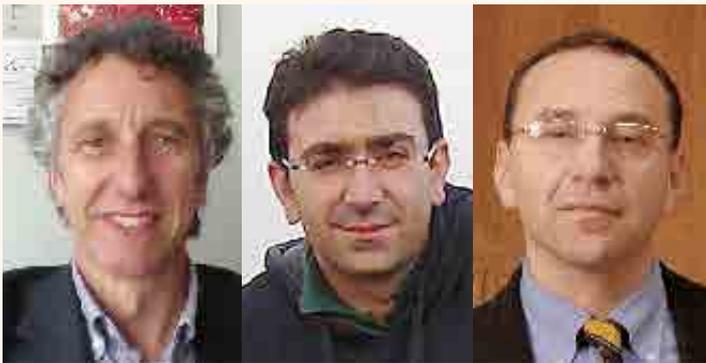




MODIFICAZIONE DEI COMPOSTI AROMATICI NELLE UVE CORVINA, CORVINONE E RONDINELLA DURANTE L'APPASSIMENTO IN FRUTTAIO



Di
Fabio Mencarelli
Andrea Bellincontro
 DIBAF, Università della Tuscia - Viterbo

Angela Cuzzola
Claudio D'Onofrio
 DISAA-a, Università di Pisa - Pisa

Daniele Accordini
 Cantina Valpolicella di Negrar - Negrar (VR)

(Da sinistra: Fabio Mencarelli, Andrea Bellincontro e Daniele Accordini)

INTRODUZIONE

■ Tra i vini derivanti dall'appassimento delle uve il più singolare è certamente l'Amarone della Valpolicella in quanto vino secco e non dolce come generalmente si è portati a pensare quando si parla di prodotti enologici derivanti da uva appassita. Esiste anche un altro vino nel panorama vinicolo italiano che viene prodotto con la medesima tecnica post-raccolta, lo Sfurzat o Sforzato della Valtellina che proviene da uva Nebbiolo, in zona chiamata Chiavennasca. Commercialmente, tra i due l'Amarone è sicuramente il più conosciuto e la sua produzione in bottiglie sta

umentando vertiginosamente negli ultimi anni, raggiungendo oggi circa i 12 milioni. Le uve impiegate per la produzione di Amaroni e della sua versione dolce, il Recioto, sono la varietà Corvina, la più importante dell'uvaggio per la produzione dei vini della Valpolicella, tanto che il nuovo Disciplinare Docg prevede un suo utilizzo in una percentuale variabile dal 40 all'80%, mentre per la Rondinella è prevista una percentuale compresa tra il 5% e il 30% e per il Corvinone, che nel nuovo Disciplinare Docg viene indicato espressamente come varietà autonoma dalla Corvina, un massimo del 50%. Facoltativa è l'aggiunta di altre varietà a bacca rossa ido-

nee alla coltivazione per la provincia di Verona, per un massimo complessivo del 15% e del 10% per ogni singola varietà. Fra queste ritroviamo la Molinara, la Croatina, la Barbera e il Sangiovese e varietà internazionali quali il Merlot, il Cabernet Sauvignon ed il Syrah. Novità dell'ultima modifica del disciplinare con l'approvazione della Docg avvenuta nel 2010, è stato l'inserimento anche del 10% di vitigni autoctoni della Valpolicella riscoperti e rimessi in luce per le loro speciali caratteristiche quali la Dindarella (o Pelara), l'Oseleta, Negrara trentina (o Terodola), Cabrusina, Forsellina (Accordini, 2013).

■ Numerosi articoli scientifici sono stati



pubblicati riguardanti le modificazioni che avvengono in queste varietà durante l'appassimento. Barbanti et al. (2008) hanno definito i parametri cinetici dell'appassimento delle varietà di uva usate per la produzione di Amarone e Recioto a differente temperatura e differente umidità relativa. Essi hanno evidenziato l'importanza del controllo accurato di questi parametri per evitare lo sviluppo della *Botrytis cinerea*, frequentemente presente nelle uve dei fruttai in Valpolicella (Tosi et al., 2005), e la maggior resistenza alla perdita di peso offerta dalle uve di Corvina rispetto a quelle di Corvinone e Rondinella. In particolare nella varietà Corvina, studi interessanti sono stati condotti al fine di valutare le modificazioni del metabolismo durante l'appassimento (Zamboni et al., 2008; Toffali et al., 2010; Zoccatelli et al., 2013). Uno dei lavori sicuramente più significativi è stato quello di Versari et al. (2001) sempre sulla varietà Corvina dove è stato osservato, durante l'appassimento, un aumento nel contenuto in resveratrolo, composto di notevole importanza nutraceutica. Per quanto riguarda l'aspetto aromatico, Versini nel 1999 ha descritto alcuni markers del vino Amarone come il terpineolo e altri monoterpeni come il p-cimene, l' α e il γ terpinene e l' α terpinolene, quest'ultimo identificato come il responsabile dell'aroma speziato, balsamico e resinoso; tra gli aromi di fermentazione è stato rilevato come dominante il feniletanolo che conferisce una nota aromatica di ciliegia e, tra quelli varietali, la benzaldeide con aroma di mandorla.

■ In questo lavoro sono state valutate le modificazioni del profilo dei composti aromatici volatili delle uve di Corvina, Corvinone e Rondinella alla raccolta e durante l'appassimento in ambiente chiuso-aperto (fruttaio), presso la Cantina Valpolicella di Negrar, a 10, 20, 30 e 50% di perdita di peso o calo peso (c.p.).

