa non è superiore al 30-40% (Fig. 11, Fig. 12) (ERSA FVG, zonazione viticola DOC Collio, 2007).

VOCAZIONE VARIETALE

Terra di grandi vini bianchi, il Collio vede prevalere la produzione di vitigni bianchi autoctoni come la Ribolla Gialla, il Tocai Friulano e la Malvasia Istriana, e di vitigni classici internazionali come il Pinot grigio, il Sauvignon e lo Chardonnay. L'uvaggio più importante è senza dubbio il Collio Bianco, che è l'espressione dei caratteri della zona, dell'annata e di ogni singolo produttore. Le varietà a bacca rossa Merlot, Cabernet Sauvignon e Cabernet Franc (e altre minori) sono invece molto meno presenti, ma anch'esse di elevatissima qualità.

Le peculiari caratteristiche del suolo e del clima determinano nei vini delle particolari impronte di mineralità e sapidità, con dei potenziali evolutivi nel tempo veramente notevoli. Le uve possiedono caratteristiche di maturità particolari, essendo molto ricche di aromi e di zuccheri, senza però mai perdere la freschezza acida.

IL VIGNETO

Il vigneto scelto per la produzione dell'uva dedicata alle sperimentazioni è situato a San Floriano del Collio, su una delle colline più alte della zona DOC Collio e più vocate per la produzione di uve a bacca bianca, ed in particolare di Ribolla Gialla. Il vigneto, di circa 0,4 ettari, si trova a circa 170 metri sul livello del mare, con una esposizione sud-est ed un dislivello tra la parte più alta e quella più bassa di circa 9 metri (punto centrale di latitudine $45^{\circ}58'23.74''N$ e longitudine $13^{\circ}35'6.29''E$) (Fig. 13).



Fig. 13 - immagine dal satellite del vigneto oggetto della sperimentazione (<http://www.bing.com/maps/>)



Fig. 14 - Vite di Ribolla gialla all'interno del vigneto oggetto della sperimentazione (Archivio A. A. Muzic)

Le piante che costituiscono l'appezzamento, innestate su portinnesto SO4, non sono di origine clonale, bensì frutto di una selezione massale eseguita da Gravner J. (selezione Gravner) tra i vigneti più vecchi della zona.

Le viti sono allevate a cordone speronato bilaterale a 4 punti vegetativi e 4 speroni da due gemme ciascuno (burillon e prima gemma franca). In totale vengono lasciati quindi 8 tralci per vite, con la relativa produzione di 1-2 grappoli per tralcio. Per quanto riguarda il sesto d'impianto, le viti sono distanziate di 80 cm l'una dall'altra sulla fila, con una distanza tra le file di 2,3m (circa 5500 ceppi per ettaro). L'altezza dei cordoni da terra è di circa 90 centimetri (Fig. 14). Al momento della sperimentazione il vigneto presentava 11 anni di età. Il terreno su cui è coltivato è costituito da strati di marne ed arenarie in disfacimento, con un substrato lavorabile che non supera i 50-70 centimetri.

L'ANNATA 2015 NEL COLLIO

Inverno: Gli ultimi due mesi del 2014, si sono caratterizzati per temperature medie e piovosità al di sopra della norma. In pianura la temperatura media mensile si è attestata intorno ai 4-5 °C. Gennaio e Febbraio 2015 sono risultati essere due mesi relativamente "caldi", con una temperatura di circa 1 °C in più rispetto ai dati medi degli ultimi 10 anni. Dopo due mesi abbastanza secchi, nel terzo mese del 2015 si sono di nuovo registrate

Anno 2015 - Precipitazioni mensili in mm													
	gen	feb	mar	apr	mag	giu	lug	ago	set	ott	nov	dic	TOT
Anno 2015	49	8	86	24	96	140	93	135	205	231	17	2	1085
Media 25 anni	93	74	88	103	128	119	124	106	181	172	177	120	1472

Tab. 11 - Precipitazioni medie mensili a San Floriano del Collio, Annata 2015 (Fonte ARPA FVG)

pluviometrie in linea con i valori climatici (Tab. 11). In buona misura i valori termici non si sono mai scostati in modo significativo dal dato medio climatico. Il legno e le gemme hanno superato in maniera eccelsa il periodo invernale.

Primavera: Il quarto mese del 2015 è stato un mese decisamente molto asciutto, non in linea con la media della zona. Le piogge totali dalla costa alle colline, sono state meno della metà del solito. La piovosità di maggio nel complesso è stata leggermente inferiore alla

norma, specie a causa delle prime due decadi piuttosto secche. Le frequenti piogge e i temporali della terza decade hanno scongiurato parzialmente la siccità. La temperatura media mensile è risultata sostanzialmente in linea rispetto ai valori medi climatici, attestandosi in pianura intorno ai 19 °C.

Estate: Il confronto con i dati climatici ci mostra giugno come un mese in buona misura in linea con la climatologia. In Collio si sono registrati mediamente 140 mm in 11 giorni. Complessivamente la temperatura media mensile si è attestata intorno ai 22 °C, circa 1 °C in più del valore climatico. Le alte temperature e la contenuta piovosità hanno permesso di avere un buon contenimento della vegetazione ed un ottimo controllo dei patogeni. Luglio 2015 è stato un mese molto asciutto, e solo gli ultimi sette giorni hanno avuto piogge significative, con episodi locali anche intensi. In alcune località il mese di luglio è risultato il più caldo almeno degli ultimi 25 anni (Tab. 12) (temperatura media mensile di 26-27 °C). La scarsità d'acqua durante la fase dell'accrescimento dell'acino ha permesso di avere in media degli acini più piccoli della media.

Anno 2015 - Media della temperatura dell'aria mensile in °C													
	gen	feb	mar	apr	mag	giu	lug	ago	set	ott	nov	dic	MED
Anno 2015	5,7	6,2	10,0	12,7	18,2	22,2	26,0	24,6	19,0	14,0	8,9	5,9	14,4
Media 25 anni	4,3	5,0	9,0	12,8	17,5	21,1	23,4	23,4	18,5	13,9	9,2	5,0	13,6

Tab. 12 - Media della temperatura dell'aria mensile a San Floriano del Collio, Annata 2015 (Fonte ARPA FVG)

Durante Agosto del 2015 le piogge in Collio sono state nella norma, permettendo una rapida maturazione del frutto. Le temperature medie di agosto (24-24 °C) sono state superiori alla norma di circa 1,5 °C.

Autunno: settembre e ottobre si sono caratterizzati per le precipitazioni generose, con rispettivamente 10 e 17 giorni di pioggia, le temperature medie sono state di 19 e 14 °C. Nonostante la sommatoria delle piogge sia stata elevata nel periodo della vendemmia, la sanità delle uve non è stata compromessa (Fonte Consorzio di tutela vini Collio, servizio Tecnico-Vitico, op. cit., 2016).

La quantità di uve prodotte è stata in media molto buona, e di qualità eccellente rispetto alla media delle ultime annate.

LE MICROVINIFICAZIONI SPERIMENTALI

SCOPO DEL LAVORO

La sperimentazione ha lo scopo di confrontare analiticamente vini diversi ottenuti dalla medesima uva di partenza (Ribolla Gialla), variando solamente il tempo (in giorni) di macerazione pellicolare prefermentativa. Un campione dei sei campioni totali è stato vinificato con una macerazione fermentativa (e post-fermentativa) di 30 giorni in maniera da avere anche un confronto con uno stile di vinificazione molto di moda negli ultimi anni (chiamato usualmente “orange wine”).

MATERIALI E METODI

L'intero lavoro di ricevimento delle uve, della loro vinificazione, nonché della successiva conservazione dei campioni fino alle analisi è stato svolto all'interno della cantina Muzic di San Floriano del Collio (GO). Da alcuni anni la stessa è dotata di 6 serbatoi da 100 L, utilizzati per eseguire prove di microvinificazione.

CARATTERISTICHE DEI MICROVINIFICATORI

I 6 microvinificatori utilizzati per questa prova sono dei serbatoi costruiti in acciaio INOX AISI 316, dal contenuto di 100 litri ognuno (Fig. 15).

Questi sono dotati di doppia portella di diametro di 20 cm, quella superiore centrale dotata di valvola di sfiato, mentre quella inferiore a raso.

Ogni singolo serbatoio è dotato di valvola inferiore per il travaso, di una valvola centrale per il prelievo dei campioni, di un termometro digitale, nonché di una piastra interna per il controllo della temperatura, in cui scorre un liquido certificato ad uso alimentare. La forma dei microvinificatori simula perfettamente la vinificazione in un serbatoio in scala reale sia grazie alla loro forma, che grazie alla possibilità del controllo della temperatura del liquido. In essi infatti è possibile svolgere sia macerazioni che fermentazioni alcoliche, così come folature e “battonage”.



Fig. 15 - Serbatoi di microvinificazione da 100 litri utilizzati per la sperimentazione (Archivio fotografico A. A. Muzic)

IMPOSTAZIONE ED ESECUZIONE DELLE TESI

L'intero vigneto di Ribolla gialla è stato vendemmiato manualmente in data 18 settembre 2015. L'uva è stata trasportata in cantina mediante un carro-vendemmia da 2 tonnellate dotato di coclea sul fondo.

L'uva arrivata in cantina è stata direttamente diraspata e pigiata mediante una pigiadiraspatrice. Il pigiato è stato pompato mediante una pompa peristaltica attraverso uno scambiatore di calore tubo in tubo, in modo da abbatterne la temperatura fino a 10°C.

Il pigiato d'uva risulta essere un substrato piuttosto difficile su cui poter eseguire una sperimentazione. Per questo motivo, i 6 serbatoi da 100 litri sono stati riempiti consecutivamente, inizialmente per un terzo del loro volume, successivamente fino ai due terzi, per poi essere riempiti con l'ultimo passaggio. In questa maniera si è evitato che ci fossero delle differenze troppo grandi nella composizione del pigiato iniziale, dovute alla possibile diversa composizione e maturità delle uve all'interno del carro-vendemmia. Le caratteristiche iniziali del mosto sono riportate nella tabella 13. Il pigiato è stato solfitato con 7 g per ettolitro di potassio metabisolfito e mantenuto costantemente a 10°C.

Zuccheri (Glu/Fru) g/L	215
Acidità totale (g/L H₂T)	5,8
pH	3,48

Tab. 13 - Analisi del mosto di Ribolla Gialla prima della macerazione

Il pigiato del primo serbatoio è stato immediatamente pressato con un torchio manuale, senza eseguire la macerazione pellicolare. Il mosto ottenuto è stato chiarificato a freddo per 12 ore con l'aggiunta di 1g/hL di enzima pectolitico (Lallemand HC). Alla chiarifica del mosto è seguito un travaso e l'inoculo del lievito selezionato *Saccharomyces cerevisiae* ceppo D47 (Lallemand), reidratato in acqua calda e con 20 g/hL (volume del mosto) di attivante a base di scorze di lievito GoFerm Protect Evolution (Lallemand).

La fermentazione alcolica è stata condotta a 17°C. La nutrizione è stata eseguita al terzo giorno dopo l'inoculo con 20 g/hL di attivante a base di scorza di lievito e sali ammoniacali Fermaid E Blanc (Lallemand), ed al sesto giorno dopo l'inoculo con 20 g/hL di attivante a base di autolisato di lievito Optimum White (Lallemand).

Il pigiato del secondo serbatoio ha subito la macerazione pellicolare prefermentativa (MPP) a freddo per 24 ore, dopodichè è stato pressato ed il mosto ottenuto ha seguito lo stesso procedimento di vinificazione del primo serbatoio.

Il pigiato del terzo serbatoio ha subito la MPP a freddo per 48 ore, con una follatura al primo giorno di macerazione. Al termine è stato anch'esso pressato ed il mosto lavorato come i due precedenti.

I pigiati del quarto e del quinto serbatoio hanno subito rispettivamente 72 e 96 ore di macerazione (3 e 4 giorni), con una follatura al giorno come i precedenti. Anch'essi dopo la pressatura hanno subito le stesse operazioni di vinificazione.

Il sesto serbatoio, dopo il riempimento del pigiato, è stato aggiunto direttamente del lievito selezionato. La temperatura di fermentazione è stata mantenuta intorno ai 17°C, ed è stato



Fig. 15 - Bucce di Ribolla gialla dopo 30 giorni di macerazione fermentativa (archivio fotografico A. A. Muzic)

attuato lo stesso tipo di nutrimento alla fermentazione come sui precedenti. Sono state eseguite inoltre due follature al giorno, in maniera da permettere il rimescolamento del cappello di vinaccia con la parte del liquido. Le bucce in questo serbatoio sono state

mantenute in contatto con il liquido per 30 giorni. Successivamente sono state separate dal liquido e le parti solide sono state pressate leggermente con un torchio manuale (Fig. 15). Dopo 2 giorni è stato eseguito un ulteriore travaso per permettere la separazione delle parti solide più grossolane.

La colmataura di tutti e 6 i microvinificatori è stata eseguita con la stessa quantità di vino per ciascun serbatoio. Il vino con cui sono state eseguite le colmature, proveniva dallo stesso vigneto da cui le uve utilizzate per la sperimentazione.

CONSERVAZIONE DEI CAMPIONI

Dopo la colmataura di tutte le tesi, è stata eseguita una leggera solfitazione con 3 g/hL di potassio metabisolfito, con successive risospensioni settimanali della feccia fine per 5 settimane. I campioni sono stati mantenuti tali quali, senza alcuna aggiunta né travaso, fino alla fase delle analisi dei campioni. Durante la fase della conservazione l'anidride solforosa libera è stata mantenuta intorno ai 20 mg/L, ponendo attenzione a mantenere quella totale superiore ai 50 mg/L. In questo modo si è evitato lo sviluppo di microorganismi e l'insorgere di fermentazioni malolattiche spontanee.

ANALISI DELLE TESI SPERIMENTALI

ANALISI CHIMICHE: MATERIALI E METODI

Il lavoro di analisi dei campioni ottenuti dalla sperimentazione è stato svolto a partire dal 3 febbraio 2015, quindi a poco più di quattro mesi dall'inizio della vinificazione degli stessi.

Le analisi svolte sono state le seguenti:

- studio del colore (DO 420 nanometri, indice del colore giallo)
- indice di polifenoli totali (DO 280 nanometri)
- POM test (indice di ossidabilità)
- tannini totali (proantocianidine)
- stabilità proteica (test a caldo)
- stabilità tartarica (test di mini contatto e temperatura di saturazione)
- composti aromatici varietali in forma libera (terpeni e norisoprenoidi)
- acidità totale titolabile
- pH
- acidità volatile
- contenuto in alcol metilico
- estratto non riduttore
- potere tampone

Tutte le analisi chimiche sono state svolte agli inizi del mese di febbraio 2016, tranne le stabilità proteiche, tartariche, e le analisi degli aromi.

Queste ultime sono state completate durante la prima settimana del mese di maggio 2016.

STUDIO DEL COLORE A 420 NANOMETRI

Il colore dei vini bianchi dipende dallo stato di ossidazione dei composti fenolici (P. Ribéreau-Gayon et al., 1964). La misura del colore giallo dei vini viene effettuata a 420 nm, misurando la densità ottica contro acqua.

L'assorbanza a 420 nm dei 6 campioni è stata valutata mediante l'utilizzo di uno spettrofotometro a doppio raggio V-530 della ditta Jasco (Tokyo, Giappone), e di cuvette in

materiale plastico dal cammino ottico di 10 mm. Prima della lettura, tutti e 6 i campioni sono stati posti in centrifuga per 5 minuti a 5000 giri/minuto in maniera da renderli perfettamente limpidi. I valori letti allo spettrofotometro rappresentano il valore dell'assorbanza a 420 nm, ovvero l'intensità del colore giallo.

DETERMINAZIONE DELL' INDICE DI POLIFENOLI TOTALI

La presenza di composti fenolici nei vini bianchi è molto limitata in confronto ai vini rossi in quanto il contatto con le parti solide interviene, in genere, solamente in macerazione prefermentativa. I mosti ed i vini bianchi contengono acidi benzoici e cinnamici (liberi e combinati con l'acido tartarico), catechine, procianidine e flavanoli (Ribèreau-Gayon, 1964; Weinges e Piretti, 1972). Nei vini bianchi secchi il contenuto fenolico totale rappresenta da 50 a 250 mg/L, ossia meno del 10% di quello dei vini rossi.

Questo tipo di indice si basa sull'assorbimento caratteristico a 280 nm degli anelli benzenici della maggior parte dei polifenoli (Flanzy e Poux, 1958; Ribèreau Gayon, 1970).