MATERIALI E METODI

■ Le uve delle varietà Corvina, Corvinone e Rondinella sono state raccolte e distribuite su plateau di plastica, dopo di che sono state impilate all'interno della cella di disidratazione della Cantina Valpolicella di Negrar. La

disidratazione è stata condotta secondo la tecnologia automatizzata descritta da Accordini (2013), che prevede l'impostazione automatica dei parametri ambientali in funzione dell'esigenza di perdita di peso. Tali impostazioni hanno permesso di raggiungere la fine dell'appassimento delle uve per la produzione dell'Amarone e del Recioto nei tempi indicati dal disciplinare. Nel caso della sperimentazione in oggetto, quando le uve avevano raggiunto il 10, 20, 30 e 50% di perdita di peso, sono state campionate per l'analisi dei composti aromatici. L'analisi del calo peso è stata condotta prendendo come riferimento 3 plateau per ogni varietà e per l'analisi degli zuccheri si è ricorsi all'uso del Winescan (Foss Ltd), selezionando le uve dai tre plateau e facendo un omogenato unico per avere il massimo di uniformità. L'analisi dei composti aromatici è stata effettuata secondo la metodologia proposta da Di Stefano et al. (1998) opportunamente modificata nel Laboratorio di Ricerche Viticole ed Enologiche del DISAA. I composti volatili sono stati estratti dall'omogenato prima descritto mediante la tecnica SPE (solid phase extraction) e gli agliconi dei composti glicosidati sono stati liberati usando enzimi glicosidasi, dopo di che sono stati identificati e quantificati mediante

gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa (Agilent 7890A - 5975C, Santa Clara, Ca, USA). I composti volatili sono stati identificati comparando gli spettri di massa ottenuti con quelli disponibili in database (NIST 08, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2008) in riferimento a indici di ritenzione riportati in letteratura. La caratterizzazione è stata ritenuta valida quando un composto è stato identificato con una probabilità superiore al 70% in almeno tre campioni indipendenti.

RISULTATI E DISCUSSIONE

■ In Fig.1 possiamo osservare l'andamento della temperatura e dell'umidità relativa (UR) durante l'appassimento delle uve. A tale riguardo, viene usato il termine appassimento perché la tecnologia adottata non prevede un controllo accurato dei due parametri più quello del flusso d'aria, mentre il termine disidratazione deve essere impiegato per sistemi in cui la perdita d'acqua viene favorita da un controllo accurato di questi parametri senza intervento di aria esterna (Mencarelli e Tonutti, 2013). A conferma dell'appropri-

Fig. 1 - Cambiamenti della temperatura e dell'umidità relativa interna al fruttaio e esterna durante l'appassimento

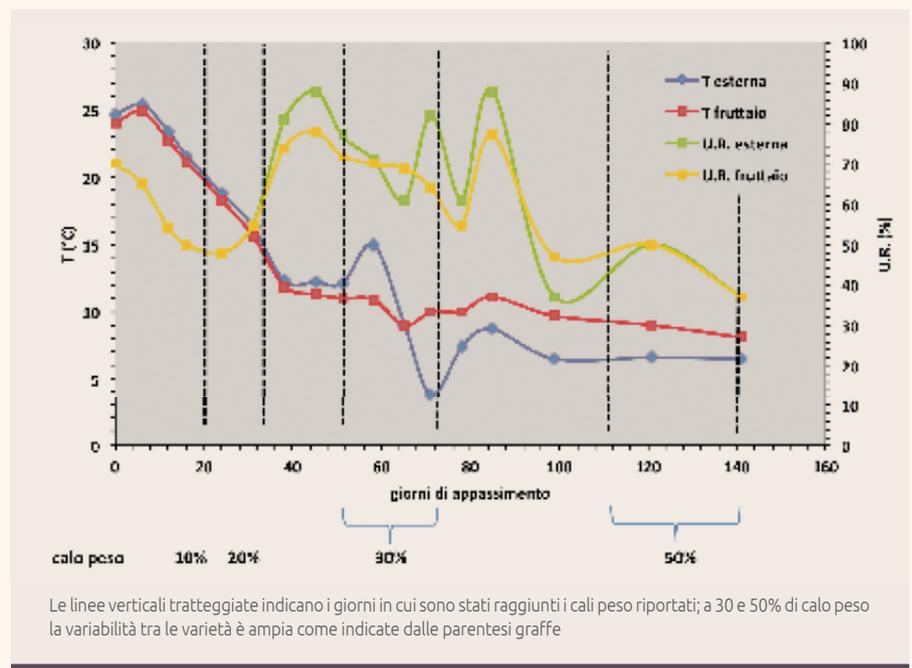




Fig. 2a - Andamento del calo peso durante l'appassimento delle uve delle tre varietà indicate

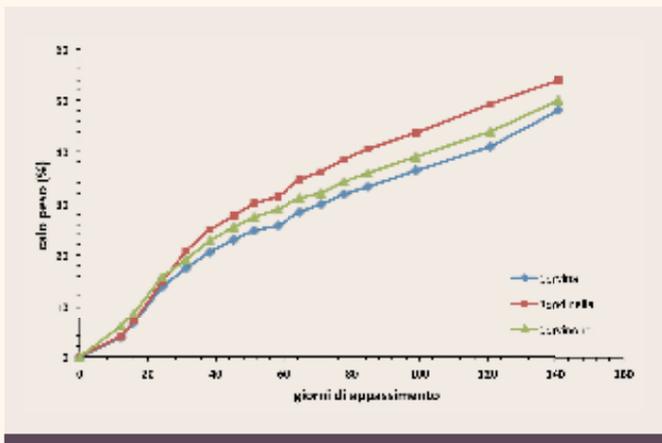
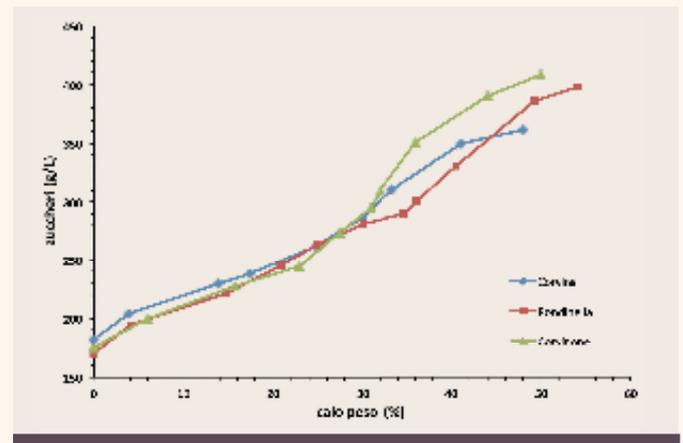


Fig. 2b - Aumento degli zuccheri nelle uve delle tre varietà in funzione del calo peso



tezza nell'uso del termine, la **Fig.1** mostra che l'oscillazione dei valori dell'umidità relativa all'interno del fruttajo sono simili a quelli dell'aria esterna, talvolta circa il 10% inferiori, ma sempre particolarmente elevati (sopra il 60% tra i 40 e gli 80 giorni di appassimento). La temperatura mostra una maggior stabilità nonostante le oscillazioni della temperatura esterna e, dal 35° giorno al termine dell'appassimento, rimane su valori ottimali per l'appassimento di qualità, vale a dire sotto i 10°C. Il periodo più preoccupante è quindi

quello in cui l'UR è superiore al 60% con temperature attorno ai 10°C; a tali condizioni la *Botrytis cinerea* può sviluppare ugualmente e ciò concorre a determinare una variazione aromatica significativa che può anche manifestarsi come positiva se il fungo non evade e quindi rimane in forma cosiddetta "Nobile" (Tosi et al., 2005). Tra le uve delle varietà analizzate quelle che hanno perso peso più rapidamente sono state quelle della varietà Rondinella mentre le uve con minor propensione a cedere acqua sono state quelle della Corvina

na come già risaputo (**Fig. 2a**). L'aumento degli zuccheri nelle bacche è stato correlato alla perdita di peso come effetto di concentrazione e, fino al 30% di perdita di peso, le varietà hanno mostrato un comportamento simile mentre, oltre questo valore, si è osservato un aumento più rapido nella varietà Corvinone (**Fig. 2b**). In particolare, fino al 30% l'aumento degli zuccheri è stato pari a 3,3 g/L/% c.p. per tutte e tre le varietà mentre oltre il 30%, si è osservato un aumento del 6,5, 4,0 e 5,5 g/L/% c.p., rispettivamente per le uve di Corvinone, Corvina e Rondinella.

■ Per quanto concerne i composti volatili, nelle uve in appassimento della varietà Corvina i benzenoidi sono il gruppo di composti in concentrazione significativamente maggiore seguiti dai C13-norisoprenoidi, terpeni e alcoli alifatici (**Fig 3a**). Dopo una iniziale diminuzione al 10% di c.p. le quantità di tutti i composti aumenta fino al 30% di c.p. come conseguenza sicuramente dell'effetto di concentrazione ma anche grazie ad un'attività di biosintesi. Infatti per una perdita di peso del 30%, l'aumento della concentrazione totale dei composti volatili aromatici avrebbe dovuto essere pari a circa 3900 ng/g (partendo da 3000 ng/g) mentre arriviamo quasi a 5000 ng/g; al contrario, all'ultimo campionamento al 50% c.p., si assiste ad una sensibile diminuzione di concentrazione di tutti i composti eccetto che per gli alcoli alifatici. Questo starebbe ad indicare che con il prosieguo della perdita di acqua ma anche dell'inviechiamento e soprattutto la morte cellulare, l'attività biosintetica scompare completamen-

Fig. 3a - Modificazione dei gruppi aromatici più importanti in funzione del calo peso delle uve di Corvina