I 6 campioni per l'analisi sono stati preparati diluendo gli stessi 10 volte con acqua distillata, dopo averli posti in centrifuga a 5000 giri/minuto per 5 minuti. Le sostanze fenoliche totali sono state valutate mediante lettura dell'assorbanza a 280 nm (UV), con uno spettrofotometro a doppio raggio contro acqua distillata. Tutte le cuvette utilizzate erano in quarzo, con un cammino ottico di 10 mm. L'indice di polifenoli totali è poi calcolato moltiplicando l'assorbanza letta per ogni singolo campione per un fattore 10.

POM TEST

Il POM test è un test di maderizzazione, effettuato con il metodo proposto da Müller-Späth H. (1992). L'ossidabilità del vino viene misurata valutando l'incremento di assorbanza determinato dall'ossidazione indotta con perossido di idrogeno (H₂O₂).

Vengono prelevati 5 mL di campione e posti in una provetta, alla quale vengono aggiunti anche 25 µL di H₂O₂ al 3%. La provetta viene quindi posta in stufa a 60°C per 60 minuti.

Dopo il raffreddamento si legge allo spettrofotometro l'assorbanza del campione dalla provetta a 420 nm contro acqua in una cuvetta con 10 mm di cammino ottico. Questa assorbanza può essere confrontata con quella ottenuta dalla lettura del campione di vino tale quale a 420 nm effettuata in una delle precedenti analisi per lo studio del colore giallo.

Si procede quindi alla determinazione dell'aumento percentuale di lettura allo spettrofotometro dovuto all'aggiunta dell' H₂O₂. L'indice può essere ottenuto con la seguente formula:

$$\text{POM Test (aumento in \%)} = 100 \times \frac{\text{D.O. 420 (H}_2\text{O}_2 + \text{Vino)} - \text{D.O. 420 (Vino)}}{\text{D.O. 420 (Vino)}}$$

DETERMINAZIONE DEI TANNINI TOTALI (proantocianidine)

I tannini dei vini sono proantocianidine più o meno polimerizzate, sia in modo omogeneo, con la formazione di catene regolari, sia in modo eterogeneo con differenti legami (P. Ribéreau-Gayon et al., 1976). Il riscaldamento in mezzo acido di questi composti porta alla rottura di determinati legami ed alla formazione di carbocationi che si trasformano parzialmente in cianidina e delphinidina, se il mezzo è sufficientemente ossidante (reazione di Bate-Smith, 1954).

A 2 mL di campione di vino preventivamente illimpidito mediante centrifugazione ed opportunamente diluito, si aggiungono 6 mL di soluzione di butanolo acido in una provetta (A). La soluzione di butanolo acido è stata preparata sciogliendo 0,15 g di solfato ferrico Fe₂(SO₄)₃ in 500 mL di acido cloridrico HCl al 37% un matraccio da 1 L. Dopo aver sciolto il sale sono stati aggiunti 500 ml di n-butanolo per portare a volume il matraccio.

Metà della provetta preparata precedentemente viene versata in una seconda provetta in Pyrex con tappo a vite (B). Questa viene posta in stufa a 100°C per 30 minuti.

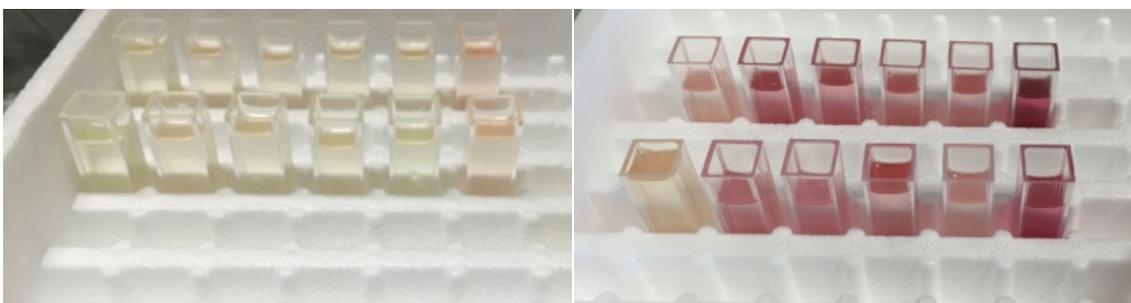


Fig. 16 - Confronto tra le cuvette contenenti le soluzioni trattate a freddo (sinistra) e quelle trattate a caldo in stufa (destra). In quelle trattate a caldo è visibile la formazione di pigmenti colorati (foto F. Muzic 2016).

Dopo il raffreddamento della provetta B, si leggono allo spettrofotometro le densità ottiche a 550 nm per entrambe le provette, contro acqua, in una cuvetta in plastica con un cammino ottico di 10 mm (Fig. 16).

Il contenuto in tannini totali si ottiene con la seguente formula:

$$\text{Tannini totali (mg/L)} = (\text{DO}_{\text{provetta B}} - \text{DO}_{\text{provetta A}}) \times 0,1736 \times N_{(\text{diluizioni})}$$

DETERMINAZIONE DELLA STABILITÀ PROTEICA

Le proteine sono macromolecole formate da una sequenza definita di amminoacidi, legati tra di loro con legami peptidici, i quali condizionano la conformazione spaziale della proteina. In base al pH possono presentare carica complessiva positiva o negativa. Le proteine vengono precipitate dai tannini, a causa di interazioni elettrostatiche che formano con essi (floculazione). I vini rossi praticamente non ne contengono, mentre i vini bianchi ne possono contenere qualche centinaio di mg/L, provenienti essenzialmente dall'uva (P. Ribéreau-Gayon et al., 1976). Le proteine provenienti dall'uva causano nel vino una instabilità della limpidezza chiamata "*casse proteica*" (Laborde, op. cit., 1904), e sono, nella maggior parte dei casi, termoinstabili. Durante la fermentazione e nell'affinamento è possibile notare un aumento nel vino della frazione peptidica termostabile, dovuto alla liberazione da parte dei lieviti nel corso dell'autolisi (Feuillat, 1974). In generale, il tenore in proteine dei mosti e dei vini dipende dalla varietà, dal grado di maturità dell'uva e dalle operazioni pre-fermentative (Paetzold et al., 1990). Normalmente il contenuto di proteine termicamente instabili aumenta con il progredire della maturazione, con la pratica della diraspatura delle uve, e soprattutto con la macerazione pellicolare delle stesse. La stabilità proteica spontanea di un vino aumenta durante la sua conservazione sui lieviti. Certe mannoproteine parietali dei lieviti, liberate nel vino durante l'affinamento sulle fecce, possono infatti diminuire l'instabilità termica delle proteine (Ledoux et al., 1992).

L'impiego della bentonite è ancora oggi la tecnica più efficace per la rimozione delle proteine instabili dai mosti e dai vini (Saywell, 1934; J. Ribéreau-Gayon, 1935). Questa è una argilla (silicato d'alluminio idrato), composta principalmente da montmorillonite. In sospensione acquosa forma una dispersione colloidale le cui particelle, cariche negativamente, hanno la proprietà di fissare le proteine cariche positivamente all'interno del vino.

I test più comuni per lo studio della stabilità proteica dei vini si basano sull'instabilità delle proteine al calore. In questo caso il vino è stato preventivamente filtrato a $0,8 \mu\text{m}$. È stata valutata la torbidità del vino limpido mediante misura nefelometrica (in NTU) prima del riscaldamento. Dopo la prima misura i campioni sono stati posti in stufa ad 80°C per 2 ore e successivamente per 2 ore in un bagno di ghiaccio. Dopo questi due passaggi, i campioni sono stati riportati a temperatura ambiente e di ognuno di essi è stata misurata nuovamente la torbidità mediante lo stesso nefelometro. La differenza di torbidità tra prima e dopo il trattamento a caldo rappresenta l'instabilità proteica (Metodo proposto da Pocock e Rankine, op. cit., 1973). Il campione viene considerato stabile se la differenza di torbidità tra prima e dopo il trattamento non supera le due unità nefelometriche (2 NTU).

DETERMINAZIONE DELLA STABILITÀ TARTARICA

L'acido tartarico è caratteristico della pianta di vite, in quanto nell'acino d'uva può raggiungere concentrazioni da 2 a 10 g/L. Nel mosto è l'acido più forte e microbiologicamente più stabile. In soluzione acquosa le due pK dell'acido sono rispettivamente 3,04 e 4,37 (L. Usseglio-Tomasset, 1995). Ciò significa che al pH del vino la maggior parte dell'acido tartarico si trova in forma dissociata, prevalentemente come ione bitartrato e in minima parte come ione tartrato. Lo ione potassio è il principale tra i cationi dell'uva ed è in grado di salificare gli ioni bitartrato e tartrato formando rispettivamente il bitartrato di potassio (KHT) o tartrato neutro di potassio (K₂T). Questi due sono i sali principali dell'acido tartarico nel vino. Il bitartrato di potassio è molto solubile in acqua, ma poco solubile in soluzioni idroalcoliche, quali il vino (P. Ribéreau-Gayon et al., op. cit., 1977). Con la fermentazione alcolica, il tenore in etanolo aumenta progressivamente nel vino e di conseguenza diminuisce la solubilità del KHT che tende a precipitare. La temperatura ha un ruolo fondamentale su questi equilibri di precipitazione. La solubilità del sale aumenta infatti all'aumentare della temperatura, mentre le basse temperature ne favoriscono la precipitazione. Il vino normalmente si trova in uno stato denominato "sovrassaturazione", per cui il prodotto delle concentrazioni supera il prodotto delle solubilità, senza tuttavia avere precipitato visibile. Ciò è determinato dalla presenza nel mezzo di sostanze colloidali le quali creano un impedimento cinetico alla cristallizzazione, denominato "dominio di sovrassaturazione" (Maujean et al., 1985).

La stabilizzazione tartarica in cantina ha lo scopo di evitare la formazione di cristalli di bitartrato in bottiglia (Berta, op. cit., 2010). Questa può essere effettuata con tecniche "sottrattive" o "additive". Le tecniche sottrattive hanno lo scopo di stabilizzare il vino

mediante l'eliminazione di una quota del bitartrato o del potassio presenti nel vino (stabilizzazione a freddo, elettrodialisi, resine a scambio ionico). Le tecniche additive consistono invece nell'aggiungere al vino degli inibitori di cristallizzazione sotto forma di colloidali (acido metatartarico, mannoproteine, gomma arabica, carbossimetilcellulosa). Tutti i vini contengono comunque colloidali protettori (Lubbers et al., 1993), ed il loro tenore può variare in base alla varietà, ai metodi di vinificazione delle uve ed alle modalità di affinamento dei vini (sulle fecce, in botti di legno ecc.).

TEST MINI CONTATTO

Il test mini contatto si basa sul fenomeno della nucleazione omogenea indotta. Definisce la stabilità tartarica a 0 °C e allo stato colloidale del vino al momento della misura.

La stabilità viene valutata sulla base della diminuzione di conducibilità del mezzo a 0°C, misurata mediante un conduttimetro modello MICRO CM 2202 (Crison). La precipitazione dei tartrati veniva indotta con l'aggiunta di germi di cristallizzazione di KHT.

Vengono prelevati 20 mL di vino (filtrato precedentemente a 0,8 µm) ed inseriti in un'apposita cella, dotata di intercapedine e termostata a 0 °C mediante circolazione di una soluzione glicolata (Fig 17).

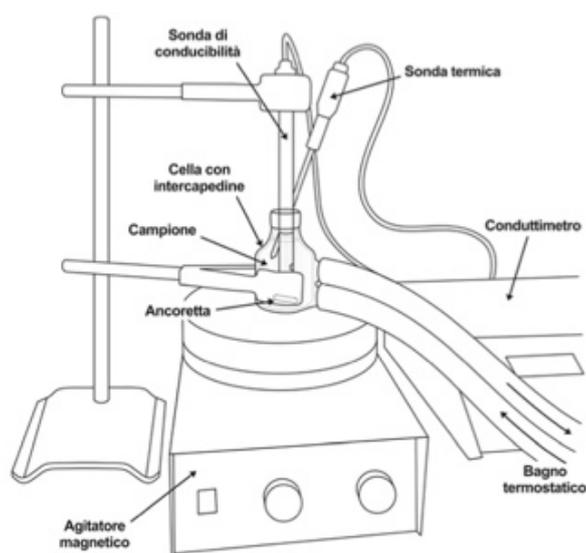


Fig. 17 - Schema dell'attrezzatura utilizzata per il test di mini contatto e della temperatura di saturazione (F. Cargnello, 2008)

Una volta raggiunta la temperatura, si introduce la sonda per la misura della conducibilità: il dato viene espresso in µS/cm (C1). In seguito, si procede con l'aggiunta di 0,2 g (10 g/L) di

bitartrato di potassio (KHT), mantenendo il tutto in costante agitazione mediante un agitatore magnetico. Il sale inserito funge da germe di cristallizzazione e determina una caduta di conducibilità del mezzo, causa precipitazione del KHT sui nuovi germi di cristallizzazione. La conducibilità viene misurata nuovamente dopo 300 secondi (5 min.) attraverso l'apposita sonda (C2). Se la variazione di conducibilità è minore del 5 %, il vino è considerato stabile. Il metodo utilizzato è quello modificato dalla società Martin-Vialatte e riportato da Ribéreau-Gayon et al. (2004).

TEMPERATURA DI SATURAZIONE

La temperatura di saturazione (T_{Sat}) è definita come la temperatura al di sotto della quale, dal punto di vista termodinamico, è possibile avere precipitazione. Quando la T_{Sat} viene raggiunta, l'impedimento alla cristallizzazione è solamente di tipo cinetico, dovuto alla presenza di colloidali protettori.

Per l'esecuzione di questo test è stata utilizzata la stessa attrezzatura necessaria al test mini contatto. Sono stati posti 20 mL di vino nella cella termostata a 20 °C. Raggiunto l'equilibrio termico, è stata inserita la sonda del conduttimetro, misurando il valore di conducibilità iniziale a 20°C (C1). Sono stati aggiunti quindi 4 g/L di KHT sotto agitazione, mantenendo la temperatura costante. La lettura della conducibilità è stata fatta in continuo fino alla sua stabilizzazione (C2). Se la T_{Sat} del vino è inferiore ai 20 °C (condizione necessaria per la realizzazione del test a 20°C), il sale aggiunto viene solubilizzato, determinando un aumento di conducibilità. L'aumento di conducibilità è direttamente correlato alla T_{Sat} la quale è data dalla seguente relazione:

$$T_{\text{Sat}} = 20 - \frac{\Delta C_{20^\circ\text{C}}}{29,30}$$

Dove ΔC è la differenza tra C2 e C1.

Il test utilizzato è quello rapido messo a punto da Wurdig et al. nel 1982 (riportato da Ribéreau-Gayon et al., 2004).

DOSAGGIO DEI COMPOSTI AROMATICI VARIETALI IN FORMA LIBERA

(Terpeni e Norisoprenoidi)

L'aroma dei vini è costituito da alcune centinaia di composti volatili, i cui tenori possono variare da diversi mg/L, fino a qualche frazione di ng/L. Il contributo di ogni sostanza all'aroma finale del vino dipende dalla sua natura chimica, dalla sua struttura, oltre che dalla sua soglia olfattiva (P. Ribéreau-Gayon et al., 1975).

Gli aromi dei vini hanno origini diverse. Essi possono essere primari (nel caso in cui essi derivino direttamente dall'uva), secondari (nel caso in cui derivino dal metabolismo microbiologico di lieviti e batteri durante la fermentazione alcolica e malolattica), terziari (nel caso in cui questi derivino da reazioni chimiche ed enzimatiche post-fermentative), ed esogeni (nel caso ad esempio dell'affinamento in legno, in cui avviene una cessione di aromi dal contenitore al vino).

I composti aromatici che provengono dall'uva, caratteristici di una varietà e della sua espressione, giocano un ruolo determinante nella qualità e nella tipicità dei vini di cui costituiscono l'aroma varietale. Questi vengono rilasciati nel mosto a partire dall'acino d'uva, e sono conseguentemente presenti nel vino.

Il loro contenuto dipende dalla varietà di vite e dalla qualità dell'uva (metabolismo, clima, terreno, pratiche viticole, ecc) e può dipendere anche dal tipo di vinificazione (macerazione, presenza di ossigeno, eventuale aggiunta di enzimi ecc.).

Tra le classi aromatiche più importanti troviamo i terpeni (Fig. 18). Tra questi, i composti suscettibili ad essere odorosi sono i monoterpeni (10 atomi di carbonio) ed i sesquiterpeni (15 C), formati rispettivamente a partire da 2 e da 3 unità isopreniche.