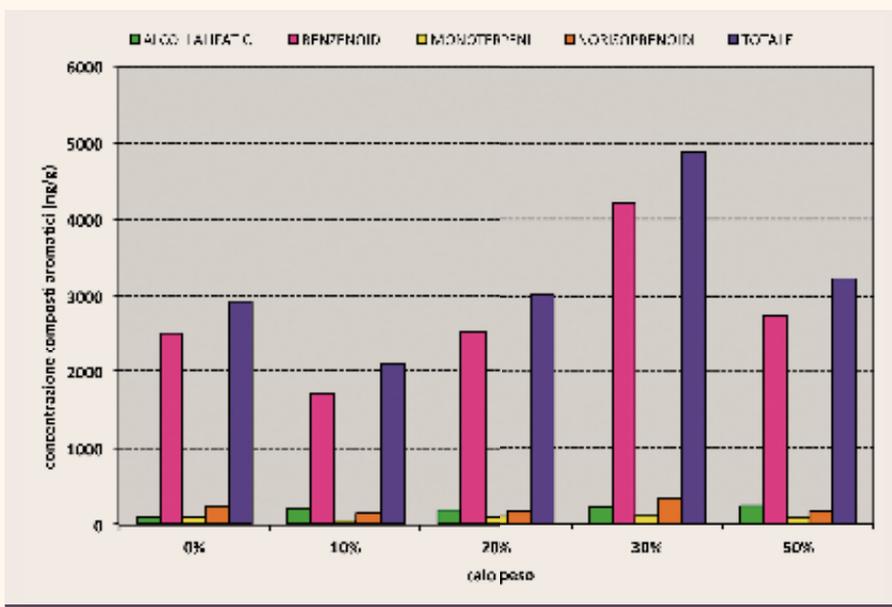




Fig. 3b - Modificazione dei gruppi aromatici più importanti in funzione del calo peso delle uve di Corvinone

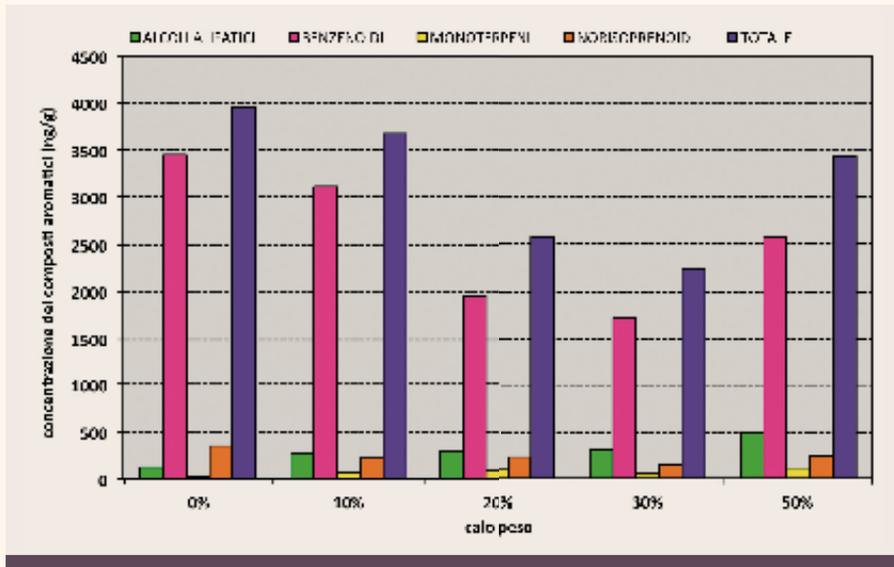
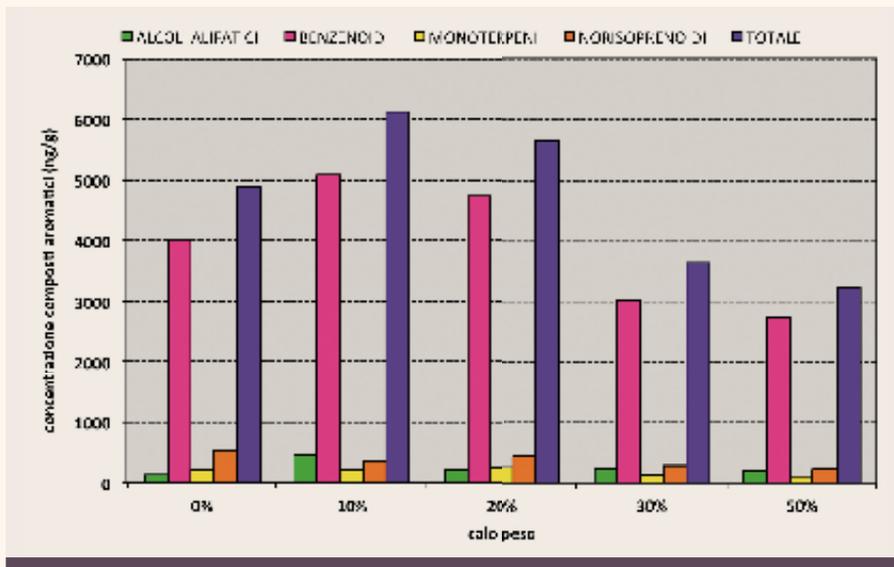


Fig. 3c - Modificazione dei gruppi aromatici più importanti in funzione del calo peso delle uve di Rondinella



te. Questo effetto biosintetico non sembra esser presente nelle uve Corvinone. Infatti la concentrazione dei composti volatili delle uve Corvinone diminuisce progressivamente nel tempo fino al 30% c.p. per poi aumentare di nuovo leggermente al 50% di c.p. (Fig. 3b). L'effetto biosintetico si ripresenta invece nelle uve di Rondinella (Fig. 3c); innanzitutto, dobbiamo evidenziare come i valori della

concentrazione dei composti aromatici siano più alti che nelle altre varietà e al 10% c.p. si nota un aumento che permane anche al 20% c.p.. Al 30% c.p., si osserva una significativa diminuzione che rimane anche al 50% c.p.. In conclusione, le tre varietà hanno comportamenti differenti per quanto concerne l'evoluzione della frazione volatile che non può essere attribuita esclusivamente ad un