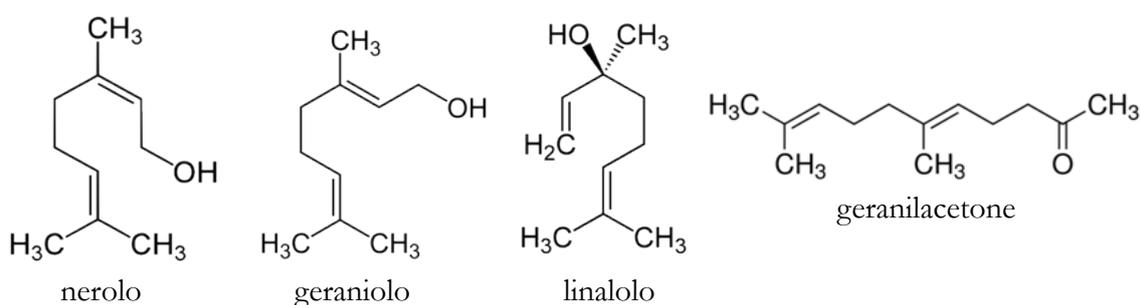


Fig. 18 - I principali monoterpeni dei vini

Nell'uva sono stati identificati più di 40 composti terpenici, i più odorosi dei quali appartengono alla famiglia degli alcoli monoterpici (linalolo, α -terpineolo, nerolo, geraniolo, citronellolo, ho-trienolo) i cui odori ricordano l'essenza di rosa, del mughetto e

del taglio. I terpeni si possono trovare sia sotto forma libera che di precursori indori, principalmente legati a zuccheri (glucosio, arabinosio, ramnosio, apiosio).

Questi possono essere liberati nel tempo per via chimica (idrolisi acida) o per via enzimatica (Cordonnier e Bayonove, 1974), costituendo una vera e propria riserva aromatica (Fig. 19).

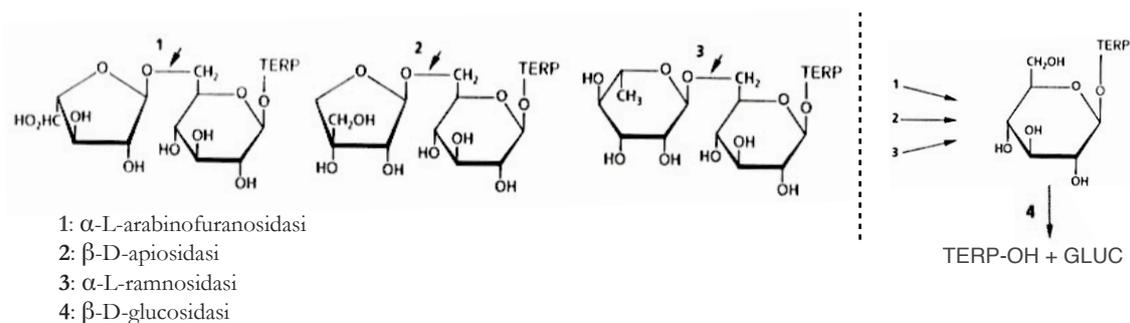


Fig. 19 - Meccanismo di idrolisi enzimatica dei glicosidi terpenici (Bayonove, 1993; Ribéreau-Gayon et al.).

Un'altra classe aromatica molto importante comprende i norisoprenoidi (Fig. 20).

Essi hanno origine dalla degradazione chimica o enzimatica dei carotenoidi dell'uva (fotoprotettori) ed esistono anch'essi, come i terpeni, sotto forma di precursori glicosilati.

Essi vengono quindi sintetizzati in dosi maggiori nei grappoli esposti al sole. Tra i piú importanti ricordiamo il β -damascenone (aroma di frutta matura e frutta esotica), il β -ionone (odore caratteristico di violetta), mentre tra i non menastigmani si ricorda il TDN (trimetildiidronaftalene, odore caratteristico di cherosene).

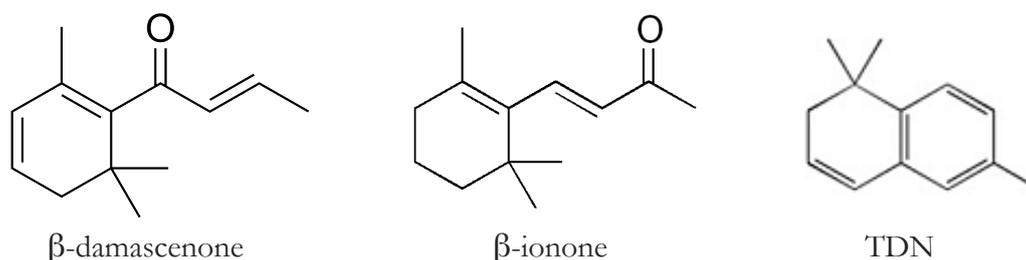


Fig. 20 - I principali norisoprenoidi dei vini

La metodica utilizzata per la determinazione dei monoterpeni liberi è stata quella proposta da Dziadas & Jelen (2010) utilizzando l'approccio SPE-SPME-GC/MS.

Inizialmente circa 150 ml di ogni singolo campione sono stati illimpiditi mediante centrifugazione per 5 minuti a 4000 giri/minuto. Un'aliquota di campione pari a 100 mL è

stata prelevata in un matraccio tarato, aggiunta di 100 μ L di standard interno (1-eptanolo 500 μ g/mL, in etanolo 96 % v/v) e caricata su una colonnina SPE (Solid phase extraction) Isolute[®] C18 (500 mg, 6 mL, Biotage, Uppsala, Svezia), preventivamente condizionata con 25 mL di metanolo e 25 mL di acqua ultra pura. Il campione è stato fatto percolare ad un flusso di 2-3 mL/min (fig. 20/A), seguito da un lavaggio con 150 mL di acqua ultra pura. I terpeni liberi sono stati quindi eluiti con 25 mL di pentano/diclorometano (2:1 v/v). L'eluato raccolto è stato quindi disidratato con sodio solfato anidro (Na_2SO_4 , il quale sequestra l'acqua all'interno del suo cristallo) e conservato a -20°C in attesa delle analisi GC-MS. Prima dell'iniezione, l'eluato è stato concentrato a circa 1 mL mediante un flusso diretto di azoto puro.

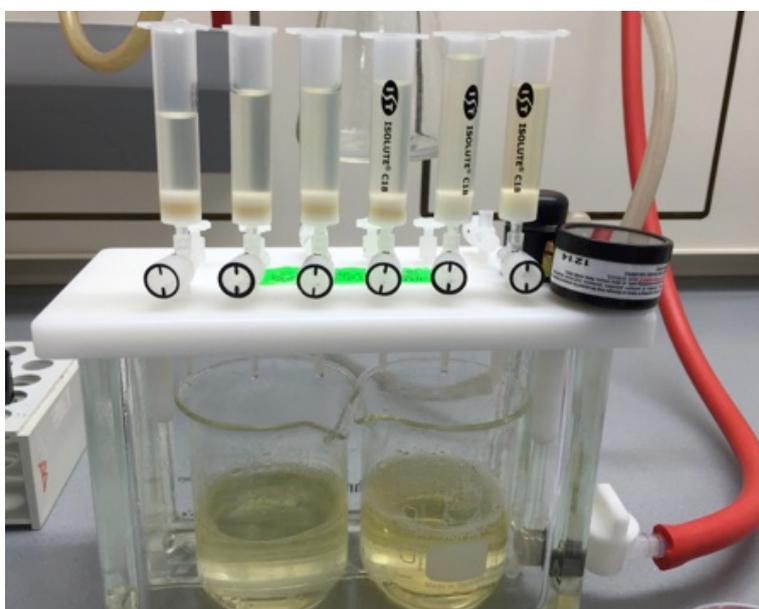


Fig. 20/A - Estrazione dei terpeni su fibra SPE

Il sistema utilizzato è stato un gas-cromatografo GC-17A accoppiato ad uno spettrometro di massa QP-5000 (entrambi prodotti dalla ditta Shimadzu, Kyoto, Giappone) (fig. 20/B).

La GC-MS è una tecnica analitica basata sull'utilizzo di un gascromatografo accoppiato ad uno spettrometro di massa. Il gascromatografo separa i composti presenti nel campione mentre lo spettrometro di massa funziona da rivelatore (D.A. Skoog et al.).

I composti volatili sono stati separati dal gas-cromatografo su una colonna capillare J&W DB-Wax (Polare 30 m x 0.25 mm diametro interno, 0.25 μ m di spessore del film), fornita da Agilent Technologies Inc. (Santa Clara, CA, USA), nelle seguenti condizioni operative: isoterma iniziale a 40 $^\circ\text{C}$ per 1 min, rampa da 4 $^\circ\text{C}/\text{min}$, fino a 240 $^\circ\text{C}$, mantenuti per 15

min. L'iniezione nel gas-cromatografo (1 μ L) è stata realizzata in modalità splitless (splitless time: 60 sec); le temperature dell'iniettore e del detector sono state settate a 250 e 240 °C rispettivamente. Il gas eluente utilizzato è stato l'elio, ad una velocità lineare di 36 cm/s.

L'identificazione dei composti volatili rilevati è stata condotta confrontando gli spettri di massa dei medesimi con quelli riportati nelle librerie Wiley 6, NIST 107 e NIST 21, in dotazione allo strumento.

L'indice di ritenzione lineare di ciascuno è stato calcolato in base ai tempi di ritenzione di una miscela di n-alcani (C₇-C₃₀) e confrontato con quello riportato in bibliografia, considerando come soglia di corrispondenza (tolleranza) un valore di ± 30 . Per alcuni degli aromi analizzati, infine, il tentativo di identificazione è stato confermato mediante iniezione (alle medesime condizioni) dello standard commerciale.

L'analisi semi-quantitativa ha previsto invece la valutazione delle aree assolute dei picchi riguardanti i composti individuati, che sono state rapportate all'area dello standard interno (1-eptanolo) supponendo per tutti i composti un fattore di risposta K pari ad 1.

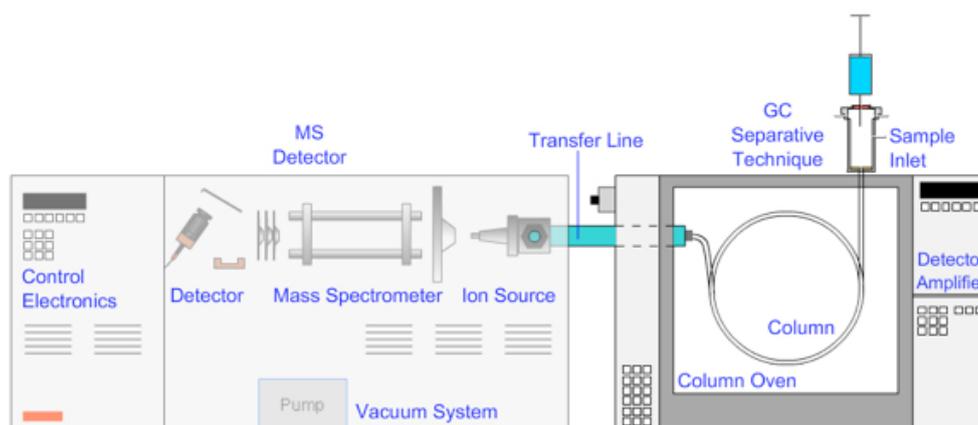


Fig. 20/B - Schema di un sistema accoppiato Gas cromatografo - Spettrometro di massa (www.chromacademy.com)

DETERMINAZIONE DELL'ACIDITÀ TOTALE

L'acidità totale rappresenta il numero di milliequivalenti di base forte necessari per neutralizzare a pH 7 le funzioni acide di un litro di mosto o di vino. Denominata anche "acidità di titolazione" e viene espressa in meq/L o in g/L di acido tartarico. L'acidità totale di un vino è espressione di tutte le specie acide presenti, dagli acidi organici, a quelli minerali, fino agli amminoacidi. Il contributo di ogni acido all'acidità totale, quale che sia la

sua classe di appartenenza, è determinata dalla sua forza, da cui dipendono sia il suo stato di dissociazione, sia il suo stato di salificazione (P. Ribéreau-Gayon et al., 1982).

In questo caso il dosaggio dell'acidità totale è stato eseguito con spettrofotometria a raggi infrarossi (IR), più precisamente con lo strumento Foss Winescan 2 (FT2).

DETERMINAZIONE DEL pH

Il pH si riferisce al logaritmo negativo in base 10 della concentrazione reale in ioni idrogeno (H^+) associati a molecole d'acqua (ioni ossonio, H_3O^+), di una determinata soluzione, come il mosto o il vino. La sua espressione matematica è la seguente:

$$pH = -\log_{10} [H_3O^+]$$

$[H_3O^+]$ = Concentrazione in mol/L di ioni H_3O^+ presenti in soluzione

Il pH è detto anche acidità reale. Dal suo valore dipendono infatti le sensazioni acide di freschezza, oltre a quelle di acerbo. Il pH condiziona anche numerosi equilibri chimici nel vino (tra cui l'attività della SO_2) e ne determina soprattutto la stabilità microbiologica.

Anche in questo caso il dosaggio dell'acidità totale è stato eseguito con spettrofotometria a raggi infrarossi (IR) con lo strumento Foss Winescan 2 (FT2).

DETERMINAZIONE DELL' ACIDITÀ VOLATILE

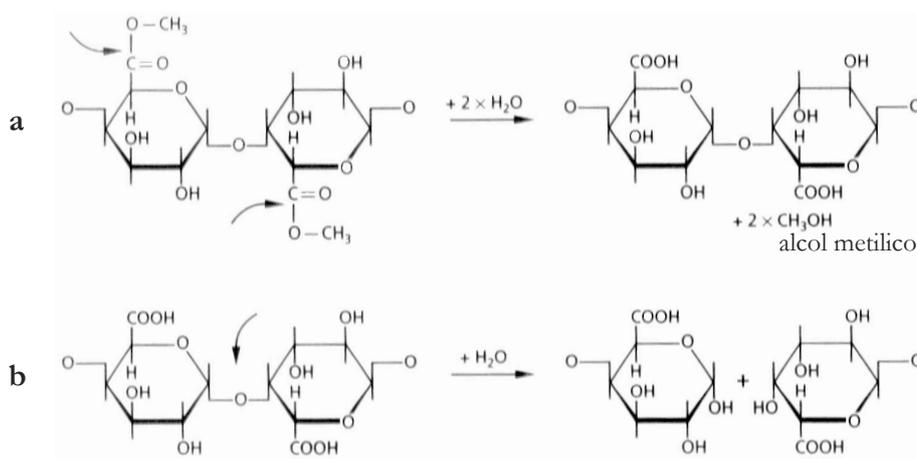
L'acidità volatile di un vino è costituita dalle forme libere e salificate degli acidi volatili, tra cui il più importante è l'acido acetico. È un parametro compreso, in piccola parte, nell'acidità totale di un vino, ed il suo tenore viene continuamente monitorato durante la vinificazione e l'affinamento. In Italia il contenuto in acidità volatile viene espresso in g/L di acido acetico, con un limite massimo di 1,08 g/L per vini bianchi e rosati, e di 1,2 g/L per i vini rossi. L'origine principale dell'acido acetico è fermentativa (P. Ribéreau Gayon et al., 1982). Può essere formato sia all'inizio che alla fine del processo fermentativo, particolarmente con anomali rallentamenti dello stesso, o con avvii stentati o con flora indigena (da lieviti non *Saccharomyces*). Allo stesso modo se ne osserva un aumento nel corso della fermentazione malolattica, dovuto alla degradazione dell'acido citrico da parte dei batteri lattici (Chauvet e Brechot, 1982). I batteri acetici aerobi formano anche acido acetico, ma per ossidazione dell'etanolo in presenza di ossigeno.

Anche in questo caso il dosaggio dell'acidità volatile è stato eseguito con spettrofotometria a raggi infrarossi (IR), più precisamente con lo strumento Foss Winescan 2 (FT2).

DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO IN ALCOL METILICO

L'alcol metilico (metanolo) è presente nei vini in piccole quantità, di norma comprese entro i 150 mg/L. Questo non ha influenze sensoriali. La sua produzione nel vino è dovuta esclusivamente all'azione degli enzimi idrolitici (pectinmetilesterasi) sui gruppi metossilici delle pectine dell'uva, che vengono così trasformate in acidi pectici (Fig. 21). Il contenuto in metanolo è quindi funzione della durata della macerazione delle parti solide, della ricchezza in pectine dell'uva, e dell'eventuale aggiunta di enzimi pectolitici utili ad agevolare l'estrazione e la chiarifica del mosto.