mero effetto di concentrazione legato alla perdita di acqua; questo tipo di riscontro è stato evidenziato da diversi autori (Santonico et al., 2010; Tiberi et al. 2011, Nogerol-Pato et al., 2013). La biosintesi dei composti aromatici nell'uva in maturazione, come anche nella disidratazione in pianta e fuori pianta, è stata ben descritta da D'Onofrio (2013). È noto che la produzione dei composti volatili non è altro che una risposta delle cellule vegetali a condizioni di stress di cui ad esempio i monoterpeni sono tra i composti principali nella messaggistica tra piante e tra piante e insetti (Loreto e Schnitzler, 2010). Il fatto che le uve di Corvina aumentino la concentrazione di composti volatili lentamente nel tempo fino al 30% di calo peso, a differenza delle uve di Rondinella e Corvinone che hanno risposte più rapide a valori di calo peso inferiori, potrebbe indicare che essa è una varietà meno sensibile allo stress idrico post-raccolta e, d'altra parte, Giacosa et al. (2012) e Rolle et al. (2013) hanno riportato che l'acino della Corvina ha una durezza della buccia più elevata di molte altre varietà e inferiore, nelle varietà rosse, solo alla Malvasia di Casorzo e al Freisa. Tale caratteristica influenza significativamente l'entità della disidratazione e la scelta dei parametri ambientali da utilizzare. Se osserviamo invece il comportamento delle tre uve considerando tre gruppi di composti chimici a carattere aromatico vale a dire gli acidi, gli esteri e gli alcoli alifatici, possiamo notare (Fig. 4a) come nelle uve Corvina vi sia un aumento più o meno progressivo, significativo degli alcoli alifatici fino al 20% di calo peso e, meno evidente, per gli acidi e gli esteri (soprattutto di acidi grassi). Per le uve di Corvinone (Fig. 4b), l'appassimento determina una diminuzione significativa per gli acidi già al 10% di calo peso e, al contrario, un aumento consistente degli alcoli alifatici mentre gli esteri mostrano un picco al 20% di calo peso. Infine per le uve di Rondinella (Fig. 4c), si osservano due picchi, uno al 10% di calo peso per gli alcoli alifatici e l'altro al 20% per gli acidi e, meno marcato, per gli esteri. Potremmo concludere che la complessità aromatica delle uve, intesa come maggior concentrazione delle diverse classi, durante l'appassimento viene raggiunta al 30% di calo peso per la Corvina, al 20% per il Corvinone e tra il 10 e il 20% per la Rondinella. Questa è un'indicazione importante al fine



Fig. 4a - Modificazione dei principali gruppi di composti aromatici nelle uve di Corvina durante l'appassimento

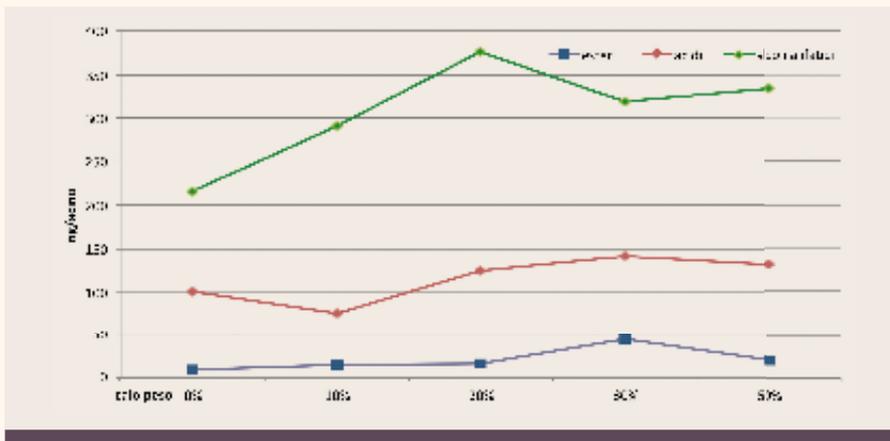


Fig. 4b - Modificazione dei principali gruppi di composti aromatici nelle uve di Corvinone durante l'appassimento

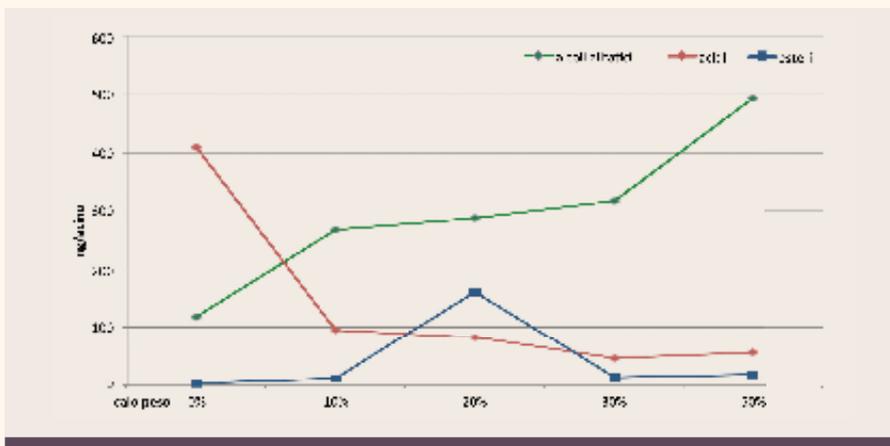
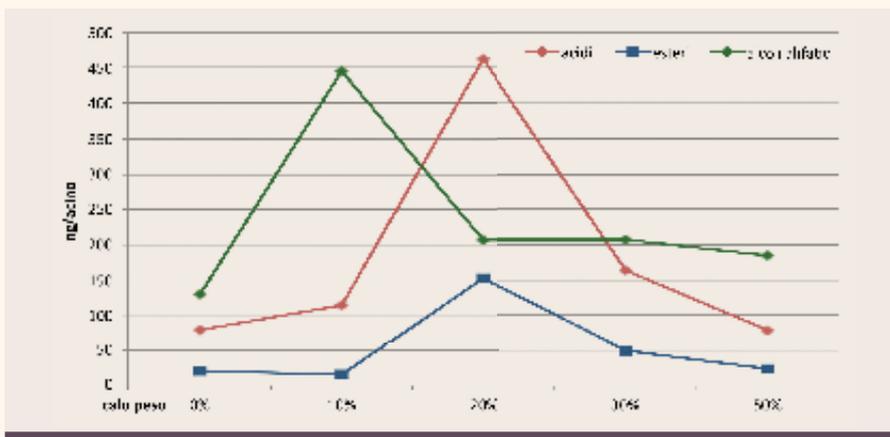