I vini rossi ne sono di norma più ricchi (152 mg/L) rispetto ai vini bianchi (63 mg/L) (P. Ribéreau-Gayon et al., 1982).



a: Modalità di azione delle pectin-metil-esterasi
b: Modalità di azione delle poligalatturonasi

Fig. 21 -Modalità di azione dei diversi enzimi pectolitici. Da notare nella reazione “a” la formazione di metanolo, con la liberazione del gruppo carbossilico. Senza questa reazione, l'azione delle “endo” ed “eso” poligalatturonasi sarebbe impedita dall'ingombro sterico dei gruppi metossilici (Ribéreau-Gayon et al. 1982).

Attualmente Il limite di legge del metanolo è pari a 158,4 mg/l per i vini bianchi (0,20 ml per ogni 100 ml di alcol complessivo) e a 198 mg/l per i vini rossi (0,25 ml per ogni 100 ml

di alcol complessivo). Le normali pratiche di vinificazione non permettono di raggiungere dosi di metanolo dannose per l'organismo umano (DL50 = 350 mg/Kg peso corporeo).

La determinazione del contenuto in alcol metilico dei vini ottenuti dalle diverse tesi della sperimentazione è stata eseguita mediante gas-cromatografia.

La metodica utilizzata per l'analisi è stata quella ufficiale, proposta dall' OIV (OENO 480/2014) nel 2014 (www.oiv.int/it/). Questa consiste nel determinare il contenuto in metanolo sul distillato di vino, mediante l'utilizzo di un gas-cromatografo montante un rivelatore FID (flame ionisation detector).

Il gascromatografo utilizzato è stato un Agilent HP 6890, montante un iniettore split splitless ed un il rivelatore FID (a ionizzazione di fiamma). E' stata utilizzata una colonna capillare HP INNOWAX lunga 30m e con capillare da 0.25mm e 0,2 µm di film interno.

DETERMINAZIONE DELL' ESTRATTO NON RIDUTTORE (ENR)

L'estratto non riduttore (ENR) rappresenta il valore dell'estratto secco totale (espresso in grammi per litro di vino), detratto dal valore degli zuccheri totali. È rappresentato quindi dall'insieme di tutte le sostanze presenti nel vino che in determinate condizioni fisiche non volatilizzano (acidi organici, i cationi e gli anioni, i polifenoli, molecole organiche presenti sotto forma di colloidali). Il peso dell'estratto non riduttore è influenzato in larga misura dal tipo e dalla qualità dell'uva, nonché dalle tecniche adottate per la vinificazione (macerazione, pressatura, durata della fermentazione, stabilizzazioni, chiarifiche, ecc.).

Tutte le tecniche che portano ad una maggiore estrazione e/o produzione di sostanze non volatili all'interno del vino, aumentano sensibilmente il valore dell'estratto secco totale

Anche in questo caso il dosaggio delle acidità volatili è stato eseguito con spettrofotometria a raggi infrarossi (IR), più precisamente con lo strumento Foss Winescan 2 (FT2).

DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO IN POTASSIO

Il potassio è il catione dominante nei vini. Esso ha un ruolo fondamentale per le caratteristiche chimiche e sensoriali del vino. Il potassio è inoltre coinvolto nella stabilità tartarica dei vini in quanto, a seguito della presenza degli ioni tartrato, bitartrato e dell'alcol etilico, può precipitare rispettivamente come tartrato e bitartrato di potassio sia durante la fase di vinificazione ed affinamento che, ancor peggio, in bottiglia. Il suo contenuto può variare da 0,5 a 2 g/L, con una media di 1 g/L.

La buccia dell'acino è particolarmente ricca di potassio e di acidi organici salificati dallo stesso. Si deduce quindi che contatti prolungati delle parti solide con il mosto durante le varie fasi di vinificazione, portino inevitabilmente ad un arricchimento in potassio dei mosti e dei vini, con un parziale abbassamento dell'acidità totale ed un innalzamento del pH.

La determinazione del contenuto in potassio dei vini prodotti dalle diverse tesi è stato eseguito con spettrofotometria ad assorbimento atomico.

La spettrofotometria ad assorbimento atomico è una tecnica analitica impiegata per la determinazione quantitativa e qualitativa di ioni metallici in soluzione.

Lo Spettrofotometro ad Assorbimento Atomico utilizzato è stato un Thermo Scientific (Cambridge, United Kingdom) modello iCE 3000 Series AA Spectrometers a doppio raggio, completamente automatizzato e con controllo automatico delle pressioni dei gas. Inoltre lo strumento esegue automaticamente il posizionamento e la calibrazione delle lampade a catodo cavo e del bruciatore, e mediante una lampada al deuterio corregge automaticamente il rumore di background. Inoltre lo strumento è dotato di un campionatore automatico CETAC modello ASX-260.

DETERMINAZIONE DEL POTERE TAMPONE

Il potere tampone (π) è conferito al vino dai suoi acidi organici parzialmente salificati che si oppongono alla repentina variazione di pH. Viene espresso in meq/L di base (o acido) forte necessario per aumentare (o diminuire) il pH di una unità. Questo può variare da 20 a 65 meq/L. Titolando il vino per la determinazione dell'acidità totale, si nota che l'aumento di pH all'inizio è molto limitato, proporzionalmente alla quantità di alcali addizionati. Il suo valore aumenta rapidamente invece quando ci si avvicina alla neutralizzazione completa degli acidi. La precipitazione del bitartrato di potassio nel vino determina una notevole diminuzione del potere tampone. Elevati valori del potere tampone conferiscono al vino una maggiore persistenza gustativa della nota acida (indipendentemente dal valore dell'acidità totale) ed una maggiore stabilità microbiologica. La durata della sensazione di freschezza in bocca infatti è direttamente legata alla salificazione degli acidi da parte delle proteine basiche salivari, cioè all'espressione del fenomeno tampone e della sua capacità (P. Ribéreau-Gayon et al.).

L'espressione del potere tampone (π) e della sua capacità si deduce dall'equazione di Handerson-Hasselbach. Questo è definito dalla relazione:

$$\pi = \frac{\Delta B}{\Delta \text{pH}}$$

ΔB è il numero di equivalenti di base forte che provoca un aumento di pH pari a ΔpH .

La capacità tampone è la valutazione del potere tampone. Per la misura sono stati utilizzati 100 mL di vino decarbonicato. Il pHmetro utilizzato è stato posto in lettura continua in maniera da poter apprezzare l'aumento di pH all'interno del vino a seguito di una lenta addizione di idrossido di sodio 0,1 M. Durante l'aggiunta della base e la lettura al pHmetro, il vino è stato mantenuto continuamente in agitazione mediante un agitatore magnetico. L'aumento di pH scelto per la misura del potere tampone è stato di 1 unità. Il potere tampone del vino (π) è quindi facilmente ricavabile utilizzando la precedente formula:

$$\pi \text{ (meq/L)} = \frac{\text{mL di NaOH 0,1M utilizzati}}{\text{incremento pH}}$$

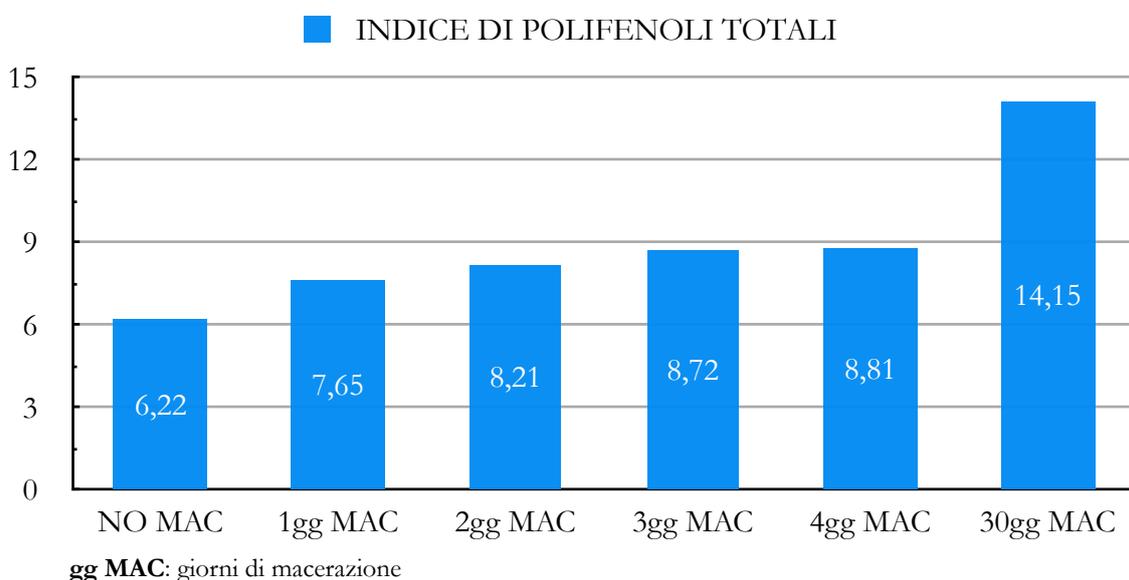
RISULTATI E DISCUSSIONE

Di seguito verranno riportati i risultati delle analisi, con i quali si cercherà di evidenziare le principali differenze tra le diverse tesi, cercando di valutare in che modo la macerazione possa aver influito su ogni singolo parametro. I seguenti grafici sono stati strutturati ponendo le diverse tesi secondo un'ordine crescente rispetto alla durata della macerazione (da sinistra verso destra).

INDICE DI POLIFENOLI TOTALI

L'indice di polifenoli totali (IPT) rappresenta la quantità totale delle sostanze fenoliche presenti nel vino. Esso si basa sull'assorbimento caratteristico a 280 nm dei cicli benzenici della maggior parte dei polifenoli quali acidi benzoici e cinnamici (liberi e combinati con l'acido tartarico), catechine, procianidine e flavonoli.

Nel caso delle diverse tesi poste in analisi è possibile osservare un andamento crescente dell'IPT all'aumentare dei giorni di macerazione (Tab. 14). Il prolungamento del tempo di contatto tra bucce, vinaccioli ed il mosto, giustifica un contenuto crescente di sostanze fenoliche man mano che aumentano i giorni di macerazione.



Tab. 14 - IPT al variare dei giorni di macerazione

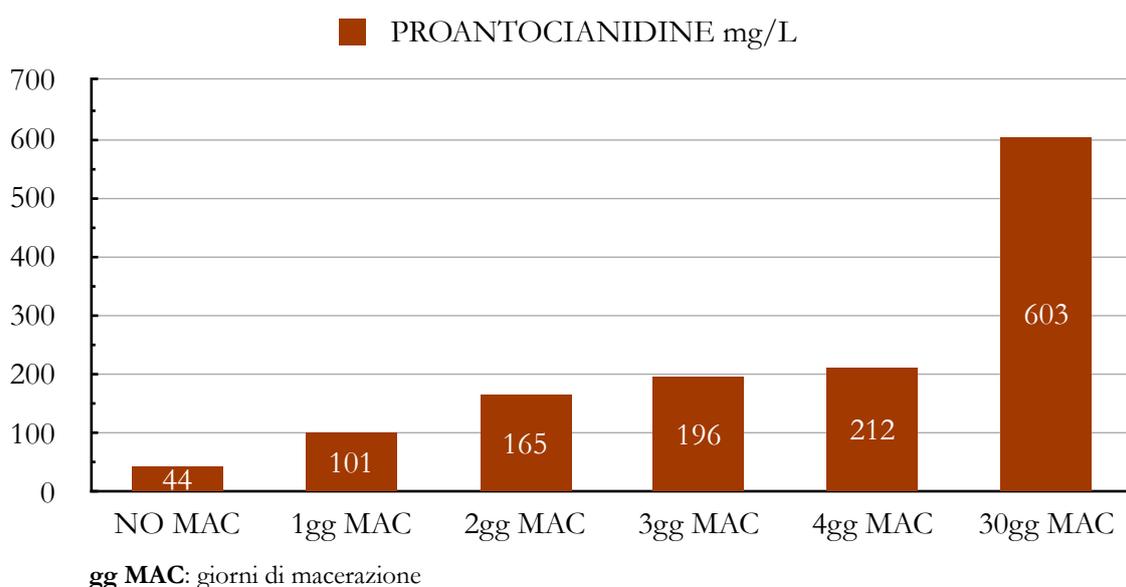
L'IPT ha inizialmente un andamento di crescita lento nelle prime quattro tesi lavorate con macerazione pellicolare prefermentativa, mentre aumenta bruscamente nella tesi macerata

per 30 giorni ed in presenza della fermentazione alcolica. La fermentazione alcolica assieme all'azione dell'alcol etilico prodotto, ha svolto un'azione di estrazione intensa nei confronti delle sostanze fenoliche, le quali sono più che raddoppiate rispetto al testimone non macerato. Si noti come anche 4 giorni di macerazione abbiano portato ad un incremento dell'IPT significativo pari a 2,6 punti rispetto al testimone non macerato.

TANNINI TOTALI (Proantocianidine)

I tannini rappresentano una parte delle sostanze fenoliche presenti all'interno dei vini. Essi sono costituiti da catene di flavanoli (proantocianidine) più o meno polimerizzati.

Nelle prove in esame è possibile osservare come il loro contenuto aumenti all'aumentare dei giorni di macerazione (Tab. 15).



Tab. 15 - Contenuto in proantocianidine al variare dei giorni di macerazione

L'andamento è molto simile a quello dell' IPT, con un incremento superiore nella tesi vinificata con 30 giorni di macerazione fermentativa. Quest'ultima presenta infatti un contenuto in tannini circa 14 volte superiore al testimone non macerato, rimarcando come l'alcol etilico ed i numerosi giorni di macerazione influenzino il contenuto in proantocianidine. Nelle tesi eseguite con macerazione non fermentativa è possibile notare comunque un aumento significativo del contenuto in proantocianidine, che arrivano a valori di poco meno di 5 volte superiori al testimone non macerato, nel caso del campione macerato per 4 giorni.

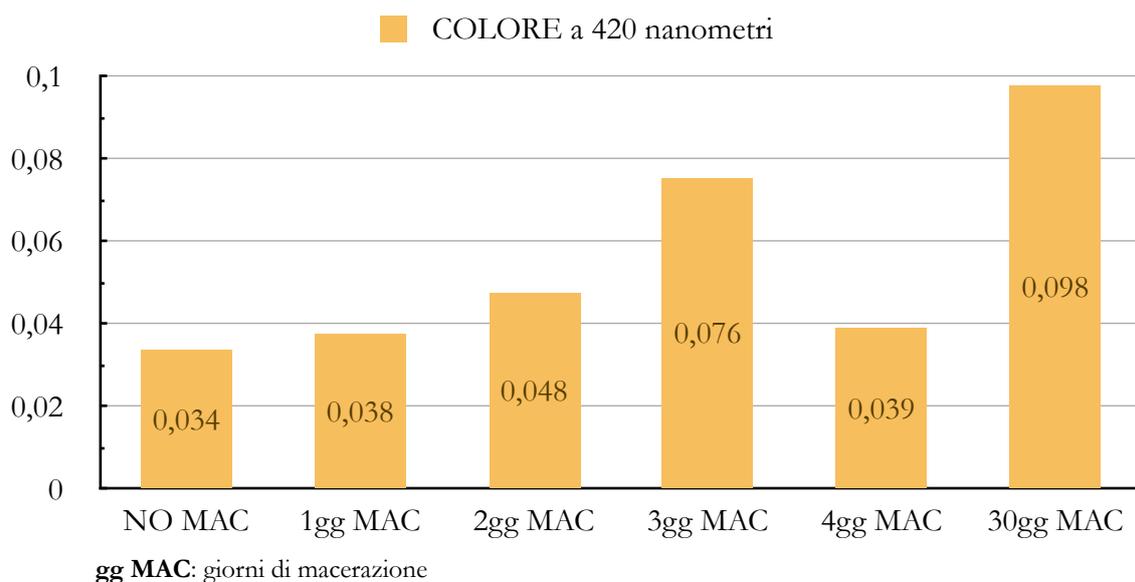
STUDIO DEL COLORE A 420 NANOMETRI

L'andamento dell'intensità del colore giallo, osservato dopo l'analisi dei campioni, segue a grandi linee un andamento lineare crescente all'aumentare dei giorni di macerazione.

Tutti i campioni presentano una buona intensità colorante del giallo, la quale è maggiormente pronunciata nei campioni con più giorni di macerazione. Questo è un carattere sicuramente da attribuire alla varietà Ribolla Gialla.