Fig. 4c - Modificazione dei principali gruppi di composti aromatici nelle uve di Rondinella durante l'appassimento



della scelta della tipologia di vino che si vuole ottenere e le caratteristiche aromatiche che si vogliono conferire al vino finale.

■ Tra i composti volatili individuati nelle uve di Corvina alcuni che subiscono significative variazioni di concentrazione durante l'appassimento, potrebbero essere considerati come marcatori. In particolare, è stato osservato un aumento progressivo fino a circa il 30% di c.p. (quindi per il vino Amarone) nella classe dei benzenoidi per l'alcol 2,3,4-trimetossibenzilico (nuance aromatica di fiori appassiti), il 6-metossi-3-metilbenzofurano (fruttato) mentre l'alcol benzilico e l'1-feniletanolo mostrano un lieve picco al 20% di calo peso (**Fig. 5a**). Tra i fenoli volatili, il 2-metossi-4-vinilfenolo (fieno, grano saraceno) e il 4-vinilguaiacolo (garofano, pepato) hanno un picco significativo di concentrazione al 30% di calo peso (**Fig. 5b**). Un consistente aumento, fino al 20% in calo peso, è stato osservato per il 3-metil-2-butenolo (fruttato) e la benzaldeide (mandorla) (**Fig. 5c**) così come per l'eugenolo (chiodi di garofano) (**Fig. 5d**) e da zingerone e acetosiringone, riportati come derivati della vanillina (note di fumo e zenzero, in generale balsamico) (**Fig. 5e**). Un composto che subisce un aumento di concentrazione di circa 8 volte (da 100 ng/acinu a 800) nel passaggio dal 20 al 30% di calo peso è il cumarano (tè verde), la cui quantità diminuisce poi significativamente al 50% di calo peso (100 ng/acinu) (dato non riportato). Lo stesso composto nelle uve di Rondinella e Corvinone invece diminuisce di concentrazione progressivamente e significativamente con la disidratazione.

■ Anche se non riportati graficamente, nelle uve in appassimento di Rondinella, i marcatori specifici, identificati solo al 10% di c.p., sono il 3-metil-2-butenolo, l'1-octadecanolo, l'1-feniletanolo, l'alcol 2,3,4 metossibenzilico, il 4-vinilguaiacolo e il 2-metossi-4-vinilfenolo. Al contrario, per il Corvinone è stato osservato un progressivo aumento in concentrazione fino al 50% c.p. del 3-metil-2-butenolo in così come dell'alcol isoamilico e dell'alcol benzilico; altri due marcatori aromatici fino al 20% di calo peso possono essere considerati l'acetosiringone e lo zingerone. Sempre nelle uve di Corvinone, tra i terpenoli, la quantità di geraniolo aumenta quasi progressivamente fino al 50% di c.p. e stesso comportamento ha l'acido geranico, conferendo note floreali



Fig. 5a - Modificazione di alcuni benzenoidi aromatici significativi nelle uve di Corvina durante l'appassimento

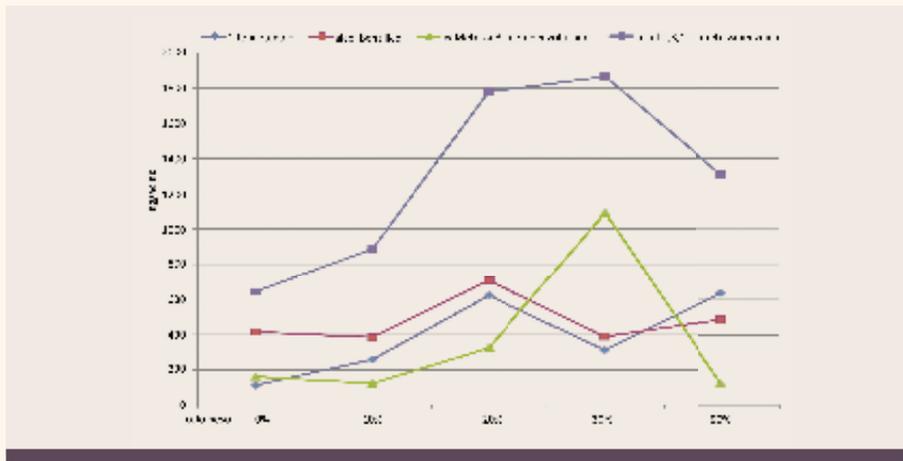
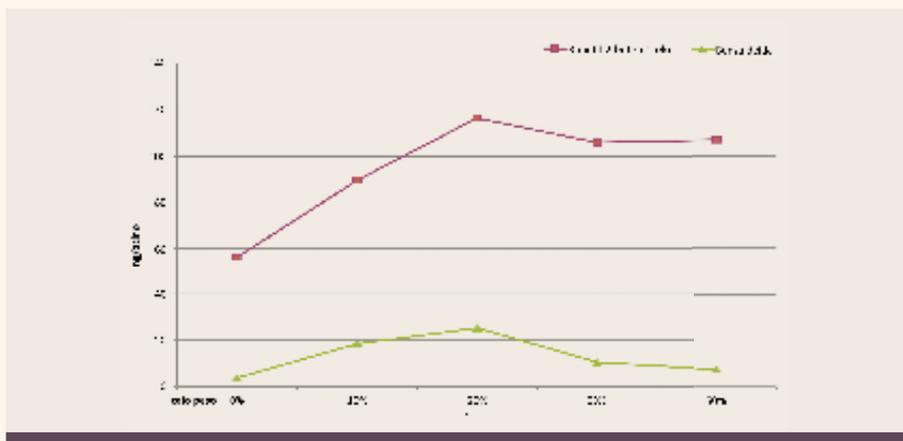


Fig. 5b - Modificazione di alcuni fenoli aromatici significativi nelle uve di Corvina durante l'appassimento



Fig. 5c - Modificazione dell'alcol alifatico più significativo e della benzaldeide nelle uve di Corvina durante l'appassimento



mentre tra i C13-norisoprenoidi un aumento consistente di concentrazione al 50% è stato osservato per il 3-oxo- α -ionolo. In **Tab. 1** riportiamo questi marcatori in funzione della perdita di peso.

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

■ L'appassimento è la tecnica post-raccolta delle uve che ha consentito la differenziazione dell'Amarone all'interno del panorama dei vini rossi secchi, facendone apprezzare la qualità strutturale e aromatica decisamente particolare. La gestione di questa fase risulta, quindi, strategica e decisiva per l'ottenimento di una caratterizzazione aromatica delle uve durante la disidratazione che, tal quale o modificata durante la vinificazione, conferisce al vino Amarone ciò che dall'enologo è desiderato. Il differente comportamento aromatico delle uve di Corvina, Corvinone e Rondinella durante l'appassimento in fruttajo consente all'enologo di stabilire le percentuali di uve delle tre varietà da utilizzare sempre nel rispetto del Disciplinare, ma soprattutto permette di definire il livello di disidratazione da raggiungere per ottenere degli aromi specifici varietali così da indirizzare le uve anche verso altre tipologie di vino. ■

BIBLIOGRAFIA

- Accordini D. 2013. Amarone. In Sweet, Reinforced and Fortified Wines, Eds. Mencarelli F. e Tonutti P., Wiley and Sons Ltd, 189-204.
- Barbanti, D., B. Mora, R. Ferrarini, G.B. Tornielli, Cipriani M. 2008. Effect of various thermo-hygrometric conditions on the withering kinetics of grapes used for the production of "Amarone" and "Recioto" wines. *J. Food Eng.* 85:350-358.
- D'Onofrio C. 2013. Changes in Volatiles Compounds. In Sweet, Reinforced and Fortified Wines, Eds. Mencarelli F. e Tonutti P., Wiley and Sons Ltd, 91-104.
- Di Stefano R., Bottero S., Pigella R., Borsa D., Bezzo G., Corino L., 1998. Precursori d'aroma glicosilati presenti nelle uve di alcune cultivar a frutto colorato. *L'Enotecnico*, 34(3):63-74.
- Giacosa, S., Torchio, F., Rio Segade, S., Caudana, A., Gerbi, V., Rolle, L. 2012. Varietal relationship between skin break force and off-vine withering process for wingrapes. *Drying Technology* 30:726-732.
- Loreto, F., Schnitzler, J. P. 2010. Abiotic stresses and induced BVOCs. *Trends in Plant Sci.* 15(3): 154-166.
- Mencarelli, F., Tonutti P. 2013. Sweet, Reinforced and Fortified Wines, Eds. Mencarelli F. e Tonutti P., Wiley and Sons Ltd.
- Nogerol-Pato R., Gonzalez-Alvarez M., Gonzalez-Barreiro C., Cancho-Grande B., Simal-Gandara J. 2013. Evolution



Fig. 5a - Modificazione dell'eugenolo nelle uve di Corvina durante l'appassimento