L'aumento di colore è conseguenza di una maggiore estrazione di sostanze fenoliche e da una loro probabile parziale ossidazione durante le fasi di vinificazione e conservazione.

Risulta interessante notare anche come il campione macerato per 30 giorni con macerazione fermentativa (a temperatura di 17-18°C), comunque non presenti un'intensità del colore giallo aumentata in maniera proporzionale rispetto al suo contenuto di polifenoli totali.



Tab. 16 - Intensità del colore giallo al variare dei giorni di macerazione

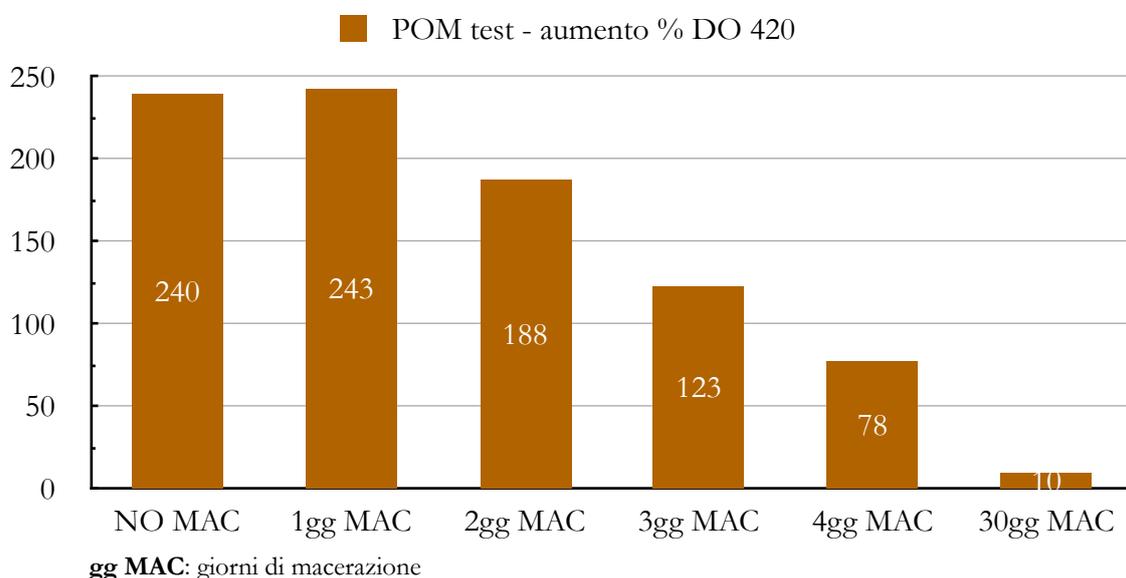
POM TEST

Il POM test è un test con cui si valuta l'ossidabilità potenziale del vino misurando l'incremento di assorbanza a 420 nm (giallo), determinato dall'ossidazione chimica indotta con perossido di idrogeno (H₂O₂).

La percentuale dell'incremento del colore giallo, risulta diminuire fortemente con il procedere della durata della macerazione (Tab. 17). Già a partire da 3 giorni di macerazione

L'ossidabilità potenziale del vino risulta dimezzata, mentre con 4 giorni di macerazione prefermentativa l'ossidabilità risulta ridotta ad un terzo rispetto al testimone non macerato. All'aumentare dei giorni di macerazione il vino risulta essere sempre più stabile all'ossidazione, fino ad arrivare ai 30 giorni di macerazione fermentativa in cui si ha un incremento della colorazione gialla non superiore al 10%. Questo potrebbe essere spiegato dal fatto che una parte delle sostanze fenoliche siano già state perse oppure ossidate durante il processo di vinificazione.

Il testimone non macerato ed i campioni con pochi giorni di macerazione presentano un contenuto di polifenoli sicuramente inferiore, ma che risulta essere potenzialmente molto ossidabile.



Tab. 17 -Aumento % della DO 420 al variare dei giorni di macerazione

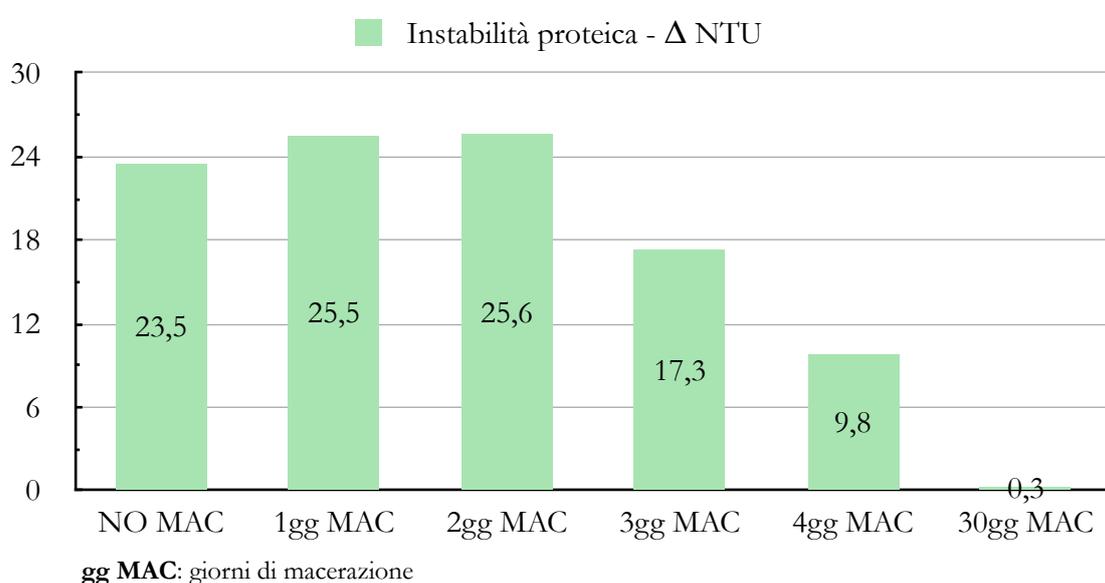
STABILITÀ PROTEICA

Il test della stabilità proteica è un'analisi utile a verificare ed a quantificare la stabilità delle proteine provenienti dall'uva, le quali possono causare una instabilità della limpidezza chiamata "chasse proteica" (Laborde, op. cit., 1904).

La differenza di torbidità tra prima e dopo il trattamento a caldo del vino rappresenta l'instabilità proteica (Metodo proposto da Pocock e Rankine, op. cit., 1973).

I vini provenienti dalla sperimentazione mostrano degli andamenti molto interessanti per quanto riguarda le torbidità risultanti (Tab. 18). Dal primo al terzo campione è possibile

notare un leggerissimo incremento della instabilità, quasi impercettibile, dovuto probabilmente ad una maggiore estrazione di sostanze proteiche dalle cellule della buccia. Dal quarto campione (3 giorni di macerazione) si nota una brusca diminuzione dell'instabilità proteica, la quale si dimezza nel campione macerato per 4 giorni rispetto al testimone non macerato. Molto interessante risulta anche la tesi risultante dalla macerazione di 30 giorni. Il vino risulta completamente stabile dal punto di vista delle proteine e non sembra necessitare di alcuna stabilizzazione con bentonite. La stabilità è data probabilmente dalla presenza di sostanze tanniche presenti in grande quantità, estratte con la macerazione.

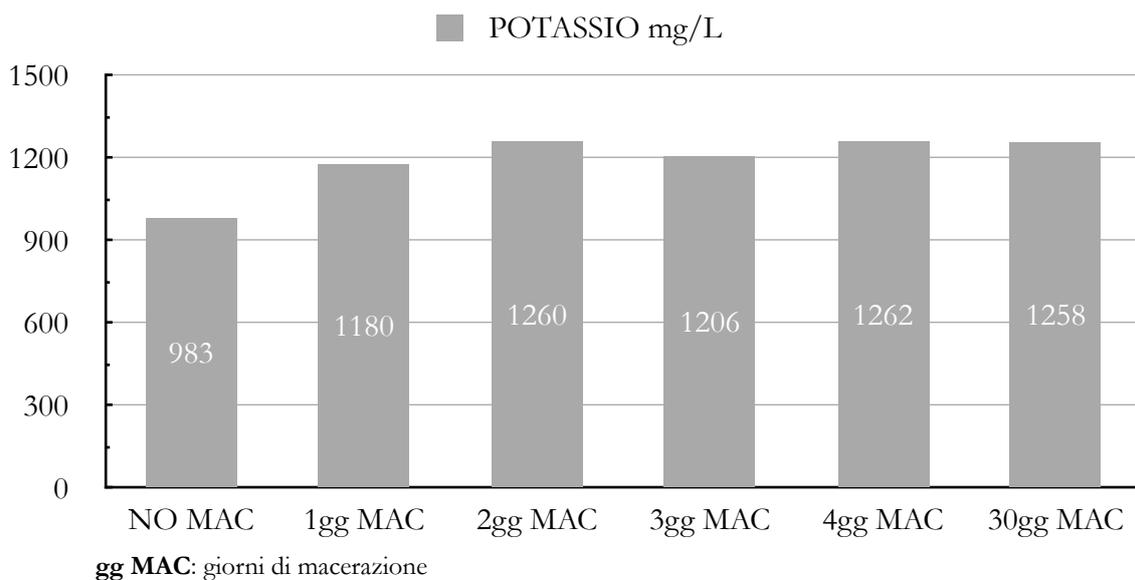


Tab. 18 - Instabilità proteica (Δ NTU) al variare dei giorni di macerazione

CONTENUTO IN POTASSIO

Il potassio è il catione dominante nei vini. Contatti prolungati delle parti solide con il mosto durante le varie fasi di vinificazione, portano ad un arricchimento in potassio dei mosti e dei vini, a causa della grande quantità del catione di cui è disponibile la buccia dell'acino. Il potassio è un'elemento che risulta essere particolarmente solubile e viene estratto molto rapidamente dalla buccia dell'uva.

Nei campioni ottenuti dalla sperimentazione osserviamo come il potassio sia stato solubilizzato in 2 giorni di macerazione, periodo sufficiente per fargli raggiungere il massimo contenuto.



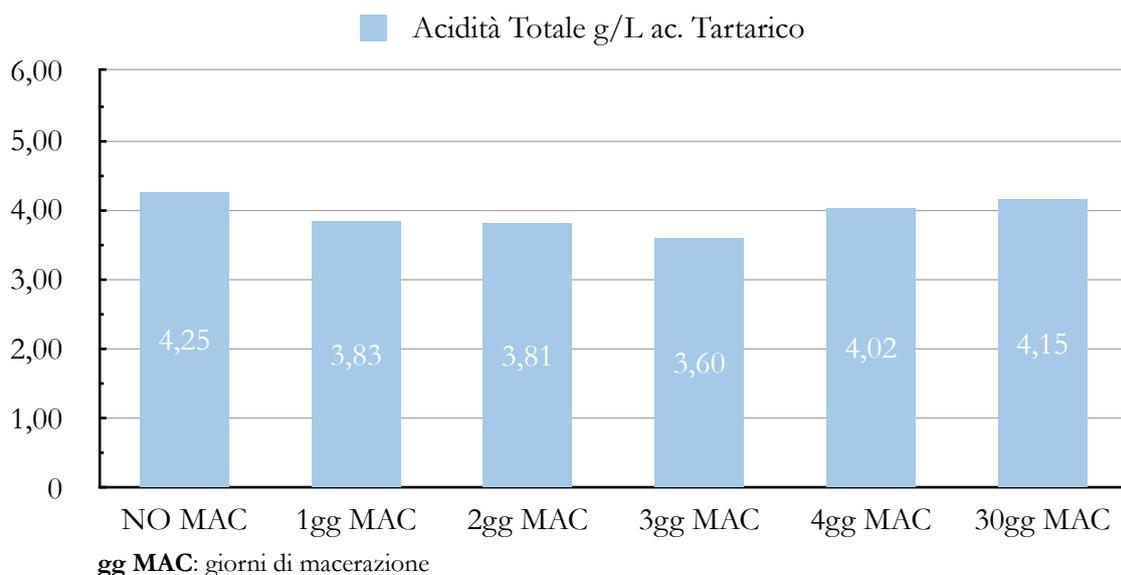
Tab. 19 - Contenuto in potassio al variare dei giorni di macerazione

Dopo il secondo giorno di macerazione, è possibile osservare come il contenuto in potassio non vada ad aumentare, nemmeno dopo 30 giorni di contatto con le bucce nella tesi con macerazione fermentativa. In ogni caso, il contenuto in potassio di questi sei vini risulta relativamente alto, caratteristica della zona di produzione (il Collio) e del vitigno stesso.

ACIDITÀ TOTALE

L'acidità totale di un vino è espressione di tutte le specie acide presenti del vino stesso e viene espressa normalmente in g/L di acido tartarico.

Osservando i dati ottenuti dalla sperimentazione è possibile osservare una leggera e prevedibile diminuzione dell'acidità totale, fin dal primo giorno di macerazione prefermentativa (Tab. 20). L'acidità totale più elevata è naturalmente attribuita al campione meno macerato, ed è chiaramente dovuta ad una estrazione inferiore di potassio il quale ha inevitabilmente causato una inferiore precipitazione di sali dell'acido tartarico. La differenza di acidità presente tra i diversi campioni non supera tuttavia le 0,65 unità (tra il testimone non macerato e la tesi macerata per 3 giorni).

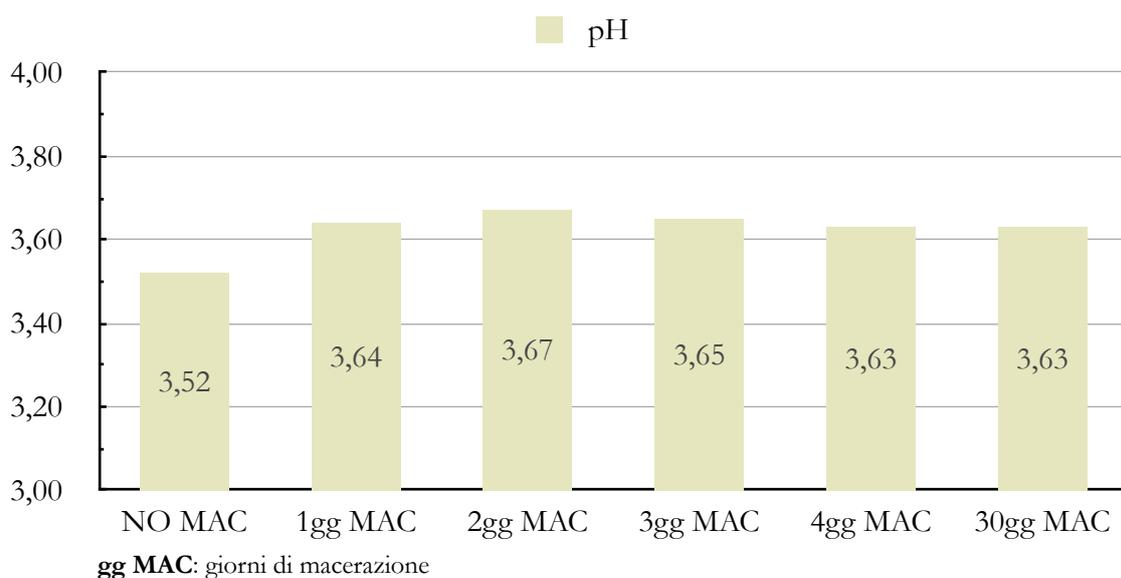


Tab. 20 - Acidità totale al variare dei giorni di macerazione

IL pH

Il pH, detto anche acidità reale, si riferisce al logaritmo negativo in base 10 della concentrazione reale in ioni idrogeno (H^+ associati a molecole d'acqua) presenti nel mosto o nel o il vino.

I dati ottenuti dalla sperimentazione risultano, per il pH, coincidenti con l'andamento dell'acidità totale (Tab. 21).



Tab. 21 - pH al variare dei giorni di macerazione

Osserviamo infatti un aumento del valore del parametro fin dal primo giorno di macerazione, il quale si mantiene stabile sopra il valore di 3,60 per quanto riguarda tutte le tesi che hanno subito una macerazione (sia pre fermentativa che fermentativa), oscillando tra pH 3,63 e pH 3,67.

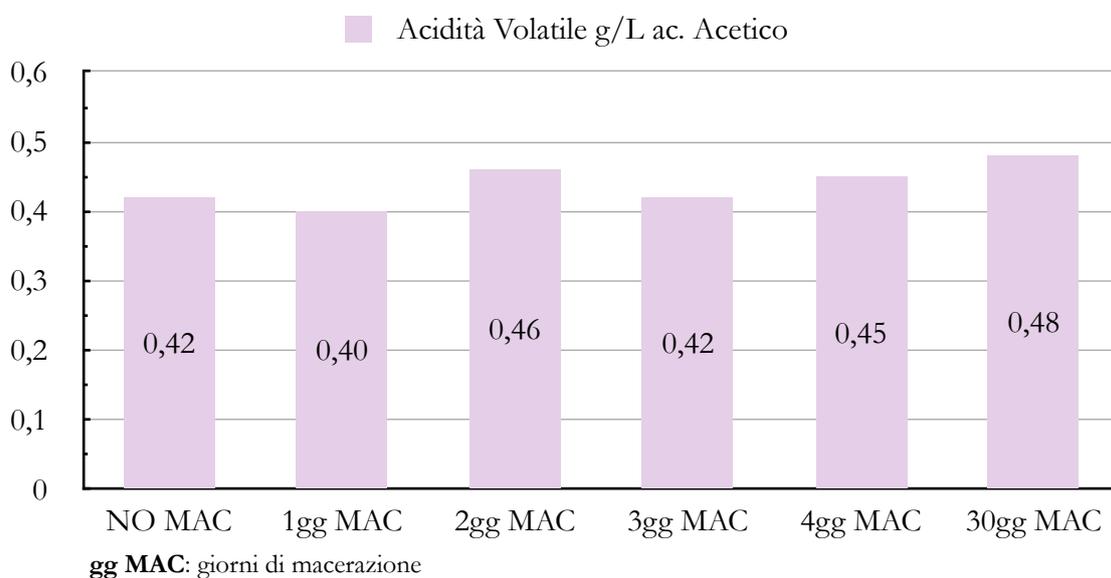
Il leggero aumento di pH è naturalmente da attribuire alla maggiore estrazione di potassio che avviene durante la macerazione, il quale salifica una parte dell'acido tartarico presente nel mezzo. L'incremento è tuttavia molto limitato

ACIDITÀ VOLATILE

L'acidità volatile di un vino è un parametro qualitativo tenuto costantemente sotto controllo. Essa è costituita dalle forme libere e salificate degli acidi volatili, tra cui i più importanti sono l'acido acetico ed altri acidi carbossilici omologhi.

In questo caso l'attenzione è stata focalizzata sulla fase pre-fermentativa, e quindi alla macerazione pellicolare, unico parametro variato all'interno della sperimentazione.

Osservando i risultati ottenuti e comparando le diverse tesi della sperimentazione, è possibile osservare delle differenze davvero irrilevanti tra i diversi campioni, con valori analoghi tra una tesi e l'altra e comunque largamente sotto il limite legale (Tab. 22).



Tab. 22 - Acidità volatile al variare dei giorni di macerazione

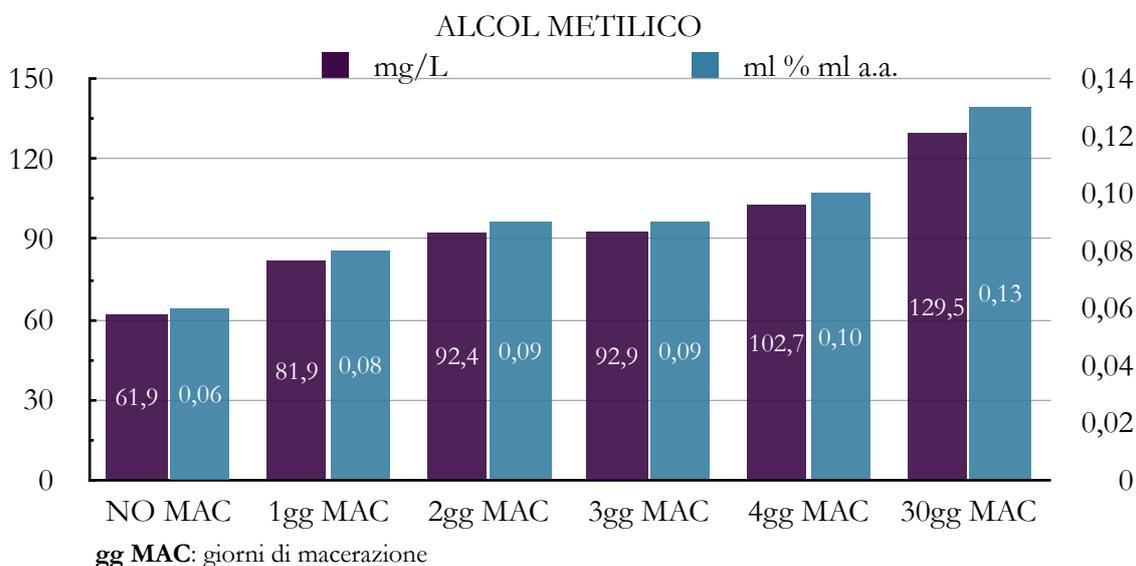
Questo fatto testimonia come una macerazione pellicolare condotta in maniera adeguata (leggera solfitazione e raffreddamento del pigiato), non porti ad alcuna alterazione

microbiologica del prodotto, ne a fermentazioni spontanee della flora indigena. Anche la tesi macerata con fermentazione alcolica per 30 giorni non presenta un aumento significativo in termini di acidità volatile, testimoniando che anche l'inizio della fermentazione alcolica è stato svolto dal lievito selezionato inoculato.

ALCOL METILICO

La presenza di alcol metilico (metanolo) nel vino è dovuta esclusivamente all'azione degli enzimi idrolitici (pectinmetilesterasi) sui gruppi metossilici delle pectine dell'uva. Il contenuto in metanolo è quindi direttamente collegato alla durata della macerazione del mosto con le parti solide, oltre che dalla composizione stessa dell'uva.

I risultati della sperimentazione evidenziano perfettamente questa tendenza. E' possibile osservare infatti come il contenuto in alcol metilico tenda ad aumentare linearmente, man mano che aumentano i giorni di macerazione, sia che si tratti di macerazione pellicolare pre-fermentativa che fermentativa (Tab. 23).



Tab. 23 - Contenuto in metanolo al variare dei giorni di macerazione

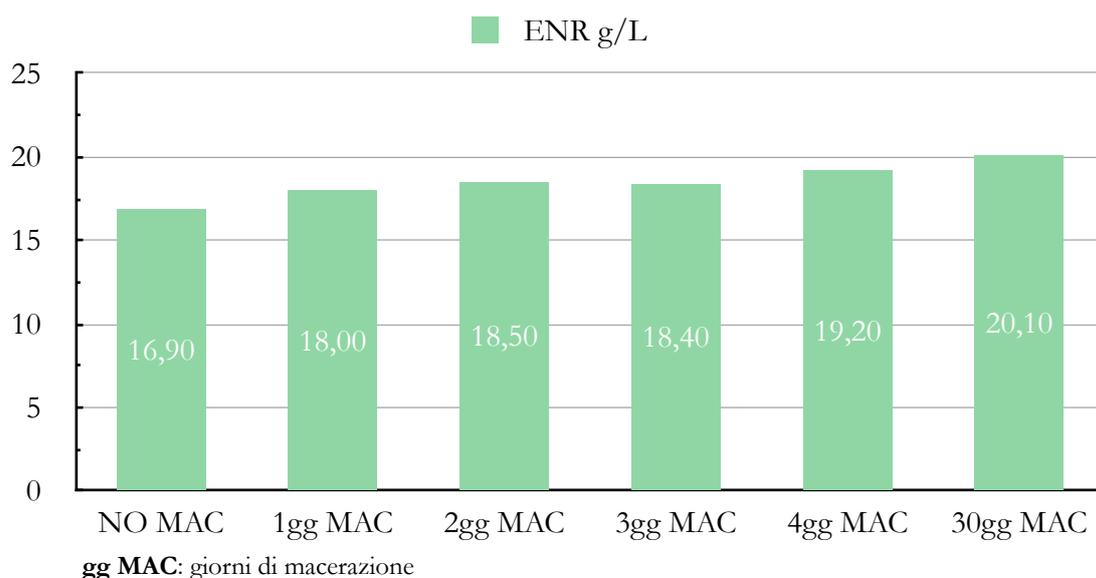
Dal testimone non macerato fino a quello macerato per 4 giorni è possibile notare un incremento del 70%, mentre vediamo più che raddoppiare il contenuto per quanto riguarda il campione macerato per 30 giorni. In ogni caso in tutti i campioni risultati dalla sperimentazione i tenori in metanolo sono ampiamente inferiori al limite massimo di legge

previsto per i vini bianchi che, per quanto riguarda il metanolo, risulta essere di 0,20 ml per ogni 100 ml di alcol complessivo.

ESTRATTO NON RIDUTTORE (ENR)

L'estratto non riduttore comprende tutte le sostanze organiche non volatili e le sostanze minerali del vino tra cui: gli acidi organici, i cationi e gli anioni, i polifenoli, e le diverse molecole organiche presenti sotto forma di colloidali. Questo è influenzato in larga misura dal tipo e dalla qualità dell'uva, nonché dalle tecniche adottate per la vinificazione (pigiatura, macerazione, pressatura ecc.).

Anche in questo caso il tempo di macerazione ha influito pesantemente sull'ENR (Tab. 24). Si osserva infatti un incremento lineare del parametro all'aumentare dei giorni di macerazione. L'aumento è notevole fin dal primo giorno di macerazione rispetto al testimone non trattato, con un aumento di ben 1,1 g/L. Nel campione macerato per 30 giorni, l'aumento è pari a ben 3,2 g/L. Questi incrementi sono da attribuire sicuramente ad una maggiore estrazione di polisaccaridi, polifenoli e minerali durante il contatto del mosto con le parti solide. Un aumento dell'ENR potrebbe avere un effetto positivo sulla percezione sensoriale del vino, nonché della sua stabilità a causa di una maggiore presenza di colloidali.

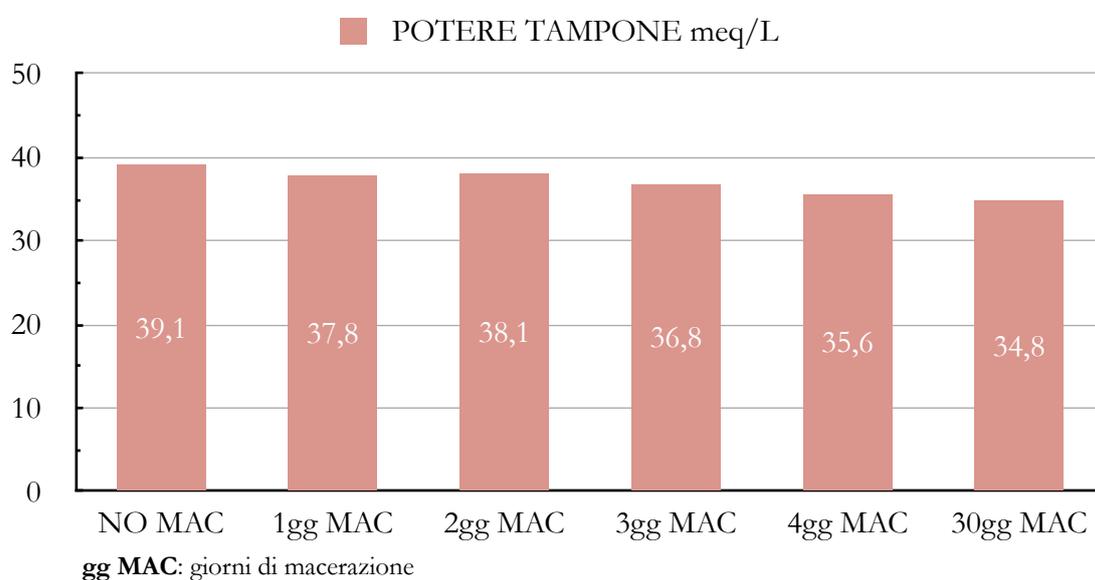


Tab. 24 - Estratto non riduttore al variare dei giorni di macerazione

POTERE TAMPONE

Il potere tampone (π) è conferito al vino dai suoi acidi organici parzialmente salificati che si oppongono alla variazione di pH. Questo fornisce al vino una maggiore persistenza gustativa della nota acida. Viene espresso in meq/L di base (o acido) forte necessario per aumentare (o diminuire) il pH di una unità.

Nel caso della sperimentazione in esame è possibile osservare, al contrario delle aspettative, una tendenza alla diminuzione del potere tampone all'aumentare dei giorni di macerazione (Tab. 25). È probabile che questo fenomeno sia dovuto al fatto che una parte maggiore di acido tartarico sia stata precipitata come bitartrato di potassio, con il progredire della macerazione (a seguito di una maggiore estrazione di potassio dalle bucce).



Tab. 25 - Potere tampone π al variare dei giorni di macerazione

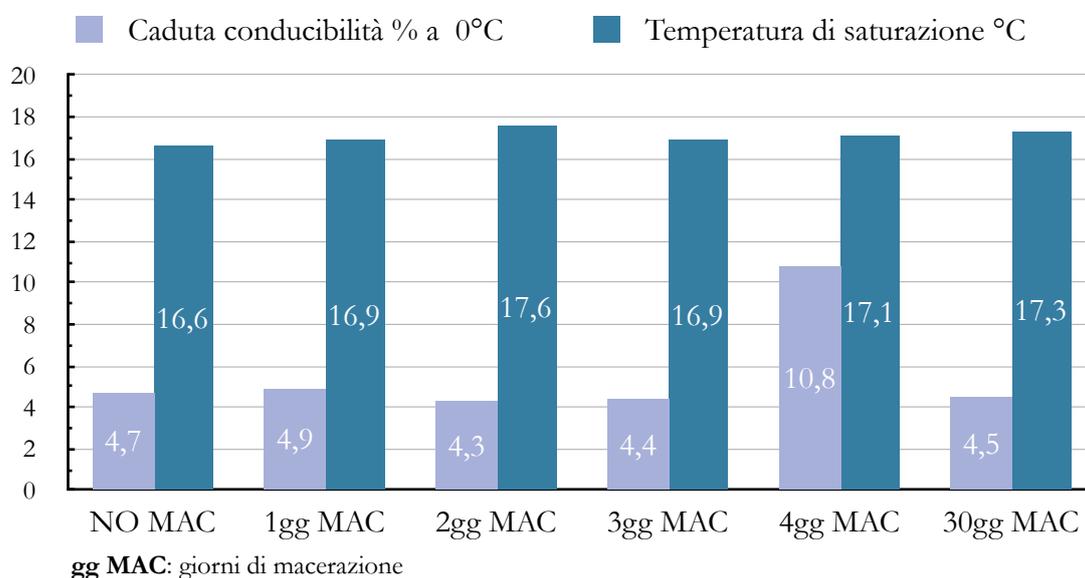
La precipitazione del bitartrato di potassio nel vino determina infatti sempre una notevole diminuzione del potere tampone, anche quando viene indotta da fenomeni esterni (freddo, nucleazione indotta dall'introduzione di bitartrato ecc.). Una tale diminuzione del potere tampone (appena 4,3 unità dal testimone alla tesi macerata per 30 giorni) non determina tuttavia un decremento nettamente percettibile della persistenza della nota acida.

STABILITÀ TARTARICA

Al pH del vino la maggior parte dell'acido tartarico si trova in forma dissociata, prevalentemente come ione bitartrato e in minima parte come ione tartrato. Questi vengono salificati dallo ione potassio (K^+), formando rispettivamente il bitartrato di potassio (KHT) o il tartrato neutro di potassio (K_2T), i quali danno problemi di insolubilità in soluzioni idroalcoliche come il vino. Le precipitazioni vengono in parte impedita dalla presenza nel mezzo di sostanze colloidali, le quali creano un ostacolo cinetico alla cristallizzazione, denominato comunemente "dominio di sovrasaturazione".

Dai risultati ottenuti dalla sperimentazione osserviamo come quasi tutti i campioni presentano un valore della caduta di conducibilità % a 0°C inferiore al 5% (fatta eccezione per la tesi macerata per 4 giorni), con dei valori mediamente costanti (Tab. 26). Questo rappresenta una condizione favorevole per i vini in esame. Gli stessi infatti non sono stati sottoposti ad alcuna pratica di stabilizzazione, bensì esclusivamente alla temperatura inferiore raggiunta dall'ambiente di cantina durante l'inverno (10°C).

Osservando i valori della temperatura di saturazione, è possibile osservare come questa tenda a rimanere praticamente costante, con un tendenziale leggero aumento nelle tesi con più giorni di macerazione.