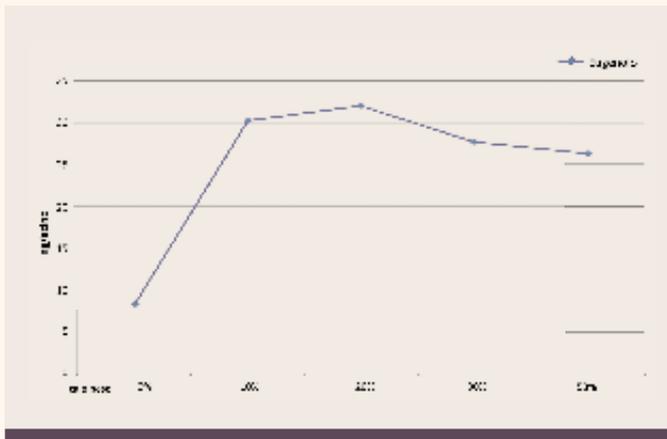
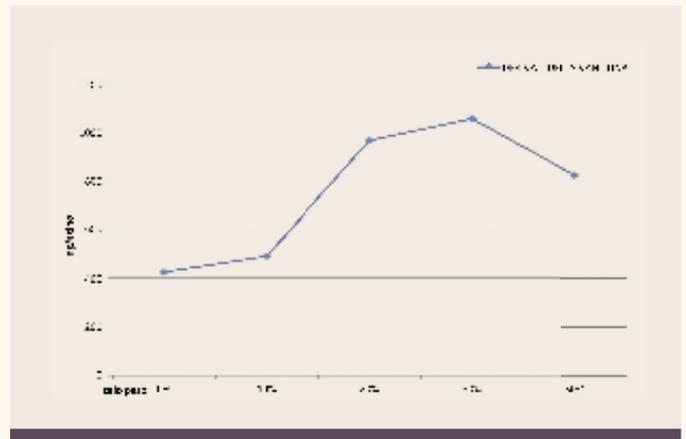


Fig. 5b - Modificazione dei derivati della vanillina (i valori sono la somma di zingerone e acetosiringone) nelle uve di Corvina durante l'appassimento



Tab. 1 - Composti volatili aromatici (nuance aromatica) che caratterizzano le uve di Corvina, Corvinone e Rondinella durante l'appassimento alle percentuali di calo peso indicate.

Composti aromatici	10%	20%	30%	50%
Alcol 2,3,4-trimetossibenzilico (fiori appassiti)	Rondinella		Corvina	
6-metossi-3-metilbenzofurano (fruttata)			Corvina	
2-metossi-4-vinilfenolo (fieno, grano saraceno)	Rondinella		Corvina	
4-vinilguaiacolo (speziata, medicinale)	Rondinella		Corvina	
3-metil-2-butenolo (prenolo) (fruttata)	Rondinella	Corvina	Corvina, Corvinone	Corvina, Corvinone
Benzaldeide (mandorla)		Corvina		
Eugenolo (chiodi di garofano)	Corvina	Corvina		
Zingerone (balsamica, speziata)		Corvina, Corvinone	Corvina	
Acetosiringone (balsamica, speziata)		Corvina Corvinone	Corvina	
Cumarano (tè verde)			Corvina	
1-octadecanolo (acido grasso)	Rondinella			
1-feniletanolo (rosa)	Rondinella			
Alcol isoamilico (fruttata)				Corvinone
Alcol benzilico (dolciastra)	Corvina			Corvinone
Geraniolo (floreale)			Corvinone	Corvinone
Acido geranico (floreale)			Corvinone	Corvinone
3-oxo- α -ionolo (tabacco)				Corvinone

of the aromatic profile in Garnacha Tintorera grapes during raisining and comparison with that of the naturally sweet wine obtained. Food Chemistry 139:1052-1061.

■ Rolle, L., Giacosa, S., Río Segade, S., Ferrarini, R., Torchio, F., Gerbi V. 2013. Influence of different thermohygrometric conditions on changes in instrumental texture properties and phenolic composition during postharvest withering of "Corvina" wine grapes (*Vitis vinifera* L.). Drying Technol. 31: 549-564.

■ Santonico M., Bellincontro A., De Santis D., Di Natale C., Mencarelli F. 2010. Electronic nose to study postharvest dehydration of wine grapes. Food Chem. 121: 789-796.

■ Tiberi D., Pietromarchi P., Centioni L., Favale S., Mencarelli F. 2011. Come conservare la componente aromatica delle uve in ambiente naturale controllato. L'Enologo, 11:87-92.

■ Toffali, K., Zamboni, A., Anesi, A., Stocchero, M., Pezzotti, M., Levi, M., Guzzo, F. 2010. Novel aspects of grape berry ripening and post-harvest withering revealed by untargeted LC-ESI-MS metabolomics analysis. Metabolomics 7: 424-436.

■ Tosi E., Malacrino P., Accordini D., Zapparoli G. 2005. Principali effetto della Botrytis cinerea sull'Amarone. L'Informatore Agrario 44:65-69.

■ Versari, A., Parpinello, G.P., Tornielli, G.B., Ferrarini, R., Giulivo, C. 2001. Stilbene compounds and stilbene synthase expression during ripening, wilting, and UV treatment in grape cv. Corvina. Journal of Agricultural and Food Chemistry 49, 5531-5536.

■ Versini, G., Schneider, R., Carlin, S., Depentori, D., Nicolini, G., Dalla Serra, A. 1999. Characterisation of some northern Italian Passiti-wines through aroma and stable isotope analyses. In Proceedings of the 12th international symposium of enology, Montreal, Lamperle E. ed. (pp. 544-571).

■ Zamboni, A., L. Minoia, A. Ferrarini, G.B. Tornielli, E. Zago, M. Delledonne, Pezzotti M. 2008. Molecular analysis of post-harvest withering in grape by AFLP transcriptional profiling. J. Exp. Bot. 59:4145-4159.

■ Zoccatelli, G., Zenoni, S., Savoi, S., Dal Santo, S., Tononi, P., Zandonà, V., Dal Cin, A., Guantieri, V., Pezzotti, M., Tornielli, G.B. 2013. Skin pectin metabolism during the post-harvest dehydration of berries from three distinct grapevine cultivars. Austral. J. Grape and Wine Res. 19:171-179.