Tab. 26 - Caduta di conducibilità % a 0°C e Temperatura di saturazione in °C al variare dei giorni di macerazione

Essendo questa definita come la temperatura al di sotto della quale, dal punto di vista termodinamico, è possibile avere precipitazione, possiamo dedurre che i campioni più macerati presentino una maggiore propensione alla cristallizzazione a temperature più

basse e quindi, potenzialmente potrebbero risultare meno stabili. Ciò potrebbe anche essere legato ai maggiori tenori in potassio, presenti nelle tesi macerate per più giorni.

In questo caso l'impedimento alla cristallizzazione al disotto della la T_{Sat} è solamente di tipo cinetico, dovuto alla presenza di colloidali protettori. Essendo la la T_{Sat} in aumento per i campioni più macerati, con una caduta di conducibilità % molto simile per tutti i campioni, è possibile ipotizzare che i campioni più macerati siano dotati di un corredo colloidale più importante, il quale impedisce la nucleazione spontanea e la cristallizzazione.

TERPENI E NORISOPRENOIDI IN FORMA LIBERA

Le sostanze aromatiche varietali (in forma libera) ricercate nei campioni risultanti dalla sperimentazione sono stati terpeni e norisoprenoidi. Questi sono aromi varietali provenienti dall'uva (primari) il cui contenuto dipende, oltre che dalla qualità della stessa (varietà, clima ecc.), dal tipo di vinificazione ed in particolare dalle modalità di estrazione del mosto dalle parti solide. Nella sperimentazione in esame le uve di partenza erano le medesime ed estremamente omogenee tra di loro.

Composto	Ri	Ri _(lit)	Ref.	IM
1 <i>cis</i> -linalolo ossido (furanico)	1.448	1.423	Jennings & Shibamoto, 1980	MS IR
2 <i>trans</i> -linalolo ossido (furanico)	1.476	1.451	Jennings & Shibamoto, 1980	MS IR
3 linalolo	1.557	1.533	Davies, 1990	MS IR S
4 α -terpineolo	1.701	1.685	Davies, 1990	MS IR S
5 nerolo	1.806	1.808	Davies, 1990	MS IR
6 β -damascenone	1.819	1.832	Ferreira et al., 2001	MS IR
7 geraniolo	1.856	1.842	Davies, 1990	MS IR
8 farnesolo	2.366	2.371	Choi, 2003	MS IR
9 3-idrossi- β -damascone	2.543	2.563	Aubert et al., 2003	MS IR

Ri: indice di ritenzione

Ri_(lit): indice di ritenzione da bibliografia

Ref.: riferimento bibliografico

IM: metodo di identificazione: S confronto dello spettro di massa e dell'indice di ritenzione con quelli di composti standard; IR confronto dell'indice di ritenzione con quello riportato in letteratura; MS confronto dello spettro di massa con quelli riportati nelle librerie in dotazione allo strumento (Wiley 6 e NIST 107)

Tab. 27 - Tabella qualitativa riguardante i composti aromatici identificati in via tentativa nelle sei tesi sperimentali

Gli unici parametri che sono stati modificati nella loro trasformazione sono stati i giorni di macerazione del pigiato.

I composti ricercati ed identificati in via tentativa sono stati nove, tra cui sette terpeni e due norisoprenoidi (Tab. 27). La macerazione ha influito notevolmente sia sul contenuto di terpeni che di norisoprenoidi. Nella tabella 28 è possibile osservare le analisi semi-quantitative dei vari composti ricercati con le variazioni dei tempi di macerazione delle sei tesi sperimentali.

Composto	Indice di Ritenzione	Concentrazione ($\mu\text{g/L}$)						
		No M	1gg MP	2gg MP	3gg MP	4gg MP	30gg MF	
1	<i>cis</i> -linalolo ossido (furanico)	1.448	4,9	7,7	6,7	36,1	9,2	1,5
2	<i>trans</i> -linalolo ossido (furanico)	1.476	17,1	19,7	22,1	67,9	27,9	1,3
3	linalolo	1.557	7,0	10,3	10,6	12,7	13,8	10,3
4	α -terpineolo	1.701	3,2	5,6	4,7	9,8	6,9	4,0
5	nerolo	1.806	4,4	6,3	7,7	9,6	12,6	7,0
6	β -damascenone	1.819	10,6	9,0	6,5	7,7	7,0	7,5
7	geraniolo	1.856	22,1	28,1	21,7	32,4	32,1	14,4
8	farnesolo	2.366	3,9	2,4	5,1	4,3	7,1	7,0
9	3-idrossi- β -damascone	2.543	22,9	20,3	29,8	22,8	22,7	7,5

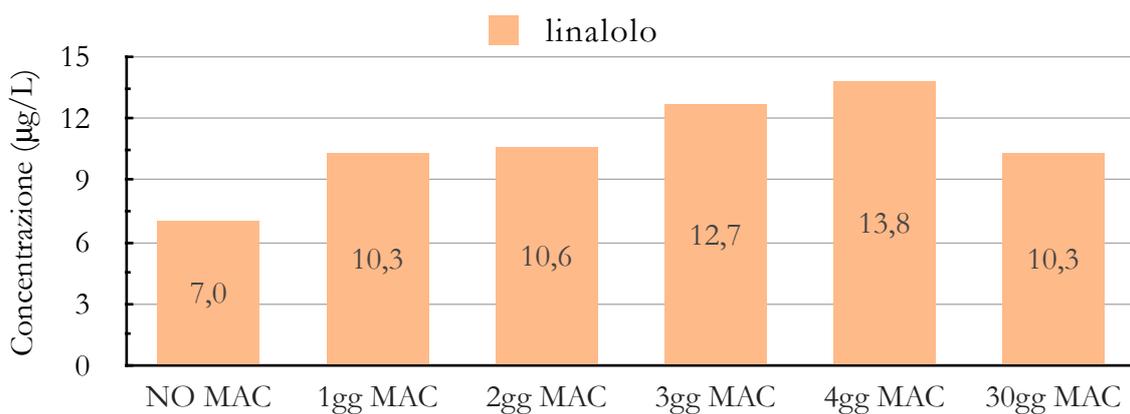
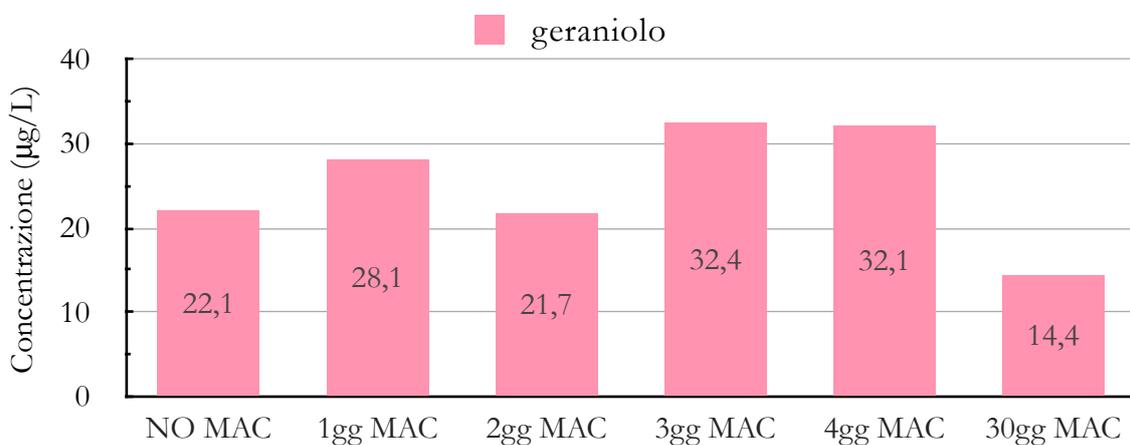
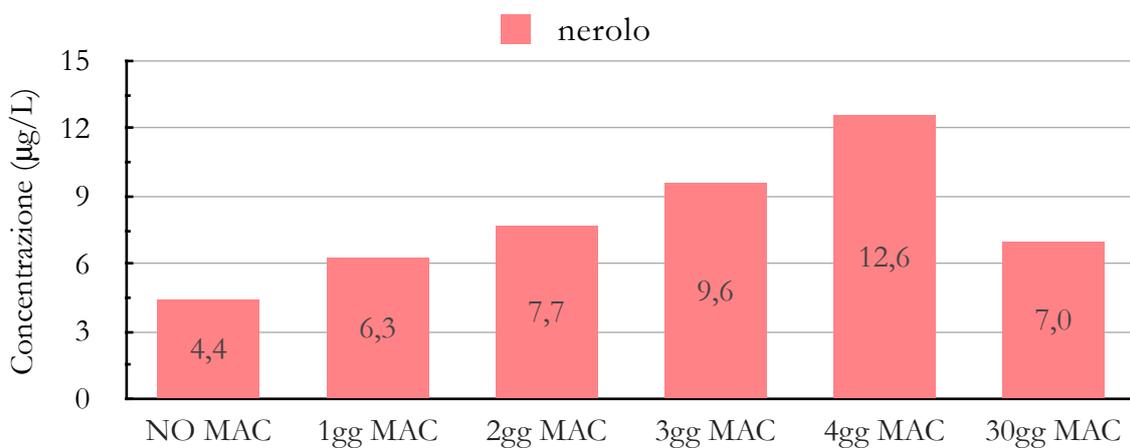
M: Macerazione

MP: Macerazione Prefermentativa

MF: Macerazione fermentativa

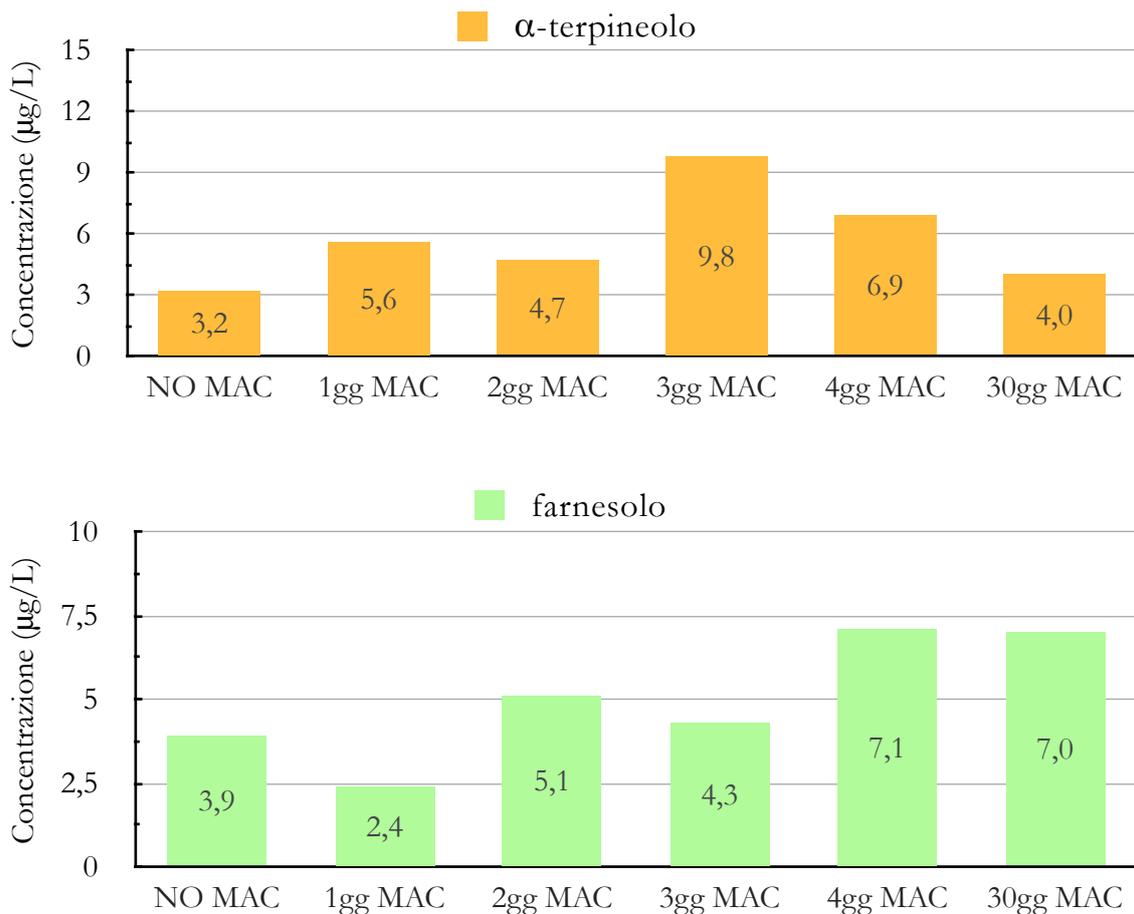
Tab. 28 - Tabella quantitativa riguardante i composti aromatici ricercati nelle sei tesi sperimentali

Seppure molti composti siano presenti in quantità che non raggiungono la soglia di percezione olfattiva (fatto normale per il periodo in cui sono state svolte le analisi: 8 mesi dopo la vendemmia), questi hanno subito delle significative variazioni del loro contenuto con la variazione dei giorni di macerazione. Trattandosi di specie libere e non glicosilate, il contenuto nei vini risultanti potrebbe essere attribuito sia ad una maggiore estrazione degli stessi durante il processo fermentativo, sia ad una maggiore o minore liberazione da parte degli enzimi glicosidasici durante la fase post-fermentativa. Questi composti possono infatti essere liberati nel tempo sia per via chimica (idrolisi acida) sia per via enzimatica, costituendo una vera e propria riserva aromatica nel tempo. Di seguito è possibile osservare i grafici che analizzano l'andamento di alcuni dei composti aromatici ricercati.



gg MAC: giorni di macerazione

Tab. 29 - Concentrazione (in µg/L) di nerolo, geraniolo e linalolo al variare dei giorni di macerazione

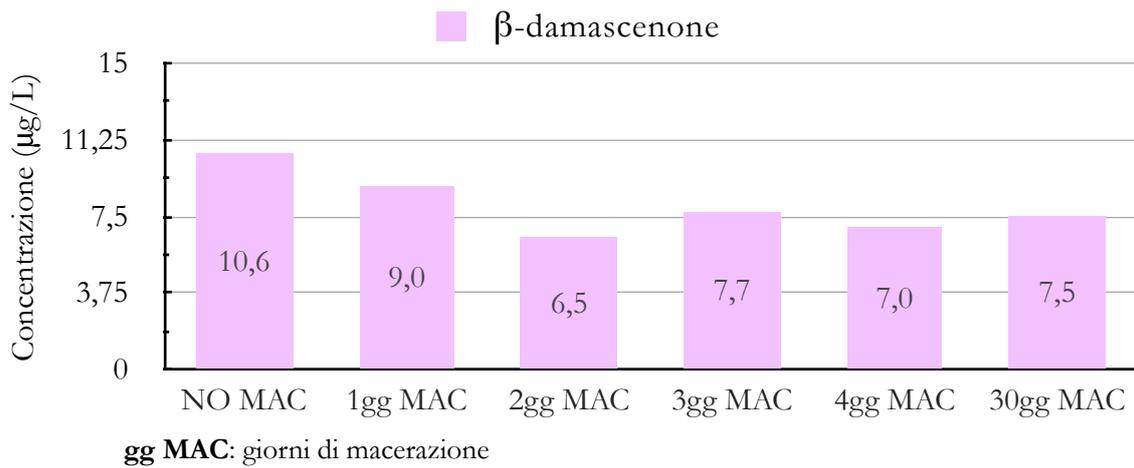


gg MAC: giorni di macerazione

Tab. 30 - Concentrazione (in $\mu\text{g/L}$) di α -terpineolo e farnesolo al variare dei giorni di macerazione

Dai grafici e dalle tabelle è possibile osservare una tendenza molto netta riguardo al contenuto dei terpeni liberi (Tab. 29, Tab. 30). La tendenza è quella di aumentare con il procedere dei giorni di macerazione, fatto che potrebbe far pensare sia ad una maggiore e migliore estrazione della componente aromatica, sia ad un eventuale miglioramento della liberazione dei terpeni dai loro precursori glicosilati.

La tendenza porta ad avere una lieve diminuzione di terpeni liberi nella tesi con macerazione fermentativa di 30 giorni, ritornando quasi al contenuto iniziale della tesi non macerata. Questo potrebbe far pensare ad un'ipotesi di riassorbimento dei terpeni, o dei loro precursori, sulle bucce a causa della lunga macerazione fermentativa, oppure ad una mancata liberazione a causa di una diminuzione dell'attività degli enzimi glicosidasi. Questi potrebbero essere stati inibiti a causa delle alte concentrazioni di tannini presenti nella tesi macerata per 30 giorni.



Tab. 30 - Concentrazione (in $\mu\text{g/L}$) di β -damascenone al variare dei giorni di macerazione

L'andamento dei norisoprenoidi sembra invece più stabile, con una leggera tendenza alla diminuzione del contenuto degli stessi dopo i primi giorni di macerazione (Tab. 30).

CONCLUSIONI

Lo scopo della sperimentazione è stato fin dall'inizio quello di evidenziare le differenze apportate al vino a seguito di diverse modalità di gestione della macerazione. Per fare ciò, è stato fondamentale rendere il substrato di partenza, e tutte le operazioni tecnologiche svolte, più omogenee possibili (tranne chiaramente la durata di macerazione).

Come base di partenza è stata scelta una varietà molto particolare, nota per la sua buona attitudine alla macerazione: La Ribolla Gialla.

Si è deciso di scegliere la Ribolla Gialla come uva da utilizzare per le sperimentazioni, non solo per le caratteristiche appena citate, ma in qualità di vitigno autoctono di fondamentale importanza per tutta la zona del Collio.

In bibliografia è ad oggi facilissimo reperire sperimentazioni attuate su numerosi vitigni, la maggior parte dei quali però diffusi su scala internazionale (Chardonnay, Sauvignon, Shiraz ecc.). Troppo poco è stato ancora fatto sui nostri vitigni autoctoni i quali meritano di essere studiati, capiti e continuamente migliorati. In un mercato sempre più incuriosito dalle peculiarità di ogni singolo territorio, saranno queste varietà minori autoctone a rappresentare il futuro di ogni singola zona viticola.

La sperimentazione ha fornito numerosissimi dati interessanti dal punto di vista pratico, evidenziando sostanziali differenze anche variando di un solo giorno la durata della macerazione. Partendo dalle stesse uve si sono ottenuti sei vini con caratteristiche diverse, i quali potrebbero subire, in caso di vinificazione in scala reale, destini commerciali diversi.

Seppur tutte le Ribolle Gialle ottenute dalla sperimentazione possano rappresentare in questo momento storico la tipicità del Collio, ognuna di esse possiede delle sfumature leggermente diverse, le quali possono raffigurare degli "stili" diversi da parte dei singoli produttori che le attuano.

Lo scopo della prova non è stato quello di determinare quanti giorni esatti di macerazione sono necessari (o meno) per fare il vino con le qualità migliori, bensì di capire le conseguenze a cui può portare, in termini tecnici e sperimentali, una variazione di questo parametro.

Sarà poi compito dell'enologo capire le qualità della propria uva (provenienza, maturità, sanità ecc.), ed attuare il processo tecnologico più adatto per raggiungere l'obiettivo prestabilito.

BIBLIOGRAFIA

- C. Aubert, C. Ambid, R. Baumes, Z. Günata, 2003. Investigation of bound aroma constituents of yellow-fleshed nectarines (*Prunus persica* L. cv. Springbright). Changes in bound aroma profile during maturation. *J. Agric - Food Chem.* 51:6280-6286.
- R. A. Arnold, A. C. Noble, 1979; Effect of Pomace Contact on the Flavor of Chardonnay Wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 30: 179-181
- E. C. Bathe-Smith, 1954. Flavonoid Compounds in Foods. *Food*, 23, p. 124
- F. Battistuta, E. D' Andrea, C. Da Porto, V. Flocea, 1998. - Determination of monoterpenols in wine using HRGC with on-column injection - *Acta Alimentaria*, Vol. 27 (2). pp. 161-166
- D. Bavčar, H. Baša Česnik, F. Čuš, T. Košmerl, 2011 - The influence of skin contact during alcoholic fermentation on the aroma composition of Ribolla Gialla and Malvasia Istriana *Vitis vinifera* (L.) grape wines - *International Journal of Food Science and Technology*
- R. Baumes, C. Bayonove, R. Cordonnier, P. Torres, A. Seguin, 1989. Incidence de la macération pelliculaire sur la composante aromatique des vins doux naturels de muscat. *Rev. Fr. Oenol.*, 116, 6-11
- G. Brozzoni - Ribolla Gialla di Oslavia, The Book. The invisible part of a wine - Iniziativa editoriale promossa dall'Associazione Produttori Ribolla di Oslavia, Edizioni Transmedia s.p.a. 2011
- M. Cargnel, G. Tedeschi - Collio, Consorzio per la Tutela della Denominazione di Origine dei Vini Collio. Il Libro - B&V Studio, B&V Editori, Gorizia 1993
- F. Cargnello a.a. 2008/2009. Effetti di preparati a base di carbossimetilcellulosa sulla stabilizzazione tartarica di vini bianchi - Tesi per il conseguimento della laurea triennale in viticoltura ed enologia - Relatore dott. F. Battistuta, Correlatore dott. P. Comuzzo - Università degli studi di Udine
- E. Celotti, 2014 - Macerazione delle uve bianche, una opportunità da gestire - Incontro tecnico AEI, Cantine Bolla, Verona, 10 febbraio 2014
- J. Chauvet, P. Brechot, 1982. *Sciences des Aliments*, 2, p. 495
- V. Cheynier, J. Rigaud, J. M. Souquet, J. M. Barillère, M. Moutounet, 1989. Effect of Pomace Contact and Hyperoxidation on the Phenolic Composition and Quality of Grenache and Chardonnay Wines. *American Journal of Enology and Viticulture* 40: 36-42

- H. S. Choi, 2003. Character impact odorants of citrus hallabong [(C. unshiu Marcov x C. sinensis Osbeck) x C. reticulata Blanco] cold-pressed peel oil. *J. Agric - Food Chem.* 51:2687-2692.
- R. Cordonnier, C. Bayonore, 1974. Mise en evidence dans la baie de raisin, varieté muscat d'Alexandrie, de monoterpenes lies revelables par une ou plusieurs enzymes du fruit. *CR Acad. Sci. Paris, D* 278, 3387-3390
- I. Cosmo, M. Polsinelli - Principali vitigni da vino coltivati in Italia; Volume 1; "Ribolla gialla" - Ministero dell'Agricoltura e delle Foreste, 1960
- J. J. Darias-Martin , O. Rodriguez, E. Diaz, R. M. Lamuela-Raventós, 2000. - Effect of skin contact on the antioxidant phenolics in white wine - *Food Chemistry*, Volume 71, Issue 4, Pages 483–487
- N. W. Davies, 1990; Review. Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and Carbowax 20M phases. *Journal of Chromatography*, 503:1-24
- D. Dubourdieu, C. Ollivier, J. N. Boidron, 1986. Incidence des opérations préfermentaires sur la composition chimique et les qualités des vins blancs secs. *Conn. Vigne Vin* 20, 53-76
- M. Dziadas, H. H. Jelen, 2009 - Analysis of terpenes in white wines using SPE–SPME–GC/MS approach, 2010 - *Analytica Chimica Acta* 677 (2010) 43-49
- C. Fabbro - " Vigneto Friuli": La "Ribolla Gialla", vitigno di frontiera - Gorizia, 31 maggio 2002
- P. Ferraretto, P. Rolle, E. Celotti, 2011 - Applicazione degli ultrasuoni come tecnica innovativa per ottimizzare l'estrazione dei composti fenolici e favorire la lisi del lievito. - Lavoro presentato alla 7^a edizione di Enoforum, Arezzo, 3-5 maggio 2011
- R. Ferrarini, G. Zanella, E. M. Casarotti, E. Nicolis, 2005 - Prime esperienze di produzione di vini bianchi mediante tecnica di macerazione pellicolare lunga - Dipartimento di Scienze, Tecnologie e Mercati della Vite e del Vino Università degli studi di Verona
- V. Ferreira, M. Aznar, R. Lopez, J. Cacho, 2001. Quantitative gas chromatography-olfactometry carried out at different dilutions of an extract. Key differences in the odor profiles of four high-quality Spanish aged red wines. *J. Agric - Food Chem.* 49:4818-4824
- M. Feuillat, 1974. Contribution a l'étude des composés azotés du mout de raisin et du vin. Tesi di dottorato, Université de Dijon

- J. Figelj a.s. 2012/2013. Ribolla Gialla di Oslavia: un vino, il suo territorio, la sua gente - Tesi per il conseguimento del diploma di scuola superiore - Istituto d'istruzione superiore "P. D'Aquileia" con ordinamento speciale per la viticoltura e l'enologia, corso sperimentale "cerere" Viticoltura ed Enologia
- M. Flanzky, C. Poux, 1958. Les possibilités de la microvinification, application à l'étude de la macération. *Ann Technol Agric* 7: 377–401
- J. Gomez-Miguez, L. Gonzalez-Miret, D. Hernanz, A Fernandez, I. Vicario, F. J. Heredia, 2007 - Effects of prefermentative skin contact conditions on colour and phenolic content of white wines - *Journal of Food Engineering*, Volume 78, Issue 1, Pages 238–245
- H. Haushoffer, 1978. *Ann. Technol. Agric.*, 27, 1, p. 221
- W. Jennings, T. Shibamoto, 1980 - Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography - Academic Press, New York
- S. Lubbers, B. Leger, C. Charpentier, M. Feuillart, 1993. Effet colloïde-protecteur d'extraits de parois de levures sur la stabilité tartarique d'une solution hydro-alcolique modèle. *J. Int. Sci. Vigne et Vin*, 27 13-22
- A. Maujean, D. Vallee, L. Sausy, 1986. "Influence de la granulométrie des cristaux de tartre de contact et des traitements et collages sur la cinétique de cristallisation du bitartrate de potassium dans les vins blancs." *Rev. Fr. Oenol.* 104: 34-41
- M. Marangon, S. C. Van Sluyter, E. M. C. Robinson, R. A. Muhlack, H. E. Holt, P. A. Haynes, P. W. Godden, P. A. Smith, E. J. Waters, 2012 - Degradation of white wine haze proteins by Aspergillopepsin I and II during juice flash pasteurization. - *Food Chemistry*, 135 1157–1165
- G. Michelutti, O. Failla, A. Cicogna - Collio, Suoli e Vigneti. Clima e suolo all'origine della qualità del vino; Zonazione e manuale d'uso del territorio - ERSa 2007
- E. Muzic a.a. 2014/2015 - Caratterizzazione analitica delle componenti aromatiche volatili dei vini bianchi del Collio - Tesi per il conseguimento della laurea triennale in chimica - Relatore prof. P. Barbieri, Correlatori dott.ssa A. Tollo, dott.ssa S. Briguglio - Università degli studi di Trieste, Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche
- G. Nicolini, G. Versini, A. Dalla Serra, P. Barchetti, G. Menini, 1994. Esperienze di vinificazione per macerazione a freddo nella produzione del vino Prosecco. *L'Enotecnico*, anno XXX - Nuova serie - N. 7-8 luglio-agosto, Milano
- C. Olliver, 1987. Recherches sur la vinification des vins blancs secs. Diploma di studi e Ricerche, Université de Bordeaux II

- Organisation Internationale de la Vigne et du Vin, 2014 - Compendium of International Methods of Analysis - Methanol - Method Type II, OIV-MA-AS312-03A (Resolution Oeno 377/2009, Revised by OIV-OENO 480/2014)
- C. S. Ough, 1969. Substances Extracted during Skin Contact with White Musts. I. General Wine Composition and Quality Changes with Contact Time. *American Journal of Enology and Viticulture* January 20: 93-100
- C. S. Ough, H. W. Berg, 1971. Simulated Mechanical Harvest and Gondola Transport. 11. Effect of Temperature, Atmosphere, and Skin Contact on Chemical and Sensory Qualities of White Wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 22: 194-198
- M. Paetzold, L. Dulau, D. Dubourdieu, 1990. Fractionnement et caractérisation des glycoprotéines dans les mouts de raisins blancs. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*. 24: 13-28.
- R. A. Peinado, J. Moreno, J. E. Bueno, J. A. Moreno, J. C. Mauricio, 2004. - Comparative study of aromatic compounds in two young white wines subjected to pre-fermentative cryomaceration - *Food Chemistry*, Volume 84, Issue 4, Pages 585–590
- G. Poggi, T. Donadon - *Atlante ampelografico* - Consorzio Provinciale tra i produttori dell'Agricoltura, Sezione della Viticoltura, Arti grafiche di Pordenone, Udine 1939
- J. Ribéreau-Gayon, 1935. *Rev. Vitic.*, 82, p. 367
- J. Ribéreau-Gayon, E. Peynaud, P. Ribéreau-Gayon, 1976 - *Traité d'Oenologie, Sciences et Techniques du Vin*, Volume III, p. 363, Dunod, Paris
- J. Ribéreau-Gayon, E. Peynaud, P. Sudraud, P. Ribéreau-Gayon, 1982 - *Sciences et Technique du Vin*, Vol. 1, Analyse et contrôle du vin, 2^e ed., Dunod, Paris
- P. Ribéreau-Gayon, 1964. Les composés phénoliques du raisin et du vin. Institut national de la recherche agronomique, Paris
- P. Ribereau-Gayon, 1970. Le dosage des composés phénoliques totaux dans le vins rouges. *Chimie Anal.* 52: 627
- P. Ribereau-Gayon, J. N. Boidron, A. Terrier, 1975. Aroma of Muscat grape varieties. *J. Agric. Food Chem.*, 23 (6), pp 1042–1047
- P. Ribéreau-Gayon, D. Dubourdieu, B. Donéche, A. Lonvaud, 2004. *Trattato di enologia*, vol.1 . Microbiologia del vino e Vinificazioni. Edagricole, Bologna.
- P. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean, D. Dubourdieu, 2004. *Trattato di enologia*, vol. 2. Chimica del vino: Stabilizzazione trattamenti. Edagricole, Bologna.

- L. G. Saywell, 1934. Clarification of Wine. *Ind. Eng. Chem.*, 26 (9), pp 981–982
- V. L. Singleton, H. A. Sieberhagen, P. De Wet, C. J. Van Wyk, 1975. Composition and Sensory Qualities of Wines Prepared from White Grapes by Fermentation with and without Grape Solids. *American Journal of Enology and Viticulture*, 26: 62-69
- L. Usseglio-Tomasset, 1987. Il quadro aromatico delle uve e dei vini aromatici. in: A. Scienza & G. Versini, (Eds); *Le sostanze aromatiche dell'uva e del vino. Atti del simposio internazionale di San Michele all'Adige (Trento), Italia*, pp. 113-131
- K. Weinges, M. V. Piretti, 1972. Sull'imbrunimento dei vini bianchi. Nota I. Influenza dei polifenoli. *Annali Chimica* 62: 45–46
- G. Wurdig, T. Müller, G. Friedrich, *Bull. OIV* 613 p. 220

SITI INTERNET CONSULTATI:

<http://catalogoviti.politicheagricole.it>

Dati climatici reperiti sul sito <http://www.osmer.fvg.it> - OSMER-ARPA FVG

www.wikipedia.it

www.gravner.it



RINGRAZIAMENTI

Giunto alla conclusione di questo lavoro di tesi, e del mio percorso di studi, vorrei ringraziare tutti coloro che hanno collaborato alla realizzazione di questo elaborato.

Al mio relatore, il prof. Roberto Zironi, che mi ha dato la possibilità di svolgere questo lavoro sperimentale, incoraggiandomi e facendomi conoscere il dott. Piergiorgio Comuzzo.

Un sentito ringraziamento al mio Correlatore, il Prof. Piergiorgio Comuzzo, che mi ha continuamente seguito in tutte le fasi della sperimentazione e della parte analitica, fornendomi preziosi consigli ed idee, ed aiutandomi, con grande professionalità e passione, a cavarmela tra i laboratori e le strumentazioni dell'Università di Udine.

Ringrazio inoltre il dott. Claudio Fabbro, agronomo, enologo, giornalista, nonché da sempre grande amico della mia famiglia, il quale mi ha fornito prezioso materiale storico riguardante il vitigno Ribolla Gialla.

Vorrei ringraziare in maniera speciale anche tutta la mia famiglia.

A mamma Orieta, per avermi dato sostegno morale ed economico sia in tutto il mio percorso di studi, che per l'acquisto dei serbatoi di micro-vinificazione e delle successive analisi nel laboratorio esterno all'Università.

A mio papà Ivan che è riuscito a trasmettermi la passione di fare il nostro lavoro, non smettendola mai di crederci, e facendomi inseguire sempre i miei sogni.

A mio fratello Elija, che mi ha sempre dato una mano sia tra le botti che sul computer; con lui continuerò a rendere grande la nostra Azienda ed il lavoro della nostra famiglia.

Infine un sentito ringraziamento a tutti i miei amici, ed in particolare a Damjan Klanjšček ed a Matija Corsi, i quali mi sono sempre stati vicini come compagni inseparabili, dandomi una mano sia tra le vigne che in cantina. Non se la prendano per i "Capricci"! (cit.